T.C. YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

X-IŞINI VE DÜŞÜK ENERJİLİ GAMA IŞINLARI ZIRHLAMA ÖZELLİĞİNE SAHİP ENERJİ DEPOLAYICI POLİMER TEMELLİ NANO KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ

Emre BEYAZAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Fizik Programı

Danışman Prof. Dr. Zeynep GÜVEN ÖZDEMİR

Haziran, 2022

T.C. YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

X-IŞINI VE DÜŞÜK ENERJİLİ GAMA IŞINLARI ZIRHLAMA ÖZELLİĞİNE SAHİP ENERJİ DEPOLAYICI POLİMER TEMELLİ NANO KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ

Emre BEYAZAY tarafından hazırlanan tez çalışması 29.06.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

> Prof. Dr. Zeynep GÜVEN ÖZDEMİR Yıldız Teknik Üniversitesi Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Zeynep GÜVEN ÖZDEMİR, Danışman Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Murat ODUNCUOĞLU, Üye Yıldız Teknik Üniversitesi Doç. Dr. Özden ASLAN ÇATALTEPE, Üye Gedik Üniversitesi Danışmanım Prof. Dr. Zeynep GÜVEN ÖZDEMİR sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "X ışını ve Düşük Enerjili Gama ışınları Zırhlama Özelliğine Sahip Enerji Depolayıcı Polimer Temelli Nano Kompozitlerin Üretimi" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

> Emre BEYAZAY İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FYL-2019-3769 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Aileme ve tüm sevdiklerime

Öncelikle yüksek lisans çalışmalarım boyunca görüş ve önerileri ile tezime yön veren, hocalık sıfatının çok ötesinde bir değer verdiğim çok kıymetli, sevgili ve saygı değer hocam Prof. Dr. Zeynep GÜVEN ÖZDEMİR'e

Birçok konuda kıymetli fikirlerine başvurduğum, hiçbir zaman samimiyetlerinden ve iyi niyetlerinden şüphe etmediğim, iş ahlakı ve duruşuyla her zaman örnek alacağım saygıdeğer hocam Doç. Dr. Mehmet KILIÇ'a ve gerektiğinde kendi dertlerini bir kenara bırakıp derdimi dert edinen kıymetli hocam Dr. Öğr. Üyesi Yaşar KARABUL'a

Tez çalışmalarımda sunduğu katkılardan dolayı Arş. Gör. Dr. Sibel EKEN KORKUT'a ve kimya teknisyeni Karabey EROĞLU'na

Yüksek lisans öğrenimimi BİDEB 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs programı, 1649B021904189 başvuru numarası ile destekleyen TÜBİTAK'a

Ve yine yüksek lisans tezimi FYL-2019-3769 proje kodu ile destekleyen YTÜ BAPK'a

Başta karşılaştığım her problemde değerli zamanını bana ayıran sevgili dostum Hasret KARA'ya olmaz üzere saymakla bitiremeyeceğim nice dostlarıma

Son olarak, Türkiye Cumhuriyeti Devleti'ne ve beni bu günlere getiren, ahlakımı ve karakterimi inşa etmemde bana yol gösteren, sarsılmaz güvenlerini ve desteklerini her daim hissettiğim değerli ebeveynlerim Gürbüz BEYAZAY'a ve Hatice BEYAZAY'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SİN	/IGE LİS	STESİ	viii
KIS	SALTM/	A LİSTESİ	х
ŞEI	KİL LİS	TESİ	xii
TA	BLO Lİ	STESİ	xv
ÖZ	ET		xvi
AB	STRAC	Г з	viii
1	GİRİŞ		1
1.1	Litera	atür Özeti	1
1.2	Tezin	ı Amacı	7
1.3	Hipot	tez	7
2	GENE	L BİLGİLER	8
2.1	Polin	nerler Hakkında Temel Bilgiler	8
2.2	İletke	en Polimerler	12
	2.2.1	Elektriksel Özellikler	14
2.3	Diele	ktrik Spektroskopi	17
	2.3.1	Elektriksel Polarizasyon ve Dielektrik Sabiti	17
	2.3.2	Kompleks Elektriksel Geçirgenlik Fonksiyonu	21
2.4	Meka	ınik Dayanım	22
2.5	Rady	asyonun Madde İle Etkileşim Mekanizmaları	25
	2.5.1	İyonize Radyasyondan Korunma Yolları	29
	2.5.2	Radyasyon Zırhlama Parametreleri	30
3	MATE	RYAL VE METOD	33
3.1	Mate	ryaller	33
	3.1.1	Materyal Karakterizasyonu İçin Kullanılan Cihazlar	33
	3.1.2	Polikarbazol Sentezi ve Karakterizasyonu	34
	3.1.3	Saf PVA Filmin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	36
	3.1.4	BaO Nano Parçacıkların Sentezi ve Karakterizasyonu	38
	3.1.5	PCz/BaO Nano Kompozitlerin Hazırlanışı ve Karakterizasyonu	42
	3.1.6	PVA/BaO Nano Kompozit Filmlerin Hazırlanışı ve Karakterizasyonu	44
3.2	Üreti Para	ilen Kompozitlerin Elektriksel Özelliklerinin, Mekanik Dayanım metrelerinin ve İyonize Radyasyonu Zayıflatma Performanslarının ninda Kullanılan Metotlar	17
	Tayn		47

	3.2.1	Örneklerin Dielektrik Özelliklerin Belirlenmesinde Kullanılan Deney Düzeneği ve Yöntem	7
	3.2.2	Örneklerin Mekanik Dayanım Parametrelerinin Belirlenmesinde Kullanılan Deney Düzeneği ve Yöntem	8
	3.2.3	Radyasyon Zırhlama Özelliklerinin Belirlenmesi 49	9
4	BULGU	JLAR 52	2
4.1	Nano	kompozitlerin Frekansa Bağlı Elektriksel Özellikleri 52	2
	4.1.1	PCz/BaO Nano Kompozitlerin Frekansa Bağlı Elektriksel Özellikleri	2
4.2	PVA/	BaO Nanokompozitlerin Dielektrik Özellikleri60	0
4.3	PCz/I	3aO Nanokompozitlerin Radyasyon Zırhlama Özellikleri	8
4.4	PVA/	BaO Nanokompozitlerin Mekanik Özellikleri 73	3
5	SONUC	Ç VE ÖNERİLER 7	7
5 5.1	SONU Komp	Ç VE ÖNERİLER 7 1 leks Elektriksel Özelliklerin Değerlendirilmesi	7 7
5 5.1	SONU(Komp 5.1.1	Ç VE ÖNERİLER 7 leks Elektriksel Özelliklerin Değerlendirilmesi	7 7 7
5 5.1	Komp 5.1.1 5.1.2	Ç VE ÖNERİLER 7 Ieks Elektriksel Özelliklerin Değerlendirilmesi	7 7 8
5 .1 5.2	SONUC Komp 5.1.1 5.1.2 PCz/H Özelli	Ç VE ÖNERİLER 7 Ieks Elektriksel Özelliklerin Değerlendirilmesi	7 7 8 9
5 .1 5.2 5.3	SONUG Komp 5.1.1 5.1.2 PCz/H Özelli PVA/T Değen	Ç VE ÖNERİLER7Ieks Elektriksel Özelliklerin Değerlendirilmesi	7 7 8 9
5 .1 5.2 5.3 6	SONUG Komp 5.1.1 5.1.2 PCz/H Özelli PVA/ Değen KAYNA	Ç VE ÖNERİLER7Ieks Elektriksel Özelliklerin Değerlendirilmesi	7 7 8 9 0

SİMGE LİSTESİ

ω	Açısal Frekans
σ_a	Akma Noktası Gerilimi
ε _a	Akma Noktası Gerinimi
σ_{AC}	Alternatif Akım İletkenliği
E_g	Bant Açıklığı Enerjisi
ε_0	Boş Uzayın Elektrik Geçirgenliği
σ	Çekme Gerilimi
ε	Çekme Gerinimi
μ	Doğrusal Azaltma Katsayısı
Ε	Elektrik Alan
μ_e	Elektrik Dipol Moment
α_e	Elektronik Kutuplanabilirlik
E_f	Foton Enerjisi
θ	Frekans
I ₀	Gelen Radyasyon Demeti
${\cal E}^*$	Kompleks Dielektrik Fonksiyon
ε'	Kompleks Dielektrik Fonksiyonun Gerçek Bileşeni
ε"	Kompleks Dielektrik Fonksiyonun Sanal Bileşeni
j	Kompleks Sayı
μ_m	Kütle Azaltma Katsayısı
σ_L	Lineer Bölge Gerilimi
ε_L	Lineer Bölge Gerinimi
κ	Ortamın Alınganlığı
А	Plaka Yüzey Alanı
d	Plakalar Arası Mesafe
h	Planck Sabiti
Ι	Radyasyon Demet Şiddeti
f _{max}	Relaksasyon Frekansı

- τ Relaksasyon Süresi
- E'_f Saçılan Foton Enerjisi
- ϑ' Saçılan Foton Frekansı
- C Sığa
- ρ Yoğunluk
- *E_Y* Young Modülü
- P Yük Taşıyıcıların Atlama (Hopping) Olasılığı

KISALTMA LİSTESİ

Al_2O_3	Alüminyum Oksit
BE	Bağlanma Enerjisi
BaO	Baryum Oksit
BaOTiO ₃	Baryum Titanat
LDPE	Düşük Yoğunluklu Polietilen
LUMO	En Düşük Dolu Olmayan Orbital
НОМО	En Yüksek Dolu Orbital
GO	Grafen Oksit
Ag	Gümüş
İP	İletken Polimer
Sn	Kalay
ZnO	Kalay Oksit
CZ	Karbazol
CNT	Karbon Nano Tüp
mSv	MiliSivert
MFP	Ortalama Serbest yol
PANI	Polianilin
PE	Polietilen
PEDOT	Polietilendioksitiyofen
PPP	Polifenilen
PPV	Polifenilenvinilen
PF	Polifloren
PIN	Poliindol
PCL	Polikaprolakton
PCz	Polikarbazol
PPy	Polipirol
PP	Polipropilen
PS	Polistiren

PTh	Politiyofen
PVA	Polivinilakol
PVDF	Polivinilidenflorid
PVC	Polivinilklorür
TiO ₂	Titanyum Oksit
HVL	Yarı Değer Kalınlığı
HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen

Şekil 2. 1	a) Cz monomerinden polimerleşme reaksiyonu ile PCz üretiminin
	temsili gösterimi b) Polimer kompozit oluşum mekanizması [54]. 9
Şekil 2. 2	a) Organik polimer zincirleri [56] b) İnorganik polimer
-	zincirleri [57]10
Şekil 2. 3	Yapısına göre kopolimer çeşitleri [58] 10
Şekil 2. 4	Polimer zincirlerinin fiziksel yapılarına göre sınıflandırılması [59].
3	
Şekil 2. 5	a) kristal, b) yarı-kristal ve c) amorf yapılı polimer zincilerinin
5	temsili gösterimleri [61]12
Sekil 2. 6	İletken polimer ve PCz üzerine yapılan çalışmaların 1975-2020
3	yılları arasındaki değişimi [64] 13
Sekil 2. 7	Farklı malzemelerin iletkenlik değerleri [65]
Şekil 2. 8	Materyallerin iletkenlik özelliklerine göre valans ve iletkenlik
3	bantları
Şekil 2. 9	Doplama işlemi ile polimer zincirinde oluşan elektron veya boşluk
5	transferi ile iletkenliğin artması [71]15
Şekil 2. 10	Konjuge polimerlerde bant oluşum şeması [72]
Şekil 2. 11	a) Kondansatörde polarizasyon b) dielektrik materyal içindeki
-	polarizasyon mekanizması [75] 18
Şekil 2. 12	Polarizasyon Çeşitleri ve Frekans ile Değişimi [76] 19
Şekil 2. 13	Polimerlerin gerilim-gerinim davranışları [81]
Şekil 2. 14	Polimer için tipik bir gerilme-gerinim eğrisi [82, 83] 24
Sekil 2. 15	İvonize ve ivonize olmayan radvasyon spektrumu [86]
Sekil 2. 16	Foton eneriilerine ve malzemenin atom numarasına göre
5	radvasvonun madde ile etkilesim cesitleri [87]
Sekil 2. 17	Fotoelektrik olayın temsili gösterimi [88]
, Sekil 2. 18	Compton olayının temsili gösterimi [89]
, Şekil 2. 19	Çift Oluşumu mekanizmasının temsili gösterimi [90]
Şekil 2. 20	ALARA (As Low As Reasonably Achievable) prensibinin
5	genel gösterimi
Şekil 2. 21	İyonize Radyasyonlar ve Zırhlayıcıları
Şekil 2. 22	Gelen radyasyonun şiddetinin malzeme için Beer-Lambert yasasına
	göre zayıflatılmasının temsili gösterimi
Şekil 3. 1	PCz sentezinin şematik gösterimi
Şekil 3. 2	Saf Polikarbazol FTIR Spektrumu
Şekil 3. 3	Saf Polikarbazol SEM görüntüsü
Şekil 3. 4	Saf PVA film hazırlanış şeması

Şekil	3.	5	Saf PVA'ya ait FTIR spektrumu	37
Şekil	3.	6	Saf PVA filmin SEM ile elde edilen a) yüzey ve b) enine kesit	
			görüntüleri	38
Şekil	3.	7	BaO nano parçacıkların hazırlanma işlemi	39
Şekil	3.	8	BaO nano parçacıklarının TEM görüntüsü	40
Şekil	3.	9	BaO tozunun XRD deseni	40
Şekil	3.	10	Baryum oksitin FTIR spektrumu.	41
Şekil	3.	11	PCz/BaO nano kompozit tabletlerin hazırlanma işlemi	43
Şekil	3.	12	Saf PCz ve PCz/BaO nano kompozitlerin FTIR spektrumları	43
Şekil	3.	13	PVA/BaO nano kompozit filmlerin hazırlanma süreci	44
Şekil	3.	14	Saf PVA ve PVA/BaO nano kompozit filmlerin FTIR spektrumları	45
Şekil	3.	15	Bazı PVA/BaO nano kompozit filmlerin SEM ile elde edilen yüze	у
			ve kesit alan görüntüleri	46
Şekil	3.	16	Frekansa bağlı elektriksel ölçümlerin gerçekleştirildiği ölçüm seti	i 48
Şekil	3.	17	a) Mekanik dayanım cihazı b) Mekanik dayanım cihazı kontrol	
			paneli	48
Şekil	3.	18	Mekanik dayanım için uygun numune geometrisi [105]	49
Şekil	3.	19	Radyasyon zırhlama deney düzeneği	50
Şekil	4.	1	Saf PCZ ile PCz/BaO nano kompozitlerinin $\varepsilon' - f$ grafikleri	53
Şekil	4.	2	Saf PCZ ile PCz/BaO nanokompozitlerinin $tan\delta - f$ grafikleri	55
Şekil	4.	3	Saf PCZ ile PCz/BaO nano kompozitlerinin kompleks elektriksel	
			geçirgenliğin sanal kısmının frekansa bağlı değişimleri	57
Şekil	4.	4	Saf PCZ ile PCz/BaO nano kompozitlerinin alternatif akım	
			iletkenliğinin frekansla değişimleri	58
Şekil	4.	5	Saf PVA ve PVA/BaO nano kompozitlerin kompleks elektriksel	
			geçirgenlik fonksiyonlarının ε' bileşenlerinin frekansla değişimler	ri
~ 1 11	-	_		61
Şekil	4.	6	Saf PVA ve PVA/BaO nano kompozitlerin kompleks elektriksel	
			geçirgenlik fonksiyonlarının ε'' bileşenlerinin frekansla degişimle	r1.
0.1.1		_		62
Şekii	4.	7	Saf PVA ve PVA/BaO nano kompozitierin kayip tanjantinin	<i>с</i> л
0-1-1	4	0	Irekansia degişimleri.	04
şekii	4.	ð	Sar PVA ve PVA/BaO nano kompozitierin ac netkeniiginin açısar	
Caluil	4	0	81 koV oporijili fotoplar jojn sof DCz vo DCz /BoO papo	00
şekli	4.	9	81 Kev ellerjili lololilar içili sal PCz ve PCz/BaO liallo	60
Sc1-11	л	10	Kompozitierini μ/ρ degeneri.	Uð
şekil	4.	10	oı kev enerjin ioloniar için sai PCZ ve PCZ/BaO nano kompozitlerin a)LIVI ve b) MED değerleri	60
Sol-11	л	11	256 koV operiili fotoplar icin cof PCz vo PCz /PcO popo	09
şekil	4.	11	kompozitlarin u (a. dağarlari	70
			kompozitierin μ/ρ degenerit	70

Şekil	4.	12	356 keV enerjili fotonlar için saf PCz ve nano kompozitlerin a)HV	L
			ve b) MFP değerleri	70
Şekil	4.	13	662 keV enerjili fotonlar için saf PCz ve PCz/BaO nano	
			kompozitlerin μ/ρ değerleri	71
Şekil	4.	14	662 keV enerjili fotonlar için saf PCz ve PCz/BaO nano	
			kompozitlerin a) HVL ve b) MFP değerleri	72
Şekil	4.	15	a)1173 ve b)1332 keV enerjili fotonlar için saf PCz ve PCz/BaO	
			nano kompozitlerin μ/ρ değerleri	72
Şekil	4.	16	a) 1773 ve b) 1332 keV enerjili fotonlar için saf PCz ve PCz/BaO	
-			nano kompozitlerin HVL değerleri	73
Sabil	1	17	a) 1772 vo b) 1222 koV oporiili fotoplar icin caf DCz vo DCz/BaO	
ŞEKII	4.	1/	a) 17/5 ve b) 1552 kev ellerjili lotolilar içili sar PCZ ve PCZ/BaO	70
			nano kompozitierin MFP degerieri	/3
Şekil	4.	18	PVA/BaO nanokompozitlerin gerilim-%uzama grafiği	74

TABLO LİSTESİ

Tablo 3. 1	Sentezlenen PCz'e ait FTIR geçirgenlik bantları ve onlara karşılık gelen fonksiyonel gruplar	35
Tablo 3. 2	Saf PVA'ya ait FTIR geçirgenlik bantları ve bu bantlara karşılık gelen fonksiyonel gruplar	37
Tablo 3. 3	BaO geçirgenlik bantları ve bu bantlara karşılık gelen fonksiyonel gruplar	41
Tablo 3. 4	PCz Matrisine eklenmiş BaO nanoparçacıkların kütlece yüzdeleri	42
Tablo 3. 5	PCz/BaO tabletlerin yoğunlukları	50
Tablo 4. 1	Bazı düşük frekanslar için öreklerin ε' değerleri	54
Tablo 4. 2	PCz/BaO numunelerin relaksasyon süreleri	56
Tablo 4. 3	Saf PCz ile PCz/BaO nano kompozitlerinin dc iletkenlik değerleri ve n faktörleri	59
Tablo 4. 4	Düşük frekans bölgesindeki bazı frekanslar değerleri için saf PVA ile PVA/BaO nano kompozitlerin ε' değerleri	61
Tablo 4. 5	Düşük frekans bölgesindeki bazı frekanslar değerleri için saf PVA ile PVA/BaO nano kompozitlerin ε'' değerleri	63
Tablo 4. 6	PVA/BaO numunelerin relaksasyon süreleri	65
Tablo 4.7	Orta ve yüksek frekans bölgesinde BaO katkı yüzdesine göre n parametresi	67
Tablo 4. 8	PVA/BaO nanokompozit filmlerin mekanik dayanım parametreleri	75

X-ışını Ve Düşük Enerjili Gama Işınları Zırhlama Özelliğine Sahip Enerji Depolayıcı Polimer Temelli Nano Kompozitlerin Üretimi

Emre BEYAZAY

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Zeynep GÜVEN ÖZDEMİR

Bu tez çalışması polimer tabanlı nano parçacıklarla güçlendirilmiş, elektriksel özelikleri, mekanik dayanımları ve radyasyon perdeleme özellikleri gelişmiş çok işlevli nano kompozitler üretmeye odaklanmıştır. Bu amaca uygun olarak, iletken bir polimer olan polikarbazol (PCz) ile yarı iletken bir polimer olan polivinil alkol (PVA), kompozitlerin ana bileşeni olarak seçilmiştir. İlgili matrisler birlikte çökeltme yöntemiyle sentezlenen baryum oksit (BaO) nano parçacıklarla güçlendirilerek nano kompozitler üretilmiştir. Gerek Cz monomerinden sentezlenen PCz ile birlikte çökeltme yöntemiyle üretilen BaO nano parçacıklar gerekse de hazırlanan kompozitler çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemlerle karakterize edilmiştir. Bu yöntemler arasında, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, X-ışını kırınımı (XRD) analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile görüntüleme mevcuttur. PCz/BaO nano kompozitler hacimsel formda hazırlanırken; PVA/BaO nano kompzoitler kalın film formunda üretilmiştir. PCz/BaO ve PVA/BaO nano kompozitlerin frekansa bağlı elektriksel özellikleri birkaç Hz'den MHz'e kadar değişen bir skalada incelenmiş olup BaO nano parçacık katkısının her iki matrisin de enerji depolama yeteneğini geliştirdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, PCz/BaO nano kompozitlerinin iyonize radyasyonu zayıflatma performansları hem deneysel hem de teorik olarak 81 keV-1332 keV foton enerji aralığında araştırılmıştır. PVA/BaO nano kompozitlerin mekanik dayanıklılıkları ise mekanik çekme testleri ile tespit edilmiştir. Tüm deneysel ve teorik çalışma sonuçları, her iki kompozit ailesinde de iyileştirilmiş elektriksel özelliklerin yanı sıra BaO katkısıyla gelişmiş mekanik özellikler ile düşük enerjili iyonize radyasyonu zayıflatma performansına dikkat çekmektedir. Zira BaO partikül katkısı kütlece düşük düzeyde tutulduğunda baryum oksidin PVA'nın mekanik dayanımını iyileştirdiği ve PCz matrise kütlece %30'lara varan yüksek oranlarda eklenmesi durumunda da PCz matrise 81 keV gibi düşük enerjili iyonize radyasyonu perdeleme kabiliyeti kazandırdığı tespit edilmiştir. BaO nano parçacık katkısıyla hem PCz hem de PVA matrisin birden fazla özelliğinde gözlenen bu söz konusu çoklu iyileşme, bu matrisler için baryum oksit nano parçacıklarının çok fonksiyonlu malzeme üretme adına ümit vadettiğini işaret etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Polikarbazol, polivinil alkol, baryum oksit, dielektrik spektroskopisi, gama spektroskopisi, mekanik dayanıklılık.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Production of Energy Storage Polymer-Based Nano Composites with Shielding Property of X-Ray and Low Energy Gamma Rays

Emre BEYAZAY

Department of Physics Master Of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Zeynep GÜVEN ÖZDEMİR

This thesis is focused on producing multifunctional polymer-based nanocomposites with improved electrical properties, mechanical strength, and radiation shielding properties. For this purpose, polycarbazole (PCz), a conductive polymer, and polyvinyl alcohol (PVA), a semiconductor polymer, have been chosen as the main components of the composites. Nanocomposites have been produced by reinforcing the related matrices with barium oxide (BaO) nanoparticles synthesized by the co-precipitation method. BaO nanoparticles produced by co-precipitation method, PCz synthesized from Cz monomer and the prepared composites have been characterized by various physical and chemical methods. These methods include Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) analysis, scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM) imaging. While PCz/BaO nanocomposites have been prepared in bulk form; PVA/BaO nanocomposites have been produced in thick film form. The frequency-dependent electrical properties of PCz/BaO and PVA/BaO nanocomposites have been investigated on a frequency scale ranging from a few Hz to MHz. It has been determined that the BaO nanoparticle additive improved the energy storage ability of both matrices. In addition, the ionizing radiation attenuation performances of PCz/BaO nanocomposites have been studied both experimentally and theoretically in the photon energy range of 81 keV-1332 keV. The mechanical durability of PVBaO nanocomposites has been determined by mechanical tensile tests. All experimental and theoretical study results draw attention to the improved electrical properties in both composite families, as well as the improved mechanical properties and low-energy ionizing radiation attenuation performance with the addition of BaO. It has been determined that barium oxide improves the mechanical strength of PVA when the BaO particle additive is kept at a low level by mass, and when it is added to the PCz matrix at high rates of up to 30% by mass, it gives the PCz matrix the ability to shield low-energy ionizing radiation such as 81 keV. These multiple improvements observed in multiple properties of both PCz and PVA matrixes with BaO nanoparticle doping indicate that barium oxide nanoparticles are promising for producing multifunctional materials for these matrices.

Keywords: Polycarbazole, polyvinyl alcohol, barium oxide, dielectric spectroscopy, gamma spectroscopy, mechanical durability.

1 giriş

1.1 Literatür Özeti

Son yıllarda "çok işlevli" polimer nano kompozitler olağanüstü özellikleri nedeniyle uzay araştırmalarından biyomühendisliğe, araba üretiminden organik güneş pili geliştirmeye, enerji depolamadan yüksek iletkenliğe sahip esnek elektrot üretimine kadar pek çok alanda faydalı olmaktadır [1]. Bu bağlamda, polimer nano kompozitler, geleneksel kompozitlerle karşılaştırıldığında katkı yapılan nano parçacığın katkı miktarına, morfolojisine ve katkı parçacığının nano metre mertebesindeki boyutuna bağlı olarak ayarlanabilir özellikleri ile çeşitli endüstriler için farklı ihtiyaçlara uygun olarak dizayn edilebildiklerinden, artan bir ticari değere sahiptirler. Dolayısıyla son yıllarda gerek iletken polimerlerin gerekse de yalıtkan polimerlerin çeşitli nano parçacıklar ile kuvvetlendirilmesi suretiyle, onların mekanik, elektrik, optik ve dielektrik özelliklerinde kullanım alanlarına uygun olarak iyileştirmeler yapılmasına odaklanılmıştır.

Bilindiği üzere, iletken polimerler, hem ayarlanabilir elektriksel ve optik özellikleri hem de nispeten kolay üretim süreçleriyle geleneksel inorganik malzemelere göre yüksek çevresel kararlılıkları da dâhil olmak üzere pek çok özellikleri nedeniyle [2] uygulamalarda bir tercih önceliğine sahiptir. İletken polimer terimi, iskeletleri üzerinde hem değişen basit (σ tipi) hem de çift (π tipi) karbon bağları içeren organik molekülleri ve/veya konjuge aromatik çekirdekleri kapsamaktadır. Bu özellik, π -konjuge yapı, makromoleküler iskelet boyunca yüklerin (elektronlar veya boşluklar) transferine izin vererek yüksek iletkenliğe neden olmaktadır. En yaygın olarak kullanılan konjuge polimerler arasında poli(tiyofen) (PTh) [3, 4], poli(pirol) (PPy) [5], poli(p-fenilen) (PPP) [6], poli (p-fenilen vinilen) (PPV) [7] ve polifloren (PF) [8, 9] sayılabilir. İletken polimerler arasında, bir karbazol halkası (Cz) içeren polimerlerin ise iyi elektriksel ve optik özellikler sunduğu bilinmektedir. Bu bakımdan, PCz temelli polimerler, kararlılıkları ve diğer iletken polimerlere kıyasla daha yüksek redoks potansiyelleri nedeniyle son 50 yılda artan bir ilgi görmüştür [10]. PCz ve türevleri mükemmel optoelektronik özellikleri, yüksek yük taşıyıcı mobiliteleri ve iyi morfolojik kararlılıkları nedeniyle fotovoltaik cihazlar [11, 12], transistörler [13, 14], akıllı pencereler [15], şarj edilebilir piller, ışık yayan diyotlar [16, 17] ve biyosensörler [18, 19] gibi uygulamalar için potansiyel adaylar haline gelmişlerdir [20]. Benzer şekilde, PCz ve türevleri yüksek boşluk taşıma hareketlilikleri ve UV spektral bölgede güçlü absorpsiyonları nedeniyle iyi elektro ve fotoaktif özellikler sunmaktadırlar [21].

Öte yandan, iletkenliği, iletken polimerler kadar yüksek olmayan ancak tamamen biyolojik olarak parçalanabilen, toksik ve kanserojen olmayan termoplastik polimerlerin de tıptan tekstile kadar çok geniş bir yelpazede kullanımı söz konusudur. Bu özellikler açısından, yapay bir polimer olarak polivinil alkol (PVA) ön plana çıkmaktadır. Bilindiği üzere, PVA hidroliz yoluyla polivinil asetattan insan eliyle üretilen; hem biyolojik organizmalar tarafından hem de su ile kolayca parçalanabilen kristal yapılı bir polimerdir [22]. PVA, sanayi, ticaret, tıp ve gıda sektörlerinde kullanılmakta olup genellikle gıda ambalaj malzemeleri ile cerrahi iplikler gibi birçok ürünü üretmek için tercih edilmektedir [23]. Ayrıca, tüm bu iyi özelliklerine ek olarak, PVA, kompozit üretimi için de lifler, parçacıklar veya pullar gibi takviye malzemeleri ile iyi ara yüzey yapışması sağlaması nedeniyle de vazgeçilmez bir kompozit ana matrisidir [24].

Tüm bu bilgiler ışığı altında bu tez çalışmasında hazırlanacak olan kompozitlerin ana matrisleri olarak iletken polimerlerden PCz ile termoplastik polimerlerden PVA seçilmiştir. Bu bağlamda, hem PCz ve başka iletken polimerler için hem de PVA için aşağıda şu ana dek denenmiş nano parçacık katkılarını ve bu katkılara bağlı olarak ilgili matrislerin çeşitli özelliklerinde tespit edilen gelişmeleri belirten bir literatür özeti sunulmaktadır. Literatür özetinin son kısmı ise PCz ve PVA için kuvvetlendirici nano partikül katkısı olarak seçilen BaO ve Ba içeren çeşitli bileşiklerin kompozitlerde kullanımının olumlu etkilerine ayrılmıştır.

Bilimsel literatür bu bakış açısı altında ele alındığında hem iletken polimerlerin hem de PVA'nın yukarıda bahsedilen ve gelecek vadeden elektrik, optik ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik olarak çeşitli nano partikül takviyelerinin denendiği görülmektedir. Bazı çalışmalarda kullanılan nano partikül polimerin birden fazla özelliğini iyileştirerek, ona çok işlevlilik özelliği kazandırarak ticari değerini büyük ölçüde arttırmıştır.

2

Polianilin (PANI), PPy ve poliindol (PIN) iletken polimerlerinin ana matris olarak kullanıldığı metal oksit kompozit malzemeler ile süper kondansatör çalışmaları yürütülmüştür. Bir süper kondansatör çalışmasında Shaheen ve çalışma arkadaşları, PANI matrise *FeCo*₂*O*₄ katkısı yaparak PANI matrisin sığasını arttırmayı başarmışlardır [25]. Benzer şekilde, Marriam ve çalışma arkadaşları PIN'ün karbon ve metal oksit nano parçacıklarla güçlendirilmiş kompozitlerinin, piller ve süper kondansatörlerde iyi birer elektrot görevi göreceğini işaret etmişlerdir [26]. Buna ilave olarak, Baig ve arkadaşları PCz matrisine Zirkonyum (IV) fosfat katkılamanın elektriksel iletkenliğin arttırdığını ve ilgili kompozitin amonyak sensörü olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir [27]. PCz temelli bir diğer sensör uygulaması ise nem sensörü olup; bu çalışmada kullanılan PCz, karbon nano tüpler (CNT) ile katkılanarak PCz/CNT nano kompozitler elde edilmiş ve neme karşı en yüksek tepki %1 CNT katkısında elde edilmiştir. Böylelikle PCz/%1 CNT nano kompoziti ile %23 - %97 aralığındaki bağıl nemin hassas bir şekilde tespiti mümkün olmuştur [28].

Öte yandan, bazı polimerler hiçbir katkı maddesine ihtiyaç duymadan da son derece işlevseldir. Örneğin, sudaki ağır metal kirliliğine karşı elektrospun nano lifli membranların mükemmel emilim özellikleri nedeniyle sudaki ağır metali temizlemekte kullanılabileceği gösterilmiştir [29]. Saf olarak kullanıldıklarında ağır metal absorblama yeteneklerinin yanı sıra PANI membran grafen oksit ile katkılandığında süper hidrofilik hale geçmekte ve böylelikle fabrika atıkları, boyalar, toksit kimyasallar gibi istenmeyen unsurların da sudan ayrılmasında kullanılmaktadır [30].

Ek olarak, günümüz teknolojisinde iletken polimerler özellikle elektronik alanda çokça kullanılmaktadır. Yeniden şarj edilebilir piller üzerine yapılan bir çalışmada PIN/çinko oksit (ZnO) ve PIN/titanyum dioksit (*TiO*₂) nano kompozit materyaller kullanılmış ve bu materyallerin şarj edilebilir pil yapımında kullanılabileceği gösterilmiştir [31]. Yalnızca metal oksit katkılar değil polimerlerin birbirleri ile oluşturdukları nano kompozitler de olağanüstü özellikler sergileyebilmektedir. Örneğin Trevino ve çalışma ekibi polivinilidin florür (PVDF) matrise çeşitli iletken polimerler (İP) katkılayarak çeşitli nano fiber materyaller oluşturmuşlardır. Elde edilen PVDF/İP nano fiberlerde özellikle piezoelektrik özelliklerin arttığı gözlenmiştir. Öte yandan, en yüksek piezoelektrik değer PPy iletken polimeri için tespit edilmiştir [32]. Oda sıcaklığında

kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiş PCz'e nano kalay oksit parçacıkları katkılandığında ise PCz'in termal dayanımının kalay oksit nano parçacıklarının etkisiyle arttığı gözlenmiştir [14]. Diğer bir çalışmada ise, hidrotermal metod ile üretilmiş 30 nm boyutundaki "core shell" (çekirdek kabuğu) biçimli PCz/nano Ag nano kompozit materyalin mavi ve yeşil ışığı iyi derecede absorbe ettiği görülmüştür [33].

PVA açısından bilimsel literatür değerlendirildiğinde, yine PVA matrisin özelliklerini geliştirmek adına pek çok nano parçacık katkısının araştırıldığı görülmektedir. Örneğin, Qunqiang ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışma ile Amin ve Salam'ın yapmış oldukları çalışmalarda nano Ag ve Sn parçacıkları PVA matrise katkılanmış ve üretilen PVA temelli nano kompozit filmlerinin dielektrik ve optik özelliklerinin iyileştiği saptanmıştır [34]. Hong ve arkadaşları ise PVA polimerine nano TiO_2 katkılayarak elde ettikleri nanokompoiztlerin kopma uzaması değerinin %144 arttırdığını ve mekanik özelliklerinin geliştiğini rapor etmişlerdir [35]. Issa ve arkadaşları da PVA matrisine BaTiO₃ nano partiküllerini çeşitli miktarlarda katkılamış ve bu sayede materyalin kütle azaltma katsayısı değerinin yani iyonize radyasyonu zayıflatma kabiliyetinin yükseltilebileceğini göstermişlerdir. Ayrıca, bu çalışmada polimer matris içindeki $BaTiO_3$ nano partikül miktarı arttıkça filmlerin geçirgenliği artarken yansıma miktarının da azaldığı görülmüştür [36]. PVA polimer matrisli bir diğer nano kompozit çalışması ise, Abdel-Galil ve arkadaşlarının ürettiği PVA/nano ZnO kompozitlerinin optik, elektrik ve mekanik özelliklerinin araştırılması üzerinedir. Bu çalışmada nano ZnO katkısı arttıkça kompozitin optik bant genişliği azalmış ve yine katkı miktarı arttıkça filmlerin çekme dayanımının geliştiği gözlenmiştir [37]. Benzer şekilde Di ve çalışma arkadaşları da PVA matrisine silisyum oksit katkılayarak yüksek sertlik ve Young modülü değerleri elde etmişlerdir [38]. Husain ve çalışma arkadaşları ise PVA/PVP hidrojeli üzerine yaptıkları çalışmada, ilgili kompozitin çok düşük toksititesine ve iyi derecede biyolojik uyumluluğuna dikkat çekmişlerdir. Bunların yanı sıra, söz konusu kompozitin ilaç paketleme ve taşıma, çeşitli implantlar ve yara pansumanı için de kullanıma çok uygun bir materyal olduğunu göstermişlerdir [39]. PVA'nın yüksek düzeyde hidrofobik olması, mekanik dayanımı ve esnekliği, termal kararlılığı ve toksit olmaması gibi özellikleri PVA'yı biyomedikal alanda çalışmak için elverişli kılmaktadır [40, 41]. Öte yandan, Rajesh ve çalışma arkadaşları ağırlıkça %16 *TiO*₂ katkılı PVA/PVP filmlerinin optik enerji genişliği 5,47 eV den 2,83 eV'e düştüğünü rapor etmişlerdir. Ayrıca, *TiO*₂ katkısı ile birlikte dielektrik özelliklerin iyileştiğini ve en yüksek iyileşmenin ağırlıkça %12'lik *TiO*₂ katkısında olduğunu bildirmişlerdir. Yine ağırlıkça %12'lik katkıda AC ve DC iletkenlik için maksimum değerler rapor etmişlerdir [42]. Prabha ve Jayanna ise x: 0,0, 0,25, 0,50, 0,75 ve 1,0) olmak üzere çeşitli $PVA_{(1-x)}/PS_x$ filmler üretmişler ve bu filmlerin gama radyasyonu ile dozlanmaları öncesi ve sonrası, 50 Hz ve 5 MHz frekans aralığında dielektrik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarında gösterdikleri üzere 1,5 kGy'lik ışınlanma sonrası tüm örneklerin AC iletkenlik değerlerinde artış kaydedilmiştir [43]. M. M. Ghannam, B. Awad ve çalışma grubu melanin katkıla PVA biyopolimer filmlerin elektrik, optik ve mekanik özelliklerini incelemiş ve melanin katkılandıktan sonra saf PVA'ya göre daha yüksek dielektrik sabiti elde edildiğini göstermişlerdir. Ayrıca, üretmiş oldukları bu materyalin, sentetik kas, sentetik kalp cerrahisi ve tıbbi cihazlar için elektrot üretimi gibi alanlarda kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir [44].

Bilimsel literatürde baryum içeren pek çok bileşiğin polimer için kuvvetlendirici parçacık olarak seçildiği çok sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Örneğin, Liu ve ekibi polikaprolakton (PCL) matrisine nano baryum titanat $(BaTiO_2)$ katkılayarak malzemenin piezoelektrik özellik kazandığını göstermiş ve bu ürünün giyilebilir biyomedikal cihazların üretiminde kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir [45]. Bi ve arkadaşları ise PVDF üzerine yaptıkları çalışmada, PVDF matrise BaTiO₂ katkılayarak, malzemenin elektriksel geçirgenliğini ve enerji depolama kapasitesini iyileştirmeyi amaçlamışlardır. Araştırma sonuçları, BaTiO₂ katkısının PVDF matris içinde polarizasyonu arttırdığını ve termal kararlılığı da desteklediğini göstermiştir. Ağırlıkça % 21,1 BaTiO₂ katkısı, 100Hz'de 25,3 gibi yüksek bir dielektrik sabiti ile yüksek bir enerji depolama kabiliyetinin elde edilmesini sağlamıştır. Bununla birlikte en düşük dielektrik kayıp, 100 Hz'de 0,057 olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak saf PVDF'ye göre enerji depolama yoğunluğunun 4,5 kat arttığı rapor edilmiştir [46]. Ayrıca, bilimsel literatürde baryum oksit (BaO) katkılanan polimer matrislerin de iyi birer dielektrik malzemeye dönüştüğünü rapor eden çalışmalar mevcuttur. Öyle ki Konstantinou ve arkadaşları epoksi reçine matrisini BaO nano parçacıkları ile katkılamış ve epoksi matrisin enerji depolama kapasitesinin arttığını tespit etmişlerdir [47]. Buna ek olarak, Takko ve arkadaşları polistren matrisine BaO nano parçacıklarının katkılandıktan sonra matris içinde yük transferine imkan veren iletkenlik yollarının oluştuğunu vurgulamışlardır [48]. Asha ve ekip arkadaşları ise epoksi matrisli hidrofobik materyal üretme yolundaki çalışmalarında katkı olarak mikro BaO parçacıkları ve grafen oksit (GO) nano tabakaları kullanmıştır. Çalışma sonuçları epoksi matrisi içindeki BaO/GO mikro kümelenmelerinin oluşturduğu kıvrımlı yolların, kompozitin su difüzyonuna karşı iyi derecede direnç göstermesine yardımcı olduğunu göstermiştir. Bunların yanı sıra, üretilen hibrid nano kompozitte termal ve boyutsal kararlılıkta hiçbir değişim gözlenmemiştir [49]. Öte yandan, Mahmoud ve arkadaşlarının nano BaO ve nano Al_2O_3 katkılarının yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) matrisi üzerindeki etkilerini inceledikleri çalışmaları, termal kararlılığın BaO nano parçacığı katkılarında daha yüksek olduğunu işaret etmiştir. Bunun yanı sıra, en yüksek Young modülü değeri, ağırlıkça %4 nano BaO katkısında 1323.56 MPa olarak hesaplanmıştır [50]. Tüm bu bilimsel literatür Ba içeren nano partiküllerin polimerlere katkısının gerek elektrik gerek termal gerekse de mekanik özellikler üzerine olumlu etkilerini raporlamaktadır. Bu bağlamda BaO nano partikülleri PCz ve PVA için kuvvetlendirici partikül olarak seçilmiştir. Bu seçim, ilgili katkının hem ilgili polimerlerin elektriksel (iletkenlik, dielektrik sabiti, enerji depolama kabiliyeti vb.) ve mekanik özelliklerinde iyileştirmeler yapacağı öngörüsüne hem de BaO'in yüksek etkin atom numarası sebebiyle iyonize radyasyonu bir ölçüde perdeleme özelliği olmasına dayanmaktadır. Zira BaO gibi ağır atom çekirdeği içeren malzemeler iyonize radyasyonu zayıflatmada ve koruyucu bir kalkan görevi görmede son derece başarılıdırlar. Bu bağlamda kurşun, hem ağır çekirdeği hem de metalik özellikleri dolayısıyla sıklıkla tercih edilse de zehirli olduğundan çok tercih edilmek istenmemektedir. Bunun yerine ucuzluk ve doğa ile uyumluluğu açısından polimerlerin kullanımı daha makuldür. Polimerler düşük atom numaralı içerikleri nedeniyle tek başlarına iyonize radyasyonu perdeleme özelliğine sahip değildir. Ancak polimerlerin ağır metallerden oluşan bileşikler ile kompozitlerini oluşturmak ve böylelikle iyonize radyasyonu zırhlamak mümkündür. Tez çalışmaları da bu aşamada toksik etkisi olmayan BaO nano partikülleri iletken PCz polimerine katkılayarak hem iletkenlik özellikleri bakımından gelişmiş hem de iyonize radyasyonu perdeleyebilen ileri fonksiyonel bir malzeme üretimine odaklanmıştır. Bu bakımdan bilimsel literatür iletken polimerler açısından değerlendirildiğinde son derece az çalışmaya rastlanmaktadır:

Javier Arranz-Andréz ve çalışma ekibi PPy matrisine alüminyum nano parçacıkları katkılayarak elde ettikleri nano kompozit materyalin iyonize radyasyon zırhlama özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma nano Al parçacıkları katkısı ile birlikte, PPy'nin hem radyasyon zırhlama özelliklerinin geliştiğini hem de iletkenliğinde ve ε' değerlerinde bir artışın yaşandığını göstermiştir [51]. Başka bir çalışmada ise kompozitlerde ana bileşen olarak PPy ve PANI ayrı ayrı kullanılmış ve ağaç tozu ile katkılama işlemi yapılmıştır. Ağırlıkça katkı oranı arttıkça ε' ve ε'' değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Bu verilere istinaden araştırmacılar bu materyalin MHz-GHz aralığındaki elektromanyetik dalga zırhlanmasında kullanılabileceğini önermişlerdir [52].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez ile birden çok özelliği iyileştirilmiş, çevre dostu, toksik olmayan, muadili ürünlere göre daha hafif ve daha işlevsel polimer temelli ileri fonksiyonel nano kompozit malzemeler üretilmesi ve karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda iletken bir polimer olan PCz ile çevre dostu bir termoplastik polimer olan PVA kompozitlerin ana matrisleri olarak seçilmiştir. Yukarıda verilen bilimsel literatür özeti ışığı altında, her iki polimerin de birden fazla özelliğini iyileştireceği düşünülen BaO nano partikülleri kuvvetlendirici partikül olarak düşünülmüştür. Böylelikle en azından düşük enerjili iyonize radyasyonu zırhlarken enerji de depolayabilen veya daha yüksek mekanik dayanıklılığa yada daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip malzemeler elde etmek amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Bu tezin temel hipotezi PCz ve PVA matrisler için nano boyutlu BaO katkısının ilgili matrislerin iletkenliklerinde, enerji depolama kabiliyetlerinde, mekanik özelliklerinde veya iyonize radyasyonu perdeleme özelliklerinde kayda değer iyileşmeler sağlayacağıdır. Böylelikle, birden çok işlevi olan ileri fonksiyonel kompozit malzemeler elde edilebileceği varsayılmıştır.

2 GENEL BILGILER

Bu bölümde polimerlerin tarihçesi ve çeşitli özelliklerinden bahsedildikten sonra sırasıyla dielektrik spektroskopisi, mekanik dayanım ve radyasyonun madde ile etkileşimi ile ilgili teorik bilgiler verilmiştir.

2.1 Polimerler Hakkında Temel Bilgiler

Basitçe bir polimer molekülü, monomer adı verilen küçük molleküllerin kovalent bağ ile bağlanmaları sonucu oluşur. Şekil 2.1 (a)'da örnek olarak karbazol monomerinden polimerleşme reaksiyonu sonucu PCz'ün elde edilmesi temsili olarak gösterilmektedir. Böylesi yapılar için "polimer" terimi ise ilk kez J. J. Berzelius tarafından 1833 yılında kullanılmıştır [53].

Polimerler, endüstürideki hammade ihtiyacının büyük bir bölümünü karşılaması dolayısıyla 20. yüzyılın en büyük keşiflerinden biri olarak anılmaktadır. Öyle ki, polipropilen (PP), polietilen (PE) ve polivinil klorid (PVC) gibi günlük hayatta çokça kullandığımız polimerlerin yanı sıra bazı sentetik polimerler medikal, elektronik ve inşaat gibi birçok sektörde kullanılmaktadır.

Ayrıca, polimerler bir matris olarak kullanılıp çeşitli katkılar ile güçlendirildiklerinde kendilerine kullanılacakları uygulamaya uygun olarak istenilen özellikler kazandırılabilmektedir. Bu şekilde hazırlanan materyallere ise kompozit adı verilir. Kompozit üretimindeki temel motivasyon, ana matrisin ve kuvvetlendirici parçacığın özelliklerinin bir arada sergileyen ve her ikisinin özelliklerinden daha iyi özellikler sergileyen bir ürün elde etmektir. Şekil 2.1(b)'de ise in situ (yerinde üretme) tekniği ile karbazol monomeri polimerleşirken; TiO₂ nano partiküllerinin yapıya dahil edilmesiyle elde edilen PCz/TiO₂ nano kompozit oluşumu temsili olarak resmedilmiştir.



Şekil 2. 1 a) Cz monomerinden polimerleşme reaksiyonu ile PCz üretiminin temsili gösterimi b) Polimer kompozit oluşum mekanizması [54].

Kimyasal durumuna göre polimerler organik ve inorganik olarak katagorize edilebilmektedir. Şekil 2.2'de bazı organik ve inorganik polimerlerin kimyasal yapıları gösterilmektedir. Bilindiği üzere karbon, hidrojen, oksijen, azot gibi elementler içeren bileşikler organik bileşikler olarak adlandırılır. Organik bileşikler içeren polimerler de organik polimerler olarak kategorize edilirler. İnorganik polimerlerde ise ana zincirde karbon yerine silisyum, germanyum, fosfor gibi elementler bulunur ve ana zincirde bulunan elementlerin enerjileri organik polimer zincirindeki elementlerinkinden daha yüksektir. Organik polimerler pek çok yeni nesil teknolojik cihazda kullanılmak üzere tercih edilse de inorganik polimerlerin yüksek mekanik ve ısıl dayanıklılık gibi önemli kullanım avantajları mevcuttur [55].



Şekil 2. 2 a) Organik polimer zincirleri [56] b) İnorganik polimer zincirleri [57]. Yalnız bir monomerden oluşan polimerlere homopolimer, iki veya daha fazla monomerden oluşan polimere ise kopolimerler denir. Kopolimerler; rastgele, ardışık, aşılı ve blok kopolimer olmak üzere 4 farklı yapıda olabilir (bkz. Şekil 2.3).



Şekil 2. 3 Yapısına göre kopolimer çeşitleri [58].

Polimerler için başka bir gruplandırma ise polimer zincirinin fiziksel yapısına göre yapılır. Şekil 2.4 (a), (b), (c) ve (d) sırasıyla doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı ve ağ yapılı polimerlerde zincirlerin yapısı temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 2. 4 Polimer zincirlerinin fiziksel yapılarına göre sınıflandırılması [59].

- a) *Doğrusal Polimerler*: Birbirlerine tek bağlarla bağlanmış aynı tür monomerlerden meydana gelir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerden çözünme ve yeniden eritilerek şekillendirilebilme özelliklerine sahiptir. Örnek olan polivinil klorür (PVC) ve polietilen (PE) verilebilir.
- b) Dallanmış Polimerler: Ana iskeleti oluşturan atomun aynı zamanda diğer atomlar ile kovalent bağ yapması sonucu oluşur. Alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) örnek olarak gösterilebilir.
- c) *Çapraz Bağlı Polimerler:* Polimerleşme süreci içinde oluşan dalların iki ucunun farklı iki zincire bağlanması ile polimer içinde çapraz bağlar oluşur. Çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmezler ancak uygun çözücülerde belli oranlarda şişme yeteneğine sahiptirler.
- d) Ağ Yapılı Polimerler: Polimer zincirini oluşturan monomerlerden biri üç veya daha fazla kovalent bağ yapma özelliği taşıyor ise elde edilen polimer ağ yapılı polimer olur [60]. Çok sayıda çapraz bağa sahip polimerler de ağ yapılı polimerler olarak değerlendirilebilir. Epoksi bu gruptan bir polimerdir.

Polimerlerin fiziksel durumlarına göre sınıflandırması ise amorf, kristal ve yarı-kristal olmak üzere üç şekilde yapılır. Şekil 2.5'de kristal, yarı kristal ve amorf polimer zincirlerinin görünümü temsili olarak resmedilmiştir. Amorf yapılarda polimer zincirleri

rastgele yönelimlere sahip olup belirli bir örüntüyü takip etmez iken kristal yapılı bir polimerde moleküller belirli bir düzene uygun dizilirler. Genellikle doğrusal polimer zincirleri eğilip bükülerek sıkışık bir düzene girdiğinde polimer içinde kristal bölgeler oluşur.



Şekil 2. 5 a) kristal, b) yarı-kristal ve c) amorf yapılı polimer zincilerinin temsili gösterimleri [61].

Bu sıkı ve düzgün bölgeler Şekil 2.5 (a)'da olduğu gibi fazla olursa, bu tür polimerlere 'kristal polimer' denir. Ancak doğal veya yapay tamamen kristal yapılı bir polimer yoktur. Bununla birlikte yarı-kristal polimerlerde ise hem amorf bölgeler hem de kristal bölgeler mevcuttur.

2.2 İletken Polimerler

Alan Heeger, Hideki Shirakawa ve Alan Macdiarmid 1977 yılında yüksek iletkenliğe sahip poliasetilen sentezleyerek literatüre, iletkenliği metallerle yarışabilecek "sentetik metaller" kavramını kazandırmıştır. Bu keşiften 23 yıl sonra, 2000 yılında, Heeger ve çalışma ekibi iletken polimerler üzerine yaptıkları bu çalışmaları nedeniyle Nobel Kimya ödülüne layık görülmüştür [62, 63]. Şekil 2.6'dan da görülece anlaşılacağı üzere, iletken polimerler düşük maliyet, düşük yoğunluk, iyi mekanik özellikler, kolay işlenebilirlik ve düşük enerji bandı gibi özellikleri nedeniyle özellikle 1980'li yıllardan günümüze kadar çokça çalışılmıştır. Tezin odaklandığı PCz iletken polimerinin ise 1975'ten itibaren çalışılma sıklığının yıllara göre dağılımı tüm iletken polimerler ile kıyaslanarak gösterilmiştir [64].



Şekil 2. 6 İletken polimer ve PCz üzerine yapılan çalışmaların 1975-2020 yılları arasındaki değişimi [64].

İletken polimerlerin iletkenlik değerleri yarı-iletken malzemeler ile metaller arasında olup Şekil 2.7'de iletken polimerlerin iletkenlik değerleri başka malzemelerle bir arada bir spektrumda gösterilmektedir.



Şekil 2. 7 Farklı malzemelerin iletkenlik değerleri [65].

İletken polimerlerin iletkenlik aralığı saf ve katkılı olma durumlarına göre değişkenlik göstermektedir. Katkılanmamış iletken polimerlerin iletkenlik aralıkları, silisyum (Si) ve germanyum (Ge) gibi yarı-iletken malzemeler ile aynı mertebede olabildiği gibi bazı İletken polimerler, örneğin PPy, katkılanmamış olduğu halde bu değerlerden daha yüksek iletkenlik değerine sahiptir. Ancak iletken polimerler amonyum tuzları gibi bileşenler ile katkılandıklarında iletkenlik değerleri, katkılanmamış durumlarına göre yüksek bir artış sergiler. Katkılanmamış durumda 1-10 Scm⁻¹ aralığında iletkenliğe sahip olan PPy, amonyum tuzu ile yükseltgendikten sonra, Şekil 2.7'de görüldüğü üzere iletkenliğini 10 kat kadar artarak 100 Scm⁻¹ mertebesine yükseltir.

2.2.1 Elektriksel Özellikler

İletkenlik özellikleri olarak materyaller; yalıktan, yarı-iletken ve iletken olmak üzere 3 kategoriye ayrılabilir. Materyalin enerji aralığı elektron geçişini engelleyecek kadar büyük ise bu materyal yalıtkan olur. Bu aralık azaldıkça belirli enerji aralıklarında elektron geçişleri gözlenmeye başlar ve materyal yarı-iletken olarak adlandırılır. İletken materyallerde ise enerji aralığı tamamen yok olur ve valans bandı ile iletkenlik bandı iç içe girer dolayısıyla elektronlar serbestçe hareket edebilirler (bkz. Şekil 2.8) [66].



Şekil 2. 8 Materyallerin iletkenlik özelliklerine göre valans ve iletkenlik bantları. İletken polimerlerin elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için yapılarında konjuge çift bağ içermeleri ve elektronların polimer zinciri boyunca hareket edebilmesi gerekmektedir [67]. Konjuge çift bağlara sahip polimerler bu koşulu sağlarlar ancak saf halde bulunduklarında elektriksel iletkenlikleri çok düşüktür. Bu durumda iletkenliğin arttırılması için polimere katkılama işlemi uygulanır. Katkılama işlemi sonucunda yükseltgen ve indirgen maddeler, polimer zincirinde bir takım elektronik değişimlere neden olur [68]. Bu işlem sonucunda Şekil 2.9'da görüldüğü üzere polimer zinciri içerisinde artı yüklü boşluklar oluşur ve elektronlar polimer zinciri boyunca bu boşluklar sayesinde ilerler. Bununla birlikte, katkılama işlemi sonucunda polimerin iletkenliği metaller ile kıyaslanabilir mertebeye ulaşır.

İletken polimerlerde yüklerin iletilmesi: Katkılanan maddenin polimer zincirinden elektron kopartması sonucu zincirde artı yüklü bir elektron boşluğu ve radikal bir karbon atomu¹ meydana gelir. Radikal karbon atomu, çevresindeki çift bağlar ile etkileşime girer ve bu bağları kendisine doğru çeker. Çift bağların hareketi sonucu polimer zincirinde iki adet artı yük oluşur. Bu mekanizmada katkılama işlemi ile oluşan artı yükler elektrostatik etkileşimler sonucu polimer zinciri boyunca iletilir. Dolayısıyla katkı miktarının arttırılması ile elektriksel iletkenlik artar.

PANI ve PPy gibi iletken polimerlerde elektriksel iletkenlik mekanizmasının açıklanmasında bant teorisinden yararlanılmaktadır. Bu teoride, elektronların serbestçe hareket edebilmeleri için belirli enerji seviyelerinde bulunmaları gerekir. Öte yandan her bir enerji düzeyinin belirli bir elektron alma kabiliyeti vardır ve iletkenliğin gerçekleşebilmesi için dolu ve boş bantların birleşik olması gerekir [69]. Elektron yükseltgenme (oksidasyon) tepkimesi sonucu valans bandının en üst katmanına yerleşir ve ardından bir boşluk veya radikal bir katyon oluşur. Oluşan bu katyonlar polimer zincirindeki polaron adı verilen bazı kısımlarda kısmen delokalize olur. Ayrıca polimer zinciri içerisinde bipolaronlar da oluşabilmektedir. Bipolaronlar, zincirde iki yükün birleştirildiği bölgelerdir ve polaronlara göre daha yüksek yükseltgenme seviyelerine sahiptir [70].



Şekil 2. 9 Doplama işlemi ile polimer zincirinde oluşan elektron veya boşluk transferi ile iletkenliğin artması [71].

¹ Radikal eşleşmemiş elektronu olan atom, molekül ve iyonlar için kullanılan genel bir tabirdir.

İletken polimerlerde iletkenlik mekanizmasının açıklanmasında bant teorisi büyük bir öneme sahiptir. Bu teori, elektronların iki veya daha çok moleküllü sistemler içerisinde nasıl hareket ettiğini bağ ve anti-bağ kavramları ile açıklar. Teoride N tane atomik orbitalden oluşan bir molekülde toplam N tane moleküler orbital oluşur. Örneğin 2 atomdan oluşan bir molekülde 1 bağ ve bir 1 anti-bağ bulunurken 10 atomdan oluşan bir molekülde 5 bağ ve 5 de anti-bağ bulunmaktadır. Atom miktarı arttıkça moleküler orbital sayısı artar, en yüksek bağ orbitalleri ile en düşük anti-bağ orbitalleri arasındaki mesafe azalır (bkz Şekil 2.10).



Şekil 2. 10 Konjuge polimerlerde bant oluşum şeması [72].

Temelde, moleküle eklenen her atom, molekülün yapısına yeni birer bağ ve anti-bağ enerji seviyesi ekler. Böylelikle moleküler oribital sayısı yüksek değerlere yaklaştıkça moleküler orbitallerin tümü bir bant gibi davranır. Bu durumda moleküler orbitaller birbirlerine çok yakın olduklarından, tıpkı metallerde olduğu gibi elektronlar serbestçe hareket eder ve elektron bulutları oluştururlar.

İletken polimerler de tıpkı yarı iletkenler gibi bir enerji aralığına (E_g) sahiptir. Bu parametre iletkenliğin ve diğer elektronik özelliklerin belirlenmesi için oldukça önemli bir parametredir ve tanımı ise en yüksek dolu olan moleküler orbital (HOMO) ile en düşük dolu olmayan moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkıdır [73]. Saf halde bulunan bir iletken polimer düşük iletkenliğe sahipken katkılandıktan sonra iletkenliği
neredeyse metallere yaklaşmaktadır. Katkılanan materyal yalnız polimer zincirindeki elektron miktarını arttırmakla kalmaz ayrıca elektron çekme özelliği de gösterir ki; bu da polimer zincirinde boşluk oluşumunu sağlar. Katkı etkisi basitçe, elektronların valans bandının en yüksek dolu moleküler orbitalinden çıkarılması (yükseltgenme) veya iletkenlik bandının en düşük boş moleküler orbitaline aktarılması (indirgenme) olayıdır.

Bu şekilde çeşitli polimerlerde yük taşıma hareketleri tüm polimer zinciri boyunca devam eder ve elektrik iletkenliği sağlanır. Yükseltgenme ve indirgenme mekanizmaları katıhal fiziğinde p-tipi ve n-tipi katkılanma olarak karşımıza çıkmaktadır. P-tipi bir katkılanmada polimer zincirindeki bir elektron HOMO'dan katkı maddesine geçer ve polimer zincirinde bir boşluk oluşturur. n-tipi katkılanmada ise katkı maddesinden bir elektron polimer içinde LUMO'ya yerleşir ve polimer zincirinin elektron yoğunluğunu arttırır [74].

2.3 Dielektrik Spektroskopi

Bu bölümde tez esnasında yapılmış çalışmaların sonucunda üretilen örneklerin enerji/yük depolama kabiliyetleri ile elektriksel iletkenliklerini frekansa bağlı olarak incelemekte kullanılan dielektrik spektroskopisi hakkında temel bilgiler verilmektedir. Dielektrik spektroskopisi, bir ortamın veya numunenin dielektrik özelliklerinin (dielektrik sabiti ve kayıp faktörü) frekansın bir fonksiyonu olarak karakterize edildiği bir empedans spektroskopisi şeklidir. Dielektrik malzemeler doğru akımda (DC) çok düşük iletkenliğe sahip yalıtkan malzemeler olmakla birlikte, polarize edilebilirlikleri sayesinde, yükü düşük veya orta frekans aralığında depolayabilme kapasitesine sahiptirler.

2.3.1 Elektriksel Polarizasyon ve Dielektrik Sabiti

A kesit alanına sahip ve *d* aralıklı bir çift paralel elektrottan oluşan bir vakum kondansatörüne (bkz. Şekil 2.11) *V* potansiyel farkı uygulandığında iki elektrot arasında düzgün bir elektrik alan gözlenir.



Şekil 2. 11 a) Kondansatörde polarizasyon b) dielektrik materyal içindeki polarizasyon mekanizması [75].

Elektrotlar arasındaki düzgün elektrik alanın şiddeti

$$E = \frac{V}{d} \tag{2.1}$$

denklemi ile hesaplanırken; plakaları arası vakum olan bu kondansatörün sığası ise

$$C_o = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \tag{2.2}$$

ile tanımlıdır. İki elektrot arasında depolanan yük miktarı ise

$$Q = \varepsilon_0 A E \tag{2.4}$$

denklemi ile verilir. Denklem (2.3)'de ε_0 boş uzayın elektriksel geçirgenliğidir. İki elektrot arasına bir dielektrik malzeme yerleştirildiğinde ise depolanan yük miktarı

$$Q = \varepsilon_0 \varepsilon A E \tag{2.4}$$

ile tanımlıdır. Denklem (2.4)'e göre depolanan yük miktarı malzemenin dielektrik sabiti ε çarpanı kadar artar. ε değeri her zaman birden büyük olacağından depolanan yük miktarında da

$$Q = Q_1 - Q_0 = AE\varepsilon_0(\varepsilon - 1) \tag{2.5}$$

ile tanmlı bir artış gözlenir. Sistem ise bu durumda Denklem (2.6) ile verilen bir dipol momente sahip olacaktır.

$$\mu = AE\varepsilon_0(\varepsilon - 1)d\tag{2.0}$$

(2.6)

Dielektrik materyalin hacmi V=Ad olmak üzere birim hacim başına dipol moment

$$P = \frac{\mu}{Ad} = E\varepsilon_0(\varepsilon - 1) = \kappa\varepsilon_0 E \tag{2.7}$$

ile hesaplanır. Denklem (2.7)'de yer alan *P* büyüklüğü polarizasyon olarak da bilinir ve birimi C/m^2 'dir. κ ise ortamın alınganlığı (süseptibilite) olarak bilinir. Elektrik polarizasyon; elektronik, atomik, yönelimli ve ara yüzey polarizasyonu olmak üzere dört çeşittir. Şekil 2.13'de polarizasyon türleri ε' ve ε'' parametlerinin frekansa göre değişimleri ile birlikte gösterilmiştir. İlgili polarizayon türlerine ait bilgiler ise aşağıdaki gibidir:



Şekil 2. 12 Polarizasyon Çeşitleri ve Frekans ile Değişimi [76].

Elektronik Polarizasyon:

Bir atom pozitif yüklü bir çekirdek ve etrafında negatif yüklü bir elektron bulutundan oluşur. Atoma dış bir elektrik alan uygulandığı takdirde elektriksel kuvvet elektron bulutunun konumunu çekirdeğe göre bir miktar değiştirir. Atom içinde elektronlar ve protonlar arasında negatiften pozitife doğru bir dipol moment oluşur. Bu duruma elektronik polarizasyon denir. Elektronik polarizasyon mor ötesi ile görünür bölge arasındaki frekans aralığında ($\approx 10^{15}$ Hz) gözlenir. Ayrıca, elektronik polarizasyon gözlenen materyallerde optik kırılma indisi ile dielektrik sabiti arasında Denklem (2.8)'de verilen Maxwell ilişkisi geçerlidir.

$$n^2 = \varepsilon \tag{2.8}$$

Atomik Polarizasyon:

Elektronik polarizasyonda olduğu gibi atomik polarizasyon da malzemelerin dışarıdan bir elektrik alana maruz kalınması sonucu oluşur. Burada elektrik alan, molekülleri oluşturan atomların veya iyonların birbirlerine göre yer değiştirmesine neden olur. Sonuç olarak pozitif ve negatif yüklü parçacıkların konumları bir miktar değişir. Atomik polarizasyon kızıl ötesi civarındaki frekans aralığında ($\approx 10^{12} - 10^{13}$ Hz) gerçekleşir.

Yönelimli Polarizasyon:

Yönelimli polarizasyon, radyo frekansı bölgesinde gerçekleşen bir polarizasyon türü olup dış elektrik alan etkisi olmaksızın dipol momente sahip olan moleküllerde gözlenmektedir. Dipollerin elektrik alan etkisiyle aynı yöne yönlenmesinden dolayı bu ismi almıştır. Dış etki ile birlikte dipoller yeni denge durumuna geçerken dış etki kaldırıldığında dipoller ilk konumlarına geçerler ve sonuçta toplam dipol moment sıfır olur [77].

Ara Yüzey Polarizasyonu:

Uzay yükü polarizasyonu olarak da bilinen ara yüzey polarizasyonu, malzemeden bir akım geçirildiğinde yüklerin, malzeme içerisindeki hareketleri esnasında yerel olarak birikmesinin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Bu açıdan, ara yüzey polarizasyonu bağlı yüklerin yer değiştirmesinden kaynaklanan diğer polarizasyon türlerinden farklı bir mekanizmaya sahiptir. Yükler, materyal içerisinde farklı iletkenliğe sahip yüzeylerin sınırlarında veya polimer matrisli kompozitlerin içerisindeki amorf ve kristal bölgeler arasındaki sınır bölgelerde birikirler [78].

Bu çalışmanın da odaklandığı polimer kompozitler, iki veya daha fazla bileşenin heterojen karşımları olarak ele alındığında, bu iki malzemedeki yük taşıyıcıların

relaksasyon sürelerinin farklı olması nedeniyle malzeme arayüzünde bir yük birikimi söz konusudur. Bu etki Maxwell-Wagner etkisi olarak da bilinmektedir.

Dışarıdan uygulanan bir elektrik alan etkisi ile materyal (polimer veya polimer kompozit) içerisinde hali hazır bulunan serbest yükler, büyük dipoller oluşturarak ara yüzeylere hareket etmeye zorlanır. Bu indüklenmiş dipoller harekete karşı bir eylemsizlik göstermekle birlikte uygulanan alanın değişimini ancak düşük frekans bölgesinde takip edebilmektedir. Bundan dolayıdır ki arayüzey polarizasyonu yalnızca düşük frekans bölgesinde gözlemlenebilmektedir. Öte yandan, polimer nanokompozitlerde arayüzey bölgelerinin artışı, elektriksel özelliklerinde arayüzey polarizasyonunun baskın olmasına neden olur [79].

2.3.2 Kompleks Elektriksel Geçirgenlik Fonksiyonu

Bu kısımda tezde üretilen örneklerin enerji depolama kabiliyetlerini belirlemekte kullanılan kompleks fiziksel büyüklükler ile onların bileşenleri hakında temel bilgiler verilmektedir. Kompleks elektrikel geçirgenlik fonksiyonu (ε^*) gerçek ve sanal olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır: (Bkz Denklem (2.9)).

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \tag{2.9}$$

Denklem (2.9)'da $j = \sqrt{-1}$ olmak üzere ε' ve ε'' sırasıyla kompleks elektrikel geçirgenlik fonksiyonunun gerçek ve sanal bileşenlerini temsil etmektedir. Gerçek bileşen materyalin enerji depolama kapasitesinin bir ölçüsü iken sanal bileşen materyalin dielektrik enerji kaybının bir ölçüsüdür. Ayrıca, ε' ve ε'' arasında Denklem (2.10)'daki bağıntı mevcuttur:

$$tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{2.10}$$

tanδ ifadesi dielektrik materyal içindeki elektriksel enerji kaybını temsil etmekle birlikte dielektrik relaksasyon, elektriksel iletkenlik ve dielektrik rezonans gibi parametlerin bilgisini de barındırır. Rezonans, materyale dışarıdan uygulanan elektrik alan frekansı ile materyal içinde yük taşıyıcıların atlama (hopping) frekansının çakışması durumudur. Öte yandan dielektrik relaksasyon süresi ise, uygulanan elektrik alan kaldırıldıktan sonra elektrik dipollerin orijinal yönelimlerine dönmeleri esnasında geçen süre olarak tanımlanır. Relaksasyon süresi (τ) ile relaksasyon frekansı (f_{max}) arasında Denklem (2.11)'deki gibi bir ilişki söz konusudur:

$$\tau = (2\pi f_{max})^{-1} \tag{2.11}$$

Ayrıca, relaksasyon süresi yük taşıyıcıların atlama olasığı (P) ile Denklem (2.12)'deki gibi ters orantılıdır:

$$P \propto \frac{1}{2\tau} \tag{2.12}$$

Bir dielektrik materyalin alternatif akım iletkenliği ise

$$\sigma_{AC} = \varepsilon_0 \omega \varepsilon'' = \varepsilon_0 \varepsilon' \omega tan\delta \tag{2.13}$$

ile ifade edilir.

2.4 Mekanik Dayanım

Herhangi bir alanda çalışılmak üzere seçilen bir materyalin mekanik özellikler açısından uygunluğu mekanik dayanım testleri ile belirlenmektedir. Bir materyale dışarıdan mekanik gerilim uygulandığında, materyalin gösterdiği tepkiye mekanik dayanım denir. Bu testler sonucunda elde edilen grafikler ile materyallerin kopma uzunlukları ve maksimum gerilmeleri tespit edilirken; malzemenin sertliği veya yumuşaklığı ile kopma enerjisi gibi parametler de hesaplanabilmektedir.

Bu kısımda mekanik dayanımın gerilme, uzama, Young modülü ve kopma enerjisi gibi parametreleri tanıtılmaktadır. Bu parametlerin belirlenmesi, üretilen materyalin kullanılmak istendiği alan için ne kadar uygun olduğunun tespiti için önemlidir.

Deformasyon olayı elastik ve viskoz olmak üzere iki ayrı altbaşlıkta incelenir. Bir malzemeye dış kuvvet uygulandığında uğradığı deformasyon, kuvvet kaldırıldığı zaman nötrleniyorsa bu deformasyon elastik bir deformasyondur ve süreç tersinirdir. Öte yandan, viskoz deformasyon olayında uygulanan kuvvet kaldırıldığında materyalin uğradığı deformasyon düzelmez. Bunun nedeni bu gibi materyellerin dış kuvvet etkisiyle moleküllerin tersinmez olarak yer değiştirmesidir. Polimerler hem elastik hem de viskoz deformasyon özelliklerini aynı anda barındırmalarından dolayı polimer deformasyonları viskoelastik deformasyon olarak kabul edilir [80].

Çeşitli polimerler için tipik gerilme-gerinim ($\sigma - \varepsilon$) eğrileri Şekil 2.14'deki gibidir.



Şekil 2. 13 Polimerlerin gerilim-gerinim davranışları [81].

Bir materyal, gerilim etkisi ile deforme olmaya başladıktan sonra malzemenin karakterine göre malzeme bir miktar doğrusal olarak uzar. Sıfır gerilime geri dönüldüğünde malzeme de tamamiyle ilk haline döner. Dolayısıyla bu bölge elastik deformasyon bölgesi olarak ele alınır. Ancak Şekil 2.15'de görüldüğü gibi gerinim değeri için kritik bir eşik aşıldığında (akma noktası, ε_a) artık doğrusal olmayan bölgeye geçilir ve gerinme tamamen ortadan kaldırılsa bile malzeme ilk haline geri dönemez. Bu kısım plastik deformasyon bölgesi olarak da nitelendirilebilir. Doğrusal olmayan bölgede gerinim arttıkça materyal uzamaya devam eder ve gerinim değerinde ikinci bir kritik değer aşıldığında ise kopma gerçekleşir. Şekil 2.15'teki grafik yardımıyla doğrusal bölgenin eğiminden Young modülü ve tüm grafiğin altında kalan alan yardımıyla da materyalin kopması için gerekli olan enerji miktarı hesaplanabilir.



Şekil 2. 14 Polimer için tipik bir gerilme-gerinim eğrisi [82, 83].

Young modulü, gerilimin gerinim ile doğrusal olarak arttığı doğrusal bölgede gerilim ile gerinim arasındaki sabit orandır ve ilk kez Thomas Young tarafından 1810 yılında tespit edilmiştir. Young modülü her materyal için parmak izi niteliğindedir. Doğrusal olmayan kısım başlamadan hemen önceki noktaya ise orantısal limit denir.

Doğrusal olmayan bölgede öncelikle materyal doğrusal olmayan elastik deformasyona maruz kalır. Orantısal limit bölgesi geçildikten sonra uygulanan gerilme materyal üzerinde daha hızlı bir uzamaya neden olur ve akma verimi noktasına gelindiğinde elastik deformasyonu tamamlanmış olur. Sonrasında ise kalıcı deformasyona başlar. Bu bölgede materyalin orta kısmı incelmeye başlar ve bu incelme plastik bölgeye kadar devam eder. Plastik bölgeye gelindiğinde gerilimde falza değişim görülmezken materyal uzamaya devam eder. Bu esnada polimer içindeki molekül zincirleri birbirlerinden uzaklaşırlar. Uzaklaşma esnasında moleküller kısmen kuvvet yönüne yöneldiğinden polimer içindeki uzamaya karşı direnç artar ve bu durum kopma noktasına kadar bu şekilde devam eder [84].

2.5 Radyasyonun Madde İle Etkileşim Mekanizmaları

Genel bilgiler kısmının son kısmı ise üretilen kompozitlerin iyonize radyasyonu ne derece perdeleyebildiğinin nasıl karakterize edildiğine ayrılmıştır. Bu bağlamda öncelikle radyasyon ile maddenin hangi fiziksel yollarla etkileşebileceği ifade edilmiştir. Bilindiği üzere, radyasyon genel olarak iyonize ve iyonize olmayan radyasyon olarak iki türde ele alınır. Radyasyon, enerjinin uzayda veya maddi bir ortamda dalgalar veya parçacıklar şeklinde yayılması veya iletilmesidir.Bu bağlamda bu enerji, X-ışını veya gamma ışınları gibi elektromanyetik dalgalar ile iletilebileceği gibi nötron veya alfa parçacıkları gibi parçacıklarca da transfer edilmektedir [85]. İyonize olmayan radyasyon, elektromanyetik spektrumda bir elektronu bir atomdan uzaklaştırmak ve bir iyona dönüştürmek için yeterli enerjiye sahip olmayan radyasyon türünü tarif ederken, iyonize radyasyon terimi, bir maddeyi iyonize etme yeteneğine sahip çeşitli parçacıkları veya elektromanyetik alanları tarif etmek için kullanılır. Şekil 2.16'da iyonize ve iyonize olmayan radyasyon çeşitleri elektromanyetik spektrumda frekans ve dakga boyu skalasına göre ayrı ayrı gösterilmiştir.



Şekil 2. 15 İyonize ve iyonize olmayan radyasyon spektrumu [86].

İyonize radyasyon, canlı hücrelerdeki atomları etkilemek ve böylece genetik materyallerine (DNA) zarar vermek için yeterli enerjiye sahiptir. İyonize radyasyona maruz kalan canlı organizmalar, maruz kaldıkları dozun miktarına göre tedavi edilebilir hasarlardan canlı organizmanın ölüme kadar giden ciddi hasarlara maruz kalabilirler. İyonize radyasyon madde ile temel olarak "fotoelektrik olay", "Compton saçılması" ve "çift oluşumu" mekanizmaları aracılığıyla üç farklı şekilde etkileşebilir. Bu etkileşimler madde üzerine gelen fotonların enerji düzeylerine ve gelen fotonla ektileşen maddenin atom numarasına göre farklılıklar göstermektedir (bkz. Şekil 2.16).



Şekil 2. 16 Foton enerjilerine ve malzemenin atom numarasına göre radyasyonun madde ile etkileşim çeşitleri [87].

Gama ışınlarının bir atom ile etkileşimi için toplam tesir kesiti,

$$\sigma_T = \sigma_f + \sigma_C + \sigma_C \tag{2.14}$$

denklem 2.14'deki gibi üç bileşenden oluşur. σ_f , σ_c ve σ_{ζ} değerleri sırasıyla fotoelektrik olay, compton saçılması ve çift oluşumu olaylarına karşılık gelen tesir kesiti değerleridir. Bu değerler gama ışını enerjisine veya soğurucu malzemeye bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir. Şekil 2.16'da görüldüğü üzere bazı enerji ve atom numarası değerleri arasında kalan bölgelerde, fotoelektrik olay, compton saçılması veya çift oluşumu olaylarının baskın olduğu görülmektedir. X-ışını ve düşük enerjili gama ışını bölgesinde fotoelektrik olay baskın olurken enerji değerleri yükseldikçe compton saçılması olayı baskınlaşır ve atom numarası azaldıkça compton olayı tesiri artmaktadır. Bu nedenle hafif çekirdekler için baskın olarak gözlenen durum compton saçılmasıdır. Öte yandan, elektron-pozitron çifti oluşumu yüksek enerji değerlerinde baskındır.

Fotoelektrik Olay:

Enerji yüklü fotonların soğurucu madde ile etkileşmesi sonucu yüzeyden elektron koparmasına fotoelektrik olay denir (bkz. Şekil 2.17). Foton, enerjisini yörünge elektronuna aktarmasının ardından üç olasılık geçerlidir. Elektron ona aktarılan enerji ile yüzeyden ayrılabilir, materyal içinde tüm enerjisi soğurulana kadar çarpışabilir veya bir başka elektrona sahip olduğu enerjiyi aktarabilir ve sönümlenir.



Şekil 2. 17 Fotoelektrik olayın temsili gösterimi [88].

Compton Saçılması:

Compton Saçılması bir fotonun bir maddenin en dış yörüngesindeki elektronuna enerji ve momentum aktarması sonucu oluşur ve Şekil 2.18'de gösterildiği gibi gerçekleşir. Radyasyonun madde ile etkileşiminde orta enerji bölgesi için en olası senoryo Compton olayıdır (bkz. Şekil 2.16).



Şekil 2. 18 Compton olayının temsili gösterimi [89].

<u>Çift Oluşumu:</u>

Yüksek enerjili gama ışınlarının madde içinde soğurulmasının başlıca yollarından biri çift oluşumudur. Çift oluşumunun gerçekleşmesi için, madde ile etkileşmek üzere felen fotonun enerjisinin iki elektronun durgun kütle enerjisine en azından eşit ($2\times0,511$ MeV=1,02 MeV) veya o enerjiden büyük olması gerekir. Dolayısıyla 1.02 MeV'den yüksek enerjiye sahip bir fotonun atom çekirdeği yakınından geçerken çekirdek tarafından soğrulması sonucu elektron-pozitron çifti oluşumuna "çift oluşumu" denir.



Şekil 2. 19 Çift Oluşumu mekanizmasının temsili gösterimi [90].

Oluşan elektron madde içinde atomla etkileşirken pozitron ise bir yörünge elektronu ile etkileşime girerek anhilasyon (yoketme) radyasyonu oluşturur. Anhilasyon radyasyonu

ise yine 0.511 MeV enerjili fakat birbirlerine zıt yöne hareket iki foton oluşturur (bkz. Şekil 2.19).

2.5.1 İyonize Radyasyondan Korunma Yolları

İyonize radyasyonun yukarıda bahsedilen insan sağlığını tehdit eden tehlikeli etkilerinden korunmak üç şekilde mümkündür:

- ✓ Radyasyon kaynağı ile olan mesafeyi arttırmak,
- Radyasyon kaynağı yakınında geçirilen zamanı kısaltmak ve
- ✓ Radyasyon kaynağı ile canlı organizma arasına zırhlayıcı koruyucu kalın bariyer koymak [91].

Yukarıda bahsi geçen "mesafe", "zaman" ve " zırhlayıcı bariyer kalınlığı" parametrelerine bağlı olarak alınan radyasyon dozunun değişimleri Şekil 2.21'de temsili olarak gösterilmiştir. Örneğin, radyasyon ortamda yol alırken, katettiği mesafenin karesi ile ters orantılı olarak enerjisini kaybetmektedir. Dolayısıyla radyasyondan korunmanın yollarından biri radyoaktif kaynaklardan olabildiğince uzakta bulunmaktır. Radyasyon nedeni ile alınacak zarar, bu kaynağa maruz kalınan süreyle ise doğru orantılı olduğundan, radyasyona maruz kalma süresini en aza indirmek alınabilecek bir başka önlemdir. Ancak tıbbi görüntüleme merkezlerinde ve nükleer tesislerde çalışanlar için radyoaktif kaynak ile aralarına yeterince mesafe koymak veya kısa süre çalışarak radyasyondan korunmak pek geçerli bir çözüm olmayacağından, iyonize radyayondan en etkin korunma yöntemi olarak zırhlar kullanılmaktadır. Bu yöntemde radyoaktif kaynak ile radyasyona maruz kalan kişi arasına başka deyişle zırhlar yerleştirilmektedir.



Şekil 2. 20 ALARA (As Low As Reasonably Achievable) prensibinin genel gösterimi.

İyonize radyasyonu zırhlamada en çok kullanılan malzeme yüksek atom numarasına istinaden kurşun ve kurşun türevleridir. Şekil 2.21'de bazı iyonize radyasyon türleri için çeşitli malzemelerin zırhlayıcılık özellikleri temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 2. 21 İyonize Radyasyonlar ve Zırhlayıcıları.

2.5.2 Radyasyon Zırhlama Parametreleri

Radyasyon zırhlayıcı malzemelerin homojen olması, gelen radyasyonu her doğrultuda zırhlaması açısından oldukça kritiktir. Ayrıca, zırhlayıcı malzemenin, gelen radyasyonun hepsini emebilmesi için yeterli bir kalınlıkta üretilmiş olması da son derece önemlidir.



Şekil 2. 22 Gelen radyasyonun şiddetinin malzeme için Beer-Lambert yasasına göre zayıflatılmasının temsili gösterimi.

Radyasyon bir madde içinde yol kat ederken maddeyi oluşturan atomlar ile bir önceki kısımda bahsedildiği çeşitli etkileşim mekanizmaları uyarınca etkileşir. I_0 şiddetli bir bir

radyasyon demeti, bir zırhlayıcı içinde d*x* uzunluğunda bir yol kat ettiğinde, radyasyon demetinin şiddetinde d*I* kadar bir değişimi gözlenir. Beer-Lambert yasası uyarınca (bkz Şekil 2.23), radyasyon demetinin malzeme içinde ilerlerken şiddetindeki azalma, zırhlayıcı malzemenin kalınlığı ile doğru orantılıdır [92] ve Denklem (2.15)'teki gibi tanımlanır:

$$-\frac{dI}{dx} = \mu I_0 \tag{2.15}$$

Denklem (2.15)'te μ , gelen radrasyon demeti enerjisi için zırhlayıcı malzemenin doğrusal azaltma katsayısıdır ve zırhlayıcı malzeme içinde birim uzunluk başına etkileşme ihtimalini temsil etmektedir. Denklem (2.15) sonlu bir *x* kalınlığı için integre edilip çözüldüğünde elde edilen denklem ise Beer-Lambert Yasası olarak bilinir:

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x}$$
(2.16)

Denklem (2.16)'de I_0 gelen radyasyon demetinin şiddeti iken I(x) ise radyasyon demetinin zırhlayıcı madde içinde x uzunluğundaki mesafeyi kat ettikten sonraki şiddetini temsil eder. Doğrusal azaltma katsayısının yanı sıra zırhlayıcı malzemenin yoğunluğuna bağlı olarak yine malzemenin radyasyonu perdelemesinin bir ölçüsü olan kütle azaltma katsayısı (μ_m) da tanımlanabilir:

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \tag{2.17}$$

kütle azaltma katsayısının birimi cm^2/g 'dır [93, 94].

Bir malzemenin gelen radyasyonu ne derece zayıflatabildiğini gösteren diğer parametreler arasında ortalama serbest yol (MFP) ve yarı değer kalınlığı (HVL) sayılabilir. Bu iki parametre de uzunluk boyutundadır.

Ortalama serbest yol, radyasyon demetinin zırhlayıcı madde içindeki ardışık iki etkileşimi arasında madde içinde etkileşimsiz kat ettiği yol olup genellikle cm biriminde ifade edilir.

$$MFP = \frac{1}{\mu} \tag{2.18}$$

Yarı değer kalınlığı ise, zırhlayıcı malzemeye başlangıçta I_0 şiddeti ile gelen radyasyon demetinin şiddetinin malzeme içinde yarıya ($I_0/2$) indiği kalınlıktır ve Denklem (2.19)'daki gibi tanımlanır:

$$HVL = \frac{\ln(2)}{\mu} \tag{2.19}$$

3 MATERYAL VE METOD

Bu bölümde ilk olarak PCz/BaO ve PVA/BaO nano kompozitlerinin üretiminde kullanılan PCz, PVA ve BaO bileşenlerinin sentezleri ile ilgili bileşenlerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerine ilişkin karakterizasyonlar (FTIR, SEM, TEM ve XRD) verilmiştir. Ardından nano kompozitlerin üretimi ve çeşitli yapısal karakterizasyonları (FTIR ve SEM) verilerek hem PCz hem de PVA polimer matrislerin ilgili yapısal özelliklerine BaO nano parçacık katkısının etkisi tespit edilmiştir. Son aşamada üretilen örneklerin enerji depolama özelliklerinin, mekanik dayanımlarının ve radyasyonu perdeleme performanslarının değerlendirilmesinde kullanılan teknikler ile deneysel ölçüm sistemleri ve bilgisayar programı hakkında bilgiler verilmiştir.

3.1 Materyaller

PCz sentezinde, karbazol monomeri (Arcos, CAS: 86-74-8), amonyum persulfat-APS (Merck, CAS: 77-54-0), diklorometan (Carlo Erba, CAS: 75-09-2) ve metanol (Merck) kullanılmıştır. BaO nano parçacıklar ise Baryum nitrat- $Ba(NO_3)_2$ (Carlo Erba, CAS: 10022-31-8), potasyum hidroksit-KOH (Merck, CAS: 1310-58-3) ve hidroklorik asit-HCl (Merck) kullanılarak sentezlenmiştir. PVA/BaO nano kompozitlerinde kullanılan PVA matrisi ise CAS: 9002-89-5 numarası ile Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

3.1.1 Materyal Karakterizasyonu İçin Kullanılan Cihazlar

- Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FTIR) Spektrometre: Numunelerin FTIR spektrumları Bruker marka TENSOR 27 model spektrometreyle 600 cm⁻¹ - 4000 cm⁻¹ aralığında elde edilmiştir.
- **Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM):** Örneklerin yüzey morfolojileri ve kabaca mikro metre mertebesindeki ortalama tanecik boyutlarının tayini Zeiss Supra 40VP model SEM ile gerçekleştirilmiştir.
- **X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi:** Sentezlenen BaO nano parçacık tozlarının XRD analizi XPERT PRO cihazından elde edilen XRD deseni yardımıyla belirlenmiştir.

 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM): Üretilen BaO nano parçacıklarının JEOL JEM 1220 model TEM ile görüntüleri elde edilmiş olup ortalama BaO parçacık boyutu hesabı gerçekleştirilmiştir.

3.1.2 Polikarbazol Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu bölümde PCz matrisin sentezi ile FTIR spektrometresi ve SEM görüntüleme aracılığıyla karakterizasyonuna yer verilmiştir. PCz sentezine Şekil 3.1'de gösterildiği gibi 50 mL diklorometan içinde 0,4 g karbazol (Cz) monomerinin çözülmesiyle başlanılmıştır. Benzer şekilde, 0,57 gram APS 50 mL diklorometan ile çözülmüştür. Tüm Cz monomerleri çözülene kadar karıştırma işlemine devam edilmiş ve sonunda solüsyon açık sarı bir renk almıştır. APS çözeltisi, dakikada 3 mL APS eklenecek şekilde Cz/diklorometan çözeltisine damla damla eklenmiştir. APS çözeltisi eklenmeye devam ettikçe solüsyonun renginin koyulaştığı görülmüştür. Elde edilen solüsyon oda sıcaklığında 650 rpm dönme hızıyla 24 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu işlem sonrası koyu yeşil rengini alan çözelti, filtre kâğıdı ile filtrelenmiş ve elde edilen çökelti metanol ile 5 kez yıkandıktan sonra 60 °C'de 72 saat kurutulmuştur.



Şekil 3. 1 PCz sentezinin şematik gösterimi.

Sentezlenen saf PCz için FTIR spektrometresi ile FTIR spektrumu elde edilmiştir (bkz. Şekil 3.2). Spektrumdaki 865 cm^{-1} 'de gözlenen bant PCz'nin karakteristik bandı olmakla birlikte 1416,4 cm^{-1} 'deki karbazol halkası titreşimi bandı da sentez sonucu elde edilen tozun PCz olduğunu destekler niteliktedir. Öte yandan, gözlenen diğer bantlar ve bu bantlara karşılık gelen fonksiyonel gruplar Tablo 3.1'de verilmiştir. Tablo 3.1'de de görüleceği üzere tüm bantlar bilimsel literatür ile PCz için bildirilen karakteristik bantlar bağlamında uyumlu içindedir.



Şekil 3. 2 Saf Polikarbazol FTIR Spektrumu

Tablo 3. 1 Sentezlenen PCz'e ait FTIR geçirgenlik bantları ve onlara karşılık gelenfonksiyonel gruplar.

Bant (cm^{-1})	Fonksiyonel Grup	Kaynaklar
746,31	PCz'nin aromatik yapısının halka	[27]
	bozulmasının titreşimleri	
865,39	Polikarbazol karakteristik bandı	[95]
1009,5	S=O bandı titreşimi	[96]
1146	C-H düzlem dışı büküm titreşimi	[27]
1416,4	Karbazol halkası germe titreşimi	[27]
1450-1600	Benzen halkasının iskelet titreşimi	[33]
1612	C=O germe titreşimi	[97]
3050	Aromatik veya Alifatik C-H bağları	[95]

Üretilen saf PCz'nin yüzey morfolojisi ise SEM ile karakterize edilmiş olup, Şekil 3.3'teki SEM görüntüsü elde edilmiştir. Şekil 3.3'te görüldüğü üzere, PCz molekülleri karnabahara benzer bir yapı sergilemektedir. Bu görüntü bilimsel literatürle uyum içindedir [27]. Ayrıca, bazı PCz moleküllerinin boyutunun 100 nm civarında olduğu görülmüştür.



Şekil 3. 3 Saf Polikarbazol SEM görüntüsü.

3.1.3 Saf PVA Filmin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

PVA filmleri Şekil 3.4'te gösterilen adımlar takip edilerek hazırlanmıştır. Şekil 3.4'te görüldüğü üzere 2 gram PVA tozu, 50 mL saf suya eklenmiş ve 90 °C ve 800 rpm dönme hızı ile 2 saat karıştırılmıştır. Ardından jel formuna geçen solüsyon, kalıba aktarılmış ve 60 °C'de 12 saat kurutulmuştur. Hazırlanan saf PVA filmin 4000 cm⁻¹-600 cm⁻¹ aralığındaki FTIR spektrumu ile parmak izi bölgesi, büyütülmüş olarak Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3. 4 Saf PVA film hazırlanış şeması.



Şekil 3. 5 Saf PVA'ya ait FTIR spektrumu.

Tablo 3.2'de ise saf PVA için elde edilen FTIR spektrumunda gözlenen karakteristik geçirgenlik bantları ve bu bantlara karşılık gelen fonksiyonel gruplar verilmiştir. Ticari olarak temin edilmiş olan saf PVA'nın FTIR bantlarının bilimsel literatürle uyumlu olduğu görülmüştür.

Bant (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup	Kaynaklar
834	C-C gerilme titreşimi	[98]
1088	C-O bükülme titreşimi	[98]
1239	C-H dalgalanma titreşimi	[98]
1327	C-H feformasyonu	[99]
1416	C-H bükülme titreşimi	[100]
1660	C=C gerilme titreşimi	[101]
2907	CH ₂ asimetrik gerilme titreşimi	[98]
3266	O-H gerilme titreşimi	[98]

Tablo 3. 2 Saf PVA'ya ait FTIR geçirgenlik bantları ve bu bantlara karşılık gelenfonksiyonel gruplar.

Üretilen saf PVA filmin yüzey görüntüsü ise yine SEM cihazı ile alınmış olup Şekil 3.6'da verildiği gibidir.



Şekil 3. 6 Saf PVA filmin SEM ile elde edilen a) yüzey ve b) enine kesit görüntüleri Şekil 3.6'da görüldüğü gibi saf PVA'ya ait SEM görüntüsü beklendiği üzere pürüzsüze yakındır ve bu görüntü literatür ile çok iyi uyum içerisindedir [98]. Ayrıca, enine kesit görüntüsü incelendiğinde, filmin kesilerek küçültülmesinden dolayı parçalanmalar gözlenmiştir.

3.1.4 BaO Nano Parçacıkların Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu bölümde BaO nano parçacıklarının sentez aşamaları detaylandırılmış ve sentezlenen BaO tozunun XRD deseni ve TEM görüntüleri yardımıyla karakterizasyonu yapılmıştır. BaO nano parçacık sentezi birlikte çöktürme (co-precipitation) adı verilen teknikle Şekil 3.7'de şematik olarak gösterilen adımlar takip edilerek gerçekleştirilmiştir. Birlikte çöktürme nano parçacık sentezinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Genellikle sol-jel işleminin bir yan dalı olarak düşünülen birlikte çöktürme yöntemi, oksit malzemeleri karıştırmak için kullanılan bir başka verimli yumuşak kimyasal yoldur. Kısaca, çözeltiden başlayan bu yöntem, başlangıç malzemelerinin ortak bir çözücü içinde çözülmesini ve ardından homojen ve tek fazlı bir inorganik katı oluşturacak şekilde bir çökeltici maddenin eklenmesini içerir. Çökelti daha sonra hedef oksit malzemesini üretmek için yüksek bir sıcaklıkta ayrıştırılabilir. Birlikte çökeltme, reaksiyon ortamında gerekli katyonların birbirine yakın tutulmasına yardımcı olur ve sol-jel sürecinde olduğu gibi bozunma sıcaklığını düşürür. Başlangıç malzemeleri, su veya diğer uygun çözücüler içinde kolaylıkla çözülebilen basit metal tuzları olabilmektedir [102].

Senteze, Şekil 3.7'deki gibi 50 mL saf su içinde 2 gram $Ba(NO_3)_2$ tozunun tamamen çözülmesi için 85 °C'de 850 rpm hız ile karıştırılma süreci ile başlanmıştır. Ayrı kaplarda ise 1,8 mL HCl ve 0,53 gram KOH 25 mL saf su ile karıştırılarak iki solüsyon hazırlanmıştır. Başlangıç pH değeri, HCl çözeltisi ile 2,20-2,40 arasında bir değere getirildikten sonra, KOH çözeltisi, $Ba(NO_3)_2$ çözeltisine damla damla eklenerek pH değeri 10,30-10,50 çıkarılmıştır. Bu esnada çözeltide beyaz çökeltiler gözlenmiştir. Solüsyon, 4 saat süreyle 850 rpm hızda karıştırılmaya devam edilmiştir. Sonrasında elde edilen çökelti saf su ile 3 kez yıkandıktan sonra 450 °C'de 3 saat tavlanarak BaO nano tozu elde edilmiştir.



Şekil 3. 7 BaO nano parçacıkların hazırlanma işlemi.

Sentezlenen BaO nano parçacıklarının TEM ile elde edilen görüntüsü Şekil 3.8'de verilmiştir. Şekil 3.8'de görüldüğü üzere BaO parçacıkları nispeten küresel şekle sahip olup tanecik boyutları 50 nm ila 90 nm arasında değişmektedir.



Şekil 3. 8 BaO nano parçacıklarının TEM görüntüsü.

Sentezlenen BaO nano parçacıklarının $2\theta = 10^{\circ} -70^{\circ}$ arasındaki XRD deseni ise Şekil 3.9'da verilmiştir. Şekil 3.9'a göre, numunenin $2\theta = 23,87^{\circ}$, 24,21°, 27,68°, 29,42°, 34,55°, 39,44°, 41,97°, 41,81° ve 46,77° açılarında Bragg kırınım zirveleri mevcuttur. İlgili zirveler sırasıyla (hkl) = (201), (211), (102), (310), (212), (111), (200), (112) ve (103) Miller indislerine karşılık gelmektedir. XRD analizi, BaO nano parçacıklarının tetragonal kristal yapıda kristalize olduğunu ve örgü parametrelerinin a = b = 4,3053 Å ve c = 3,456 Å olduğunu göstermiştir.



Şekil 3. 9 BaO tozunun XRD deseni.

Ayrıca, XRD desenindeki veriler yardımıyla BaO parçacıklarının ortalama tanecik boyutu (D_p) Debye-Scherrer yaklaşımı ile Denklem (3.1) uyarınca hesaplanmıştır.

$$D_p = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \tag{3.1}$$

Denklem (3.1)'de *K* bir sabit olup değeri 0,94 iken λ , XRD cihazında kullanılan Xışınının dalga boyudur. *B* ise yarı maksimum yüksekliğindeki tam genişlik (FWHM) ve θ ise Bragg açısıdır. Debye-Scherrer yaklaşımı sonucunda küresel şekilli partiküller için ortalama tanecik boyutu (çap cinsinden) 52,22 nm olarak hesaplanmıştır. Bu değer TEM görüntüsü ile de uyumludur.

Son olarak, nano BaO tozunun FTIR spektrumu alınarak, BaO tozu karakterize edilmiştir (bkz. Şekil 3.10). 693,65 cm⁻¹ ve 1413,08 cm⁻¹ değerlerinde tespit edilen iki bant baryum oksiti karakterize eden tipik bantlardır. Ayrıca, FTIR spektrumunda gözlenen diğer bantlar ile bu bantlara karşılık gelen fonksiyonel gruplar Tablo 3.3'te listelenmiştir.



Şekil 3. 10 Baryum oksitin FTIR spektrumu.

Tablo 3. 3 BaC) geçirgenlik	bantları ve	bu bantlara	karşılık g	gelen for	ıksiyonel	gruplar
----------------	---------------	-------------	-------------	------------	-----------	-----------	---------

Bant (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup	Kaynaklar

693,65	Ва-О Ваğı	[103]
855,2	Asimetrik NO_3^{-1} iyon titreşimleri	[103]
1059,21	O-O gerilme titreşimleri	[104]
1413,08	BaO nano parçacıkları CO_2 absorbsiyonu	[104]
1750,1	O-H gerilme-bükülme titreşimleri	[104]

3.1.5 PCz/BaO Nano Kompozitlerin Hazırlanışı ve Karakterizasyonu

PCz/BaO nano kompozitler mekanik karıştırma yöntemiyle hazırlanmıştır. Elektriksel ölçümler ve radyasyon perdeleme ölçümleri için PCz/BaO nano kompozitler kütlece farklı yüzdelerde BaO nano parçacık içerecek şekilde hazırlanmıştır. İlgili ölçümler için hazırlanan kompozitlerde kütlece BaO nano parçacık katkı yüzdeleri Tablo 3.4'te verilmiştir.

	%2,5	%5	%7,5	%10	%15	%20	%30
Dielektrik Ölçümler	X	X	x	х	x		
Radyasyon Zırhlama		X		X	X	X	X

Tablo 3. 4 PCz Matrisine eklenmiş BaO nanoparçacıkların kütlece yüzdeleri.

Kompozitlerin hazırlanış aşamaları Şekil 3.11'de verildiği gibidir. Kompozit hazırlama süreci kütlece uygun miktarlarda PCz ve BaO tozlarının havanda 10 dakika dövülmesini ve sonrasında toz karışımın 60 °C'de 5 saat fırınlanmasını kapsamaktadır. Ardından gerek elektriksel gerekse de radyasyon perdeleme deneyleri için örnekler soğuk baskı yöntemiyle 1,9-2 ton kuvvet uygulanarak silindirik tabletlere dönüştürülmüştür. Elektriksel ölçümlerde tabletlerin çapı 6,2 mm olup kalınlıkları 1,65-2 mm arasında değişirken, radyasyon perdeleme deneylerinde örneklerin çapı 10-10,23 mm ve kalınlıkları ise 5,58-7,19 mm aralığında olmuştur.



Şekil 3. 11 PCz/BaO nano kompozit tabletlerin hazırlanma işlemi Üretilen PCz/BaO nano kompozitlerin FTIR spektrumları Şekil 3.12'de verilmiştir. Şekil 3.12'de gözlendiği gibi, kompozitler PCz'in karakteristik bantlarını sergilemektedirler. Bununlar birlikte, kompozitlerde özellikle yüksek BaO nano parçacık katkılarında daha belirgin olmakla birlikte, BaO katkısından dolayı 692 cm⁻¹, 855 cm⁻¹ ve 1413,08 cm⁻¹'de yeni bant oluşumları tespit edilmiştir. Ayrıca, BaO katkı oranlarının artmasıyla birlikte, saf PCz'nin FTIR spektrumuna göre, hemen hemen tüm bantlarda geçirgenliğin düştüğü gözlenmiştir. İlgili düşüş, BaO ile PCz arasındaki ara yüzey etkileşmesi ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 3. 12 Saf PCz ve PCz/BaO nano kompozitlerin FTIR spektrumları

3.1.6 PVA/BaO Nano Kompozit Filmlerin Hazırlanışı ve Karakterizasyonu

PVA/BaO nano kompozitleri kütlece %0,5, %1, %2, %3, %4, %5 nano BaO parçacık tozu içerek şekilde Şekil 3.14'teki aşamalar takip edilerek hazırlanmıştır. Bu süreçte, uygun miktarda PVA tozu 50 mL saf su içerisine eklenmiş ve karışım 90 °C'de 850 rpm hızda 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Diğer taraftan, her kompozit için uygun miktarda BaO tozu 50 mL saf su içine eklenerek 90 °C'de 2 saat sonikatörde ultrasonik titreşime maruz bırakılmıştır. Sonrasında, BaO solüsyonu, dönmekte olan PVA solüsyonuna 30 dakika boyunca damla damla eklenmiş ve solüsyon 90 °C'de 1 saat daha sonikatörde tutulmuştur. Son aşamada elde edilen PVA/BaO solüsyonu film kalıplarına aktarılmış ve 60 °C'de 12 saat boyunca kurutulmuştur.



Şekil 3. 13 PVA/BaO nano kompozit filmlerin hazırlanma süreci

PVA/BaO nano kompozitlerin kimyasal yapısı hakkındaki temel bilgiler Şekil 3.15'te verilen FTIR spektrumları yardımıyla incelenmiştir. Ana matris PVA olduğundan ve BaO katkı yüzdesi son derece düşük olduğundan kompozitlerin FTIR spektrum karakteristiğinde PVA karakteristik bantları son derece baskındır. Bununla birlikte, artan BaO nano parçacık katkısı ile 692 cm⁻¹, 855 cm⁻¹ ve 1413,08 cm⁻¹ dalga sayısı civarında yeni bant oluşumları ve halihazırda olan bantlarda ise keskinleşmeler gözlenmiştir.



Şekil 3. 14 Saf PVA ve PVA/BaO nano kompozit filmlerin FTIR spektrumları

<u>PVA/BaO Nanokompozit Filmlerin SEM Analizi</u>



Şekil 3. 15 Bazı PVA/BaO nano kompozit filmlerin SEM ile elde edilen yüzey ve kesit alan görüntüleri

Sentezlenmiş bazı PVA/BaO kompozitlerin SEM görüntüleri Şekil 3.15'daki gibidir. 3. bölümde Şekil 3.6'da verilen saf PVA'nın SEM görüntüsü ile kıyaslandığında PVA/BaO nano kompozit filmlerin yüzey bölgesinde BaO katkısı görülmektedir. Öte yandan, kesit alan görüntüleri incelendiğinde, BaO katkısının sadece yüzeyde değil, PVA filme gömülü olduğunu göstermektedir.

3.2 Üretilen Kompozitlerin Elektriksel Özelliklerinin, Mekanik Dayanım Parametrelerinin ve İyonize Radyasyonu Zayıflatma Performanslarının Tayininde Kullanılan Metotlar

Bu kısımda tezde üretilen numunelerin elektriksel özelliklerinin, mekanik dayanım parametrelerinin ve iyonize radyasyonu zayıflatma performanslarının belirlenmesinde kullanılan deneysel yöntemler ve deney düzenekleri hakkında temel bilgiler ile teorik olarak kütle zayıflatma parametresi, MFP, HVL ve TVL hesabında kullanılan WinXCom programı hakkında bilgiler verilmiştir.

3.2.1 Örneklerin Dielektrik Özelliklerin Belirlenmesinde Kullanılan Deney Düzeneği ve Yöntem

Bölüm 3.1.5'te bahsedildiği gibi soğuk baskı metoduyla tablet haline getirilmiş saf PCz'ün ile kütlece %2,5, %5, %7,5, %10 ve %15 BaO içeren PCz/BaO nano kompozitlerinin frekansa bağlı elektriksel özellikleri Wayne Kerr marka 6500B model empedans analizör ile 20 Hz - 15 MHz frekans aralığında ölçülmüştür. Ölçümler oda sıcaklığında dairesel şekilli 7,236 mm çaplı altın elektrotlar arasına örneklerin yerleştirilmesi suretiyle gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneğinin fotoğrafı Şekil 3.16'de görülebilir. Kalın film formundaki ve kalınlıkları 0,143-0,207 mm aralığında değişen saf PVA ile PVA/BaO nano kompozitlerin oda sıcaklığında frekansa bağlı elektriksel özellikleri de aynı şekilde ölçülmüştür.

Ölçümler her bir numune için yaklaşık iki dakika kadar sürmekte olup çıktılar frekansa bağlı olarak ε' , ε'' , $tan\delta$ ve σ_{AC} gibi çeşitli elektriksel parametrelerin belirlenmesine olanak sağlamaktadır.



Şekil 3. 16 Frekansa bağlı elektriksel ölçümlerin gerçekleştirildiği ölçüm seti

3.2.2 Örneklerin Mekanik Dayanım Parametrelerinin Belirlenmesinde Kullanılan Deney Düzeneği ve Yöntem

PVA/BaO numunelerin mekanik dayanım parametreleri bilgisayar destekli LABOMAK marka mekanik dayanım cihazı ile tespit edilmiştir (bkz. Şekil 3.17).



Şekil 3. 17 a) Mekanik dayanım cihazı b) Mekanik dayanım cihazı kontrol paneli.

Dairesel film formunda sentezlenmiş olan PVA/BaO nano kompozit filmler öncelikle Şekil 3.18'da görülmekte olan ve (ASTM D638-10) mekanik dayanım standartlarınca tip 5 (Type V) olarak adlandırılan formata uygun geometriye getirilmiştir. Çeşitli denemeler ardından optimum çekme hızı 20 mm/s olarak tespit edilmiştir. Numuneler uygun geometriye getirildikten ve optimum çekme hızı belirlendikten sonra numune cihazın kıskaçlarına tutturulmuş ve bu şekilde tüm numuneler için Gerilim-Gerinim $(\sigma - \varepsilon)$ grafikleri elde edilmiştir.



 $\begin{array}{ll} L &= 13,165 \mbox{ mm} & W = 3,374 \mbox{ mm} \\ L_0 &= 63,000 \mbox{ mm} & W_0 = 9,50 \mbox{ mm} \end{array}$

Şekil 3. 18 Mekanik dayanım için uygun numune geometrisi [105].

3.2.3 Radyasyon Zırhlama Özelliklerinin Belirlenmesi

PCz/BaO nano kompozitlerin düşük, orta ve yüksek enerjili gama ışınlarını zırhlama özelliklerinin belirlenmesi için radyoaktif kaynak olarak Ba-133, Cs-137 (662 keV) ve Co-60 (1173 keV-1332 keV) noktasal kaynakları kullanılmıştır. Ba-133 kaynağı 81 keV ve 356 keV'luk foton yayınlarken Cs-137 kaynağı, 663 keV enerjili foton kaynağı olarak kullanılmıştır. 1173 keV ve 1332 keV yüksek enerjili gama ışınları ise Co-60 kaynağından elde edilmiştir. Numunelerden geçen radyasyon şiddetinin belirlenmesinde ORTEC marka 905-4 model NaI(Tl) dedektörü kullanılmıştır. Şekil 3.19'de ölçüm sisteminin üstten görünüşü ile birlikte ölçümler esnasında radyoaktif kaynak-numune ve numune-dedektör arası mesafeler gösterilmiştir. Her ölçüm sonrası dedektöre gelen veriler bilgisayara aktarılmış ve veriler Maestro programı ile incelenmiştir.



Şekil 3. 19 Radyasyon zırhlama deney düzeneği

Ölçümlerde hatanın en aza indirilebilmesi için her bir ölçüm 1200 saniye boyunca sürdürülmüş ve her ölçüm üç kez tekrarlanmıştır. Öncelikle deney düzeneğinde hiçbir zırhlayıcı numune olmaksızın, dedektör tarafından arka plan (back ground) sayımı alınmış ve her bir kaynak için I_0 değerleri belirlenmiştir. Ardından aynı işlemler her bir numune için tekrar edilmiş ve elde edilen verilerin Beer-Lambert kanununa uygulanması ile numunelerin doğrusal azaltma katsayıları belirlenmiştir. Son olarak her bir numunenin yoğunlukları Archimedes prensibi yardımıyla deneysel olarak belirlenmiş (bkz. Tablo 3.5) ve μ/ρ , HVL ve MFP değerleri hesaplanmıştır.

Numuneler	Yoğunluklar (g/cm³)			
PCz	1,6082			
PCz/% 5 BaO	1,6237			
PCz/% 10 BaO	1,6708			
PCz/% 15 BaO	1,7661			
PCz/% 20 BaO	1,7880			
PCz/% 30 BaO	1,8146			

Tablo 3. 5 PCz/BaO tabletlerin yoğunlukları

Tablo 3.5'teki veriler artan BaO nano parçacık katkısına bağlı olarak yoğunluğun hiyerarşik bir şekilde arttığını göstermiştir. Şekil 3.19'de gösterilen deney düzeneği ile 5 farklı foton enerjisi için örneklerin radyasyonu zırhlama parametreleri deneysel olarak belirlendikten sonra, aynı foton enerjileri için örneklerin teorik olan beklenen kütle azaltma katsayıları ile HVL ve MFP uzunlukları WinXCom programı ile belirlenmiştir. Bilindiği üzere, WinXCom programı XCOM programının Windows platformu için Gerward ve arkadaşlarınca geliştirilmiş versiyonudur [106]. Hem Berger ve Hubbell tarafından geliştirilmiş olan XCOM programı [107] ile hem de onun Windows versiyonu olan WinXCom ile 1 keV ila 100 GeV arasındaki enerjilerde herhangi bir element, bileşik veya karışımın kütle zayıflama katsayılarını veya foton etkileşim kesitlerini hesaplamak mümkündür.

4 BULGULAR

Bu bölümde tez çalışmaları kapsamında yapılmış deneylerden ve teorik hesaplamalardan elde edilen bulgular verilmiştir. Öncelikle, tablet formundaki PCz/BaO nano kompozitlerin ve film formundaki PVA/BaO nano kompozitlerin dielektrik özelliklerine ilişkin deneysel veriler sunulmuştur. Ardından PCz/BaO tabletlerin radyasyon zırhlama özellikleri hem deneysel hem de teorik olarak incelenmiştir. Bulgular bölümünün son kısmında ise PVA/BaO filmlerinin mekanik dayanım deneylerinden elde edilen bulgular ifade edilmiştir.

4.1 Nano kompozitlerin Frekansa Bağlı Elektriksel Özellikleri

Bu bölümde PCz/BaO ve PVA/BaO nano kompozitlerin empedans analizör ile yapılan çeşitli elektriksel ölçümleri sonucunda elde edilen ve enerji depolama performansları ile frekansa bağlı elektriksel iletkenlikleri gösteren bulgular verilmektedir.

4.1.1 PCz/BaO Nano Kompozitlerin Frekansa Bağlı Elektriksel Özellikleri

PCz/BaO örneklerinin frekansa bağlı elektriksel özellikleri içerisinde incelenen ilk parametre enerji depolama kapasitesi ile doğrudan ilgili olan ε' parametresidir. Saf PCz ile PCz/BaO nano kompozitlerin ε' parametresinin frekansa bağlı değişimi 20 Hz ile 20 kHz frekans aralığında Şekil 4.1'deki gibi elde edilmiştir. Şekil 4.1'deki eğriler, düşük frekans bölgesinde yüksek bir polarizasyonu işaret etmektedir. Öte yandan, frekans arttıkça ε' değerleri azalmaya başlamış ve bir noktadan sonra ε' değeri her örnek için neredeyse sabit kalarak ve aynı değere inmiştir.


Şekil 4. 1 Saf PCZ ile PCz/BaO nano kompozitlerinin $\varepsilon' - f$ grafikleri. Şekil 4.1'deki $\varepsilon' - f$ değişimleri numunelerin içindeki elektrik dipollerin düşük frekans bölgesinde elektrik alanı takip edebildiğini, buna karşın elektrik alan sinyallerinin frekansı yükselmesi halinde elektrik dipollerin elektrik alanla yönlenemediğini göstermektedir. Bunun sonucu olarak tüm numunelerde düşük frekans bölgesinde yüksek bir polarizasyon olurken; frekansın artmasıyla bu durum tersine dönerek Şekil 4.1'deki genel karakteristik elde edilmektedir.

Elektrik alan sinyallerinin frekansı elektrik dipollerin takip edebileceğinden çok daha yüksek olduğunda grafikte sıfıra yakın ε' değerleriyle karakterize bir plato gözlenmektedir. $\varepsilon' - f$ grafiklerindeki bu genel eğilim Maxwell-Wagner (MW) ara yüzey polarizasyonu olarak adlandırılır [108]. Bilindiği üzere, bir malzeme içinde metal-yarıiletken veya yarıiletken-yalıtkan karışımı söz konusu olduğunda, iyi iletken bölgelerin daha az iletken bölgeler ile çevrilmesi sonucunda ara yüzeylerde yük birikimi olur. Böylece, MW ara yüzey polarizasyonu gerçekleşir. Bu ara yüzey etkileşmelerinin polimerler ve polimer kompozitler için de geçerli olabileceği Hedvig tarafından da öne sürülmüştür [109]. ε' değerlerinin frekans ile değişimleri tüm örnekler için aynı karakteristikte olmakla birlikte, düşük frekans bölgesinde BaO nano parçacık katkısının bir sonucu olarak ε' değerlerinde bazı artışlar olduğu tespit edilmiştir. ε' değerlerinde gözlenen bu değişimler seçilen bazı düşük frekanslar için Tablo 4.1'de verilmiştir.

Numuneler	20 Hz	50 Hz	100 Hz	$\Delta \mathcal{E}'$
PCz	8,413×10 ⁷	4,719×10 ⁷	$2,747 \times 10^{7}$	8,4129×10 ⁷
PCz/% 2,5 BaO	8,452×10 ⁷	4,998×10 ⁷	3,191×10 ⁷	8,4519×10 ⁷
PCz/% 5 BaO	9,446×10 ⁷	5,048×10 ⁷	3,472×10 ⁷	9,4459×10 ⁷
PCz/% 7,5 BaO	9,806×10 ⁷	5,401×10 ⁷	$3,752 \times 10^{7}$	9,8059×10 ⁷
PCz/% 10 BaO	12,630×10 ⁷	7,198×10 ⁷	4,617×10 ⁷	$12,629 \times 10^{7}$
PCz/% 15 BaO	10,322×10 ⁷	5,914×10 ⁷	4,060×10 ⁷	10,321×10 ⁷

Tablo 4. 1 Bazı düşük frekanslar için öreklerin ε' değerleri [110].

BaO nano parçacıkları katkısı ile birlikte Tablo 4.1'de de görüldüğü üzere ε' değerleri saf PCz matrisine kıyasla kompozitlerde artmıştır. Bu durum ağırlıkça PCz/%10 BaO kompozitinde maksimum değere ulaştıktan sonra bir miktar düşmüştür. BaO molekülü elektronegatifliği 2'den büyük olduğundan polar bir moleküldür. Böylece BaO moleküllerinin PCz zincirine eklenmesi ile karmaşık geçirgenliğin gerçek kısmının arttığı gözlenmiştir. Ayrıca, BaO nano parçacıkların PCz zincirine bağlanmasıyla –OH polar grupları da oluşabilmektedir. Ancak kompozitler belirli bir katkı miktarına ulaştığında fazladan bir katkı yaparak polarizasyonu artıramamaktadır [111]. Diğer bir taraftan BaO nano parçacıklarının bir miktar topaklanması da ε' değerlerinin %10 BaO katkısından sonra azalmasını nedeni olabilir.

Nano kompozitlerin toplam kutuplanabilirlikleri Denklem 4.1 ile dielektrik dayanımın hesaplanması ile değerlendirilmiştir.

$$\Delta \varepsilon' = \varepsilon'_{s} - \varepsilon'_{\infty} \tag{4.1}$$

Denklem 4.1'de ε'_s düşük ve ε'_{∞} yüksek-frekans olmak üzere kompleks geçirgenliğin limit değerleridir. Dielektrik dayanım değerleri Tablo 4.1'de verilmektedir. En yüksek dielektrik dayanım PCz/%10 BaO nano kompozitinde görülürken daha yüksek BaO katkısında bu değer azalmıştır. Kompozitler içinde saf PCz matrisine göre daha fazla polar grup olduğundan, dielektrik dayanım değerlerinin daha yüksek olması beklenen bir sonuçtur.

Saf PCz matrisine BaO katkılanması ile elde edilen kompozitlerin ve saf PCz matrisinin enerji kayıpları Şekil 4.2'de verilmiş olan kayıp tanjant grafiği ile incelenmiştir.





$$\tau = (2\pi f_{max})^{-1} \tag{4.2}$$

şeklinde ifade edilebilir.

Numuneler	Relaksasyon Süreleri (ms)
PCz	0,282
PCz/%2,5 BaO	0,214
PCz/%5 BaO	0,323
PCz/%7,5 BaO	0,370
PCz/%10 BaO	0,425
PCz/%15 BaO	0,323

Tablo 4. 2 PCz/BaO numunelerin relaksasyon süreleri.

Dielektrik kayıp kavramı elektriksel iletkenlik ve materyal içerisindeki yük taşıyıcıları sayısına bağlı olduğundan, maksimum tanjant kaybının gözlendiği f_{max} frekansının BaO katkısı ile değişimini incelemek aynı zamanda BaO katkısının PCz'nin iletkenliği üzerindeki etkisinin de dolaylı olarak yorumlanabilmesine izin verir. Buna göre, Şekil 4.2'de görüldüğü üzere PCz/%2,5 BaO kompoziti en yüksek f_{max} değerine sahip olarak en düşük relaksasyon süresini sergilemektedir (bkz. Tablo 4.2). Hossen ve Hossain'ın çalışmalarında ifade ettikleri gibi dielektrik relaksasyon süresi yük taşıyıcılarının atlama olasılığı ile Denklem (4.3)'de verildiği gibi ters orantılıdır [114].

$$P = \frac{1}{2\tau} \tag{4.3}$$

Denklem (4.3)'e göre maksimum iletkenliğe karşılık gelen en yüksek atlama olasılığı, ancak en kısa relaksasyon süresine ulaşılması durumunda mümkündür. Böylelikle yüksek iletkenlik vaat eden numuneler tespit edilebilmektedir. Diğer yandan kompleks elektriksel geçirgenliğin sanal kısmının frekansa bağlı değişimi de Şekil 4.3'teki gibi elde edilmiştir.



Şekil 4. 3 Saf PCZ ile PCz/BaO nano kompozitlerinin kompleks elektriksel geçirgenliğin sanal kısmının frekansa bağlı değişimleri

Benzer şekilde, Şekil 4.3'te de polarizasyonun yüksek olduğu düşük frekans bölgesine yoğunlaşılırsa, düşük frekans bölgesinde yalnızca %2,5 ve %5 katkılarında saf PCz'den daha düşük ε'' değerlerinin kaydedildiği ve en düşük ε'' değerinin PCz/%2,5 BaO nano kompozitinde olduğu görülmektedir. Öte yandan, %10 BaO katkısında saf PCz'ye göre hem ε' hem de ε'' parametrelerinde maksimum değerlerin gözlenmiş olması polimer zincirinde maksimum miktarda kutuplanabilir fonksiyonel grubun oluşmuş olması ile ilişkilendirilebilir.

Tanjant kaybı analizinde yapılan iletkenlik yorumlarını desteklemek adına numunelerin alternatif akım iletkenlik değerleri

$$\sigma_{AC} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' = 2\pi \varepsilon_0 \varepsilon' tan\delta \tag{4.4}$$

formülü uyarınca hesaplanmıştır. Denklem (4.4)'de ω açısal frekansı temsil etmektedir. Artan frekans ile örneklerin elektriksel iletkenliklerinin değişimleri e-logaritma tabanında Şekil 4.4'teki gibi elde edilmiştir.



Şekil 4. 4 Saf PCZ ile PCz/BaO nano kompozitlerinin alternatif akım iletkenliğinin frekansla değişimleri

İlk olarak saf PCz'nin açısal frekans ile iletkenlik değişimine bakılacak olunursa, PCz'nin düşük frekans aralığında dar bir bölgede frekanstan bağımsız bir iletkenlik özelliği sergilediği gözlenmektedir. Bu özellik, PPy ve PANI gibi diğer iletken polimerlerde de gözlenen karakteristik bir özelliktir [115]. Ardından orta açısal frekans bölgesinde, frekansla keskin bir değişim yani dispersiyon gözlenir. Ancak maksimum tanjant kaybının gözlendiği $\omega_{max} = 2\pi f_{max}$ maksimum açısal frekans değeri aşıldıktan sonra artan açısal frekans ile saf PCz'nin iletkenliği azalmaya başlar. ω_{max} açısal frekansından daha büyük açısal frekanslarda iletkenliğin azalma eğilimi, tanjant kaybı grafiğinde görülen keskin zirve ile ilişkilendirilebilir. Böylesi tek ve keskin bir zirvenin gözlenmesi relaksasyon süresinin bir dağılımdan ziyade tek bir değere sahip olması gerektiğini ima etmektedir. Bu bağlamda, Denklem (4.4)'e göre ω_{max} 'tan daha yüksek değerlerde, artan açısal frekans ile birlikte alternatif akım iletkenliğinde düşüş görmek oldukça mümkündür. Dahası, Şekil 4.4'te görüldüğü gibi tüm kompozitler de saf PCz ile aynı karakteristiği sergilemektedir. Ayrıca, tüm numuneler için doğru akım iletkenliği (σ_{DC}) ekstrapolasyon metoduyla Şekil 4.3'teki grafiklerden elde edilmiş ve Tablo 4.3'e işlenmiştir.

Materyal	σ_{dc} (Sm ⁻¹)	n
Saf PCz	0,117	0,966
PCz /%2,5 BaO	0,120	0,856
PCz /%5 BaO	0,119	0,924
PCz /%7,5 BaO	0,069	1,028
PCz /%10 BaO	0,024	1,066
PCz /%15 BaO	0,041	1,135

Tablo 4. 3 Saf PCz ile PCz/BaO nano kompozitlerinin dc iletkenlik değerleri ve *n* faktörleri [110].

Saf PCz'nin dc iletkenliği 0,117 Sm⁻¹ iken PCz/%2,5 BaO kompoziti 0,120 Sm⁻¹ ile yine en yüksek iletkenlik değerini sergilemiştir. Orta frekans bölgesinde numunelerin iletkenliklerinin Jonscher evrensel yasasına [116, 117] ne ölçüde uygun olduğunu belirlemek için her bir örneğin n değeri Denklem (4.5) ile verilen ilişkiye göre hesaplanmış ve Tablo 4.3'e eklenmiştir.

$$\sigma_{AC} \propto \omega^n \tag{4.5}$$

Tablo 4.3'ten görüldüğü üzere, %2,5 ve %5 BaO katkıları hariç, tüm numuneler için n değeri 1'den büyüktür. Literatürde görüleceği gibi, bazı bileşikler [118], camsı yapılar [119] ve kristaller [120] 1'den büyük n değerlerine sahip olabilmektedir. Burada 0<n<1 koşulundaki sapma miktarı, malzeme içinde farklı uzunluklarda ideal iletim ağlarının oluşumu hipotezi ile teorik olarak açıklanmıştır. Bilindiği üzere, polimer ağ yapısı farklı uzunluklarda, farklı biçimsel bozukluklarda ve farklı yönlerdeki polimer zincirlerinden oluşmaktadır. Bu bağlamda, yük taşıyıcıların hem polimer zinciri üzerinde hem de çapraz bağlı polimer zincir kümeleri boyunca sıçrama (hopping) yapması ile elektriksel iletkenlik oluşur. Yukarıda açıklandığı gibi, numunelerin boyutlarına kıyasla yeterince uzun bir ağ iletim yolu kurulursa polimerlerde elektriksel iletkenlik elde edilir [115]. Artan BaO katkısı ile birlikte PCz'nin alternatif akım iletkenliğinin iyileşmesi ve aynı frekans aralığında n değerlerinin 1 civarında olması PCz polimer zincirinde yeterince iletken yol ağlarının oluştuğuna işaret etmektedir.

4.2 PVA/BaO Nanokompozitlerin Dielektrik Özellikleri

Kalın film formunda üretilen saf PVA ile PVA/BaO nano kompozitlerin oda sıcaklığında frekansa bağlı elektriksel özellikleri 20 Hz-15 MHz aralığında kompleks elektriksel geçirgenlik fonksiyonunun gerçek ve sanal bileşenleri ile kayıp tanjantı ve ac iletkenlik bağlamında ele alınmıştır. Bu noktadan hareketle, saf PVA ile PVA/BaO nano kompozitlerin oda sıcaklığında empedans analizör ile ε' parametresinin frekansla değişimi Şekil 4.5'te verilmiştir. Tüm örnekler için nano BaO katkı yüzdesinden bağımsız olarak frekansa bağlı ε' değişimleri ara yüzey polarizasyonunun varlığını işaret etmektedir. Zira ε' değerleri, muhtemelen ara yüzey polarizasyonunun varlığından dolayı, yalnızca düşük frekanslarda yüksek değerler almakta ve frekans arttıkça ε' değerleri azalmaktadır. Çünkü yüksek frekanslarda malzemenin polar moleküler dönme hareketi, uygulanan bir elektrik alanda dengeyi elde etmek için yeterince hızlı olmamaktadır [121, 122]. Bu noktadan hareketle, BaO nano partiküllerinin PVA matrise katkılanmasının olası bir sonucu olarak, ara yüzey polarizasyonunun, polarizasyona en önemli katkıyı yapan unsur olduğu düşünülebilir [123, 124].



Şekil 4. 5Saf PVA ve PVA/BaO nano kompozitlerin kompleks elektriksel geçirgenlik
fonksiyonlarının ε' bileşenlerinin frekansla değişimleri

Bu durumun bir sonucu olarak da Şekil 4.5'te görüldüğü üzere düşük frekans bölgesinde ε' değerlerinde katkıya bağlı olarak bir dalgalanma gözlenmektedir. Düşük frekans bölgesinde bazı frekans değerleri için kütlece % BaO nano parçacık katkısına göre ε' değerlerinin değişimi Tablo 4.4'teki gibi gerçekleşmiştir.

Kütlece % BaO Katkısı	0	0,5	1	2	4	5
f = 20 Hz	4,177	2,297	3,378	3,334	4,941	9,086
f = 50 Hz	3,717	2,056	2,808	2,994	4,088	8,872
f = 100 Hz	3,373	1,927	2,550	2,688	3,428	8,686

Tablo 4. 4 Düşük frekans bölgesindeki bazı frekanslar değerleri için saf PVA ilePVA/BaO nano kompozitlerin ε' değerleri.

Tablo 4.4'teki değerler analiz edildiğinde, özellikle kütlece %0,5 BaO nano parçacık katkısında ε' değerinde söz konusu dalgalanmanın saf PVA'ya göre azalma yönünde olduğu görülmektedir. Öte yandan, katkı yüzdesi arttıkça önce saf PVA'dan yine düşük olmakla birlikte ε' değerlerinde bir artış yakalanmış, %4 ve %5 BaO nano partikül katkısı durumlarında ise saf PVA'nın sahip olduğu ε' değerlerinden yüksek ε' değerleri kaydedilmiştir. Bu durum bilhassa yüksek BaO katkı yüzdelerinde BaO nano parçacıklarının ara yüzeyde tuzaklanan yük birikime neden olarak daha iyi elektriksel özelliklere neden olması şeklinde ele alınabilir. Ancak %0,5 BaO katkısında olduğu gibi PVA ve BaO nano parçacıklar arasındaki farklı etkileşmeler ve bu etkileşimlerin karmaşıklaşmasına bağlı olarak PVA matris içinde BaO nano parçacık miktarı arttıkça ε' değerlerinde heterojen değişiklikler de gözlenebilir. PVA/BaO nano kompozitlerde ε' değerlerinde tespit edilmiş olan bu heterojen dalgalanmalar, PVA temelli ZnS nano kompozitler için de Reddy ve arkadaşlarınca rapor edilmiştir [125].



Şekil 4. 6 Saf PVA ve PVA/BaO nano kompozitlerin kompleks elektriksel geçirgenlik fonksiyonlarının ε'' bileşenlerinin frekansla değişimleri.

Kompozitlerin enerji depolama kabiliyetlerinin değerlendirmesinde bir diğer önemli parametre ise ε'' , kompleks elektriksel geçirgenlik fonksiyonlarının sanal bileşenidir. Bu bağlamda Şekil 4.6'da tüm örnekler için verilen ε'' -frekans değişimlerine yoğunlaşılırsa, ε'' değerlerinin 20 Hz-1 kHz frekans aralığında neredeyse tüm nano kompozitler için saf PVA'nın sahip olduğu ε'' değerinden küçük olduğu gözlenmiştir. Düşük frekans bölgesinde bazı frekans değerlerinde ε'' değerleri Şekil 4.6'dan tespit edilmiş ve Tablo 4.5'te gösterilmiştir.

Kütlece % BaO Katkısı	0	0,5	1	2	4	5
f = 20 Hz	1,995	0,318	0,945	0,824	1,022	0,448
f = 50 Hz	1,218	3,315	0,719	0,718	1,255	0,441
f = 100 Hz	1,022	0,237	0,508	0,636	1,089	0,461

Tablo 4. 5 Düşük frekans bölgesindeki bazı frekanslar değerleri için saf PVA ilePVA/BaO nano kompozitlerin ε'' değerleri

Ayrıca, Şekil 4.6'daki grafiklerde düşük frekans bölgesinde yüksek ε'' değerleri ve yüksek frekans bölgesinde düşük ve neredeyse sıfıra yaklaşan ε'' değerleri gözlenmektedir. Düşük frekanslarda kaydedilen yüksek ε'' değerleri, bir dış elektrik alanın varlığına bağlı olarak malzeme içinde gerçekleşen birkaç olası durum nedeniyle yaşanan enerji kaybından kaynaklanabilir. Öncelikle büyük ölçüde enerji kaybı, yük taşıyıcılarının ara yüzeylerde birikimine bağlı olarak MW ara yüzey polarizasyonundan kaynaklanmaktadır. Bu kayba ek olarak, malzeme içindeki iyonik safsızlıkların elektrik alanda hareket etmesinin ve elektrik dipol momente sahip polar radikallerin elektrik alanda yönlenmelerinin de enerji kaybında bir artışa neden olacağı düşünülebilir [126].

Ayrıca, Şekil 4.6'da ε'' -frekans eğrilerinde dikkat çeken diğer bir unsur ise saf PVA dışındaki örneklerde ve özellikle %4 ve %5 BaO katkılı PVA nano kompozitlerde bir zirvenin gözlenmiş olmasıdır. Bu zirvenin değerlendirilmesi için örneklerin kayıp tanjantlarının frekansla değişimleri ayrıca Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 7 Saf PVA ve PVA/BaO nano kompozitlerin kayıp tanjantının frekansla değişimleri.

Şekil 4.7'ye göre, saf PVA'nın 178 Hz civarında tam olarak kayıp tanjantı zirvesi olarak yorumlanamayacak bir kayıp tanjantı zirve oluşumuna sahip olduğu söylenebilir. Diğer taraftan, PVA/%0,5 BaO kompozitinin kayıp tanjantı spektrumunda 30 Hz civarında bir zirve gözlenmektedir. Ardından artan BaO katkısına bağlı olarak sırasıyla 26 Hz, 78 Hz, 89 Hz ve 8168 Hz civarında diğer kompozitlerin kayıp tanjantı zirveleri tespit edilmiştir. Böylesi zirvelerin varlığı malzeme içinde bir relaksasyon (gevşeme) mekanizmasının varlığı işaret etmektedir. Buna ilave olarak, numunelerin relaksasyon süreleri τ , Denklem (4.2) ile hesaplanmış ve Tablo 4.6'ya işlenmiştir.

Numuneler	Relaksasyon Süreleri ($ au$) (ms)
PVA	0,894
PVA/%0,5 BaO	5,307
PVA/%1 BaO	6,124
PVA/%2 BaO	2,041
PVA/%4 BaO	1,789
PVA/%5 BaO	0,019

Tablo 4. 6 PVA/BaO numunelerin relaksasyon süreleri.

İlgili zirveler yük taşıyıcılarının sıçrama (hopping) frekansları dış elektrik alanın frekansıyla örtüştüğünde gözlenmektedir [127]. Yukarıda da belirtildiği gibi, önce relaksasyon frekansı azalmış sonrasında ise artmaya başlamıştır. Relaksasyon frekansı ile relaksasyon zamanının ters orantılı olduğu düşünülürse, %0,5 ve %1 BaO nano partikül katkılarında saf PVA'ya nazaran relaksasyon süresinde bir artış söz konusu iken sonrasında relaksasyon süresinde bir azalış ve en nihayetinde %5 BaO katkısında saf PVA'nın relaksasyon süresine kıyasla bariz bir azalma elde edilmiştir. Relaksasyon süresindeki azalış, polimer nano parçacık ara yüzeyinde giderek daha fazla serbest yük birikmesinin fiziksel bir göstergesi olarak ele alınabilir [128]. Badapanda ve arkadaşları da PVA'ya yaptıkları baryum zirkonyum titanat (BZT) katkısında benzer şekilde artan BZT ile relaksasyon frekansında yüksek frekanslara kayışı, ara yüz üzerinde giderek daha fazla serbest yükün birikmesiyle örtüştürmüşlerdir [129].

Saf PVA'ya BaO nano parçacık katkısının PVA matrisin iletkenliğine etkisi ise yine aynı frekans aralığında Denklem (4.4) uyarınca tespit edilmiş olup ac iletkenliğin açısal frekansla değişimi e tabanına göre logaritmik olarak ölçeklendirilmiş eksenlerde Şekil 4.8'deki gibi elde edilmiştir.



Şekil 4. 8 Saf PVA ve PVA/BaO nano kompozitlerin ac iletkenliğinin açısal frekansla değişimleri

Şekil 4.8'deki $ln\sigma_{ac} - ln\omega$ değişimleri örneklerin artan açısal frekansla artan iletkenliklerini işaret etmektedir. Alternatif akım iletkenliğinin açısal frekansla artması, polimerik ve yarı iletken malzemelerde sıklıkla gözlenen bir davranıştır [130]. Özellikle saf PVA için düşük frekans bölgesinde iletkenliğin doğrusal olarak artışı daha yavaş olurken kompozitlerde orta ve yüksek frekans bölgesinde iletkenlik artışı son derece yüksektir. Kompozitlerde $ln\sigma_{ac} - ln\omega$ grafiklerinin eğiminin yüksek frekans bölgesinde daha büyük oluşuyla karakterize olan bu durumun nedeni, kompozitlerin daha iletken hale gelmesi sonucunda kompozitlerin içinde gerçekleşen elektronik etkileşim süreçleri olabilir [131]. Öte yandan Rajesh ve arkadaşları ise yüksek frekanslarda polimer zincirindeki bağların dönmesi sonucu esnek polar bağların etkin olduğu bir dielektrik geçişten söz ederek artan frekansla artan iletkenliğe bir açıklama getirmeye çalışmıştır. Onlara göre, böylesi bir geçiş polimer zincirinde kimyasal değişikliklere yol açmakta ve bu durum da elektriksel iletkenliği artıracak şekilde komplike yük transferini mümkün kılmaktadır [42]. Şekil 4.8'deki verilere göre tüm örneklerin açısal frekansla iletkenliklerinin doğrusal olarak artışı bu örnekler için evrensel Jonscher kuvvet yasasına uygunluğu ima etmektedir. Bilindiği üzere, Jonscher kuvvet yasasına göre ac iletkenlik ile açısal frekans arasında

$$\sigma_{ac} = A\omega^n \tag{4.6}$$

ilişkisi söz konusudur. Denklem (4.6)'da *A*, polarizasyonun şiddetini tanımlayan bir sabitken açısal frekansın üssünü tarif eden n ise sistemin yük taşıma mekanizması hakkında önemli bilgiler veren bir parametredir. Jonscher kuvvet yasasına göre *n* ekseriyetle 0 ile 1 arasında değerler almaktadır. Bununla birlikte, bir malzeme için n =0 ve n = 1 durumları sırasıyla malzemenin saf dirençli ve saf kapasitif davranışlarını karakterize etmektedir [132].

Bu bağlamda saf PVA ve PVA/BaO nano kompozitlerin orta ve yüksek frekans bölgesindeki ac iletkenliklerinin frekansla değişim grafiklerinin eğimleri hesaplanarak *n* değerleri Tablo 4.7'deki gibi tespit edilmiştir.

Kütlece % BaO Katkısı	0	0,5	1	2	4	5
n	0,966	1,036	0,984	0,995	1,010	0,934

Tablo 4.7 Orta ve yüksek frekans bölgesinde BaO katkı yüzdesine göre n parametresi

Tablo 4.7'ye göre, saf PVA da dâhil olmak üzere, tüm örneklerin n değerleri 1 civarındadır. $n \cong 1$ değeri tüm örnekler için hem saf kapasitif davranışı ima etmekte hem de neredeyse sabit kayıplı (NCL-Nearly Constant Loss) iletkenlik mekanizması modelini düşündürmektedir. Bilindiği gibi, NCL model, AC elektrik iletkenliğinin uygulanan voltajın frekansı ile neredeyse doğrusal olarak arttığı düzensiz malzemelerde yaygın olarak gözlenen bir olgudur [133].

Öte yandan, Şekil 4.8'deki iletkenlik değerleri kıyaslandığında, orta ve yüksek frekans bölgesinde ($ln\omega > 8$) sadece %5 BaO nano parçacık katkılı kompozitin iletkenlik değerleri saf PVA'dan yüksek kalmaktadır.

4.3 PCz/BaO Nanokompozitlerin Radyasyon Zırhlama Özellikleri

Bu kısımda kütlece %5, %10, %15, %20 ve %30 BaO bulunduran PCz/BaO nano kompozit tabletlerin ve saf PCz'nin radyasyon zırhlama özellikleri, Ba-133, Cs-137 ve Co-60 gama ışını kaynaklarından yayınlanan fotonlar için elde edilmiştir. Numunelerin radyasyon zırhlama performansları; kütle azaltma katsayısı (μ/ρ), yarı değer kalınlığı (HVL) ve ortalama serbest yol parametreleri üzerinden değerlendirilmiştir. Bununla birlikte, her bir numune için bu parametreler WinXCom program verileri ile hesaplanmış ve böylece her parametrenin her foton enerjisinde hem deneysel hem de WinXCom programından elde edilen verileri mukayeseli olarak sunulmuştur.

a) <u>81 keV</u>: Düşük enerjili gama ışını bölgesi için iyonize radyasyon kaynağı olarak Ba-133 kullanılmıştır. Deneysel ve teorik veri ile elde edilen kütle azaltma katsayısı (μ/ρ), yarı değer kalınlığı (HVL) ve ortalama serbest yol parametreleri sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4. 9 81 keV enerjili fotonlar için saf PCz ve PCz/BaO nano kompozitlerin μ/ρ değerleri.

Şekil 4.9'da görüldüğü üzere, μ/ρ değerleri, PCz matrisine katkılanan nano BaO miktarı ile doğru orantılı kademeli olarak artmıştır. Saf PCz'nin kütle azaltma katsayısı 0,155 (cm²/g) iken PCz/%30 BaO nanokompoziti için bu değer yaklaşık altı kat artarak 0,934 (cm²/g) değerine ulaşmıştır. Öte yandan WinXCom'dan elde edilen teorik veriler ile deneysel veriler büyük ölçüde uyumludur.

Şekil 4.10'da ise numunelerin 81 keV enerjili fotonlar için HVL değerleri verilmiştir. Saf PCz için 2,788 cm olan HVL değeri %30 BaO katkısında 0,406 cm'e düşmüştür. Deneysel olarak %85,43'lük bir düşüş gözlenirken WinXCom programı ile yapılan hesapta aynı düşüş oranı %87,23 olarak hesaplanmıştır. Kompozitlerin MFP parametrelerine bakıldığında, tıpkı HVL değerlerinde olduğu gibi artan BaO katkısı ile bir azalma gözlenmiştir (bkz. Şekil 4.10 a). Bu azalış sayısal olarak 3,70 cm'den 0,474 cm'ye şeklinde olup değerler saf PCz ve %30 BaO katkılı kompozit içindir. Benzer şekilde MFP uzunlukları da artan BaO nano parçacık katkısıyla kademeli bir şekilde azalarak 4 cm'den 0,6 cm civarına gerilmiştir. Elde edilen bulgular, nano BaO katkısının PCz matrisine iyi derece düşük enerjili gama radyasyonu zırhlama özelliği kattığını göstermektedir.



Şekil 4. 10 81 keV enerjili fotonlar için saf PCz ve PCz/BaO nano kompozitlerin a)HVL ve b) MFP değerleri.

b)<u>**356 keV**</u>: Ba-133 kaynağı ile elde edilen bir diğer düşük enerjili gama ışını enerjisi ise 356 keV enerjide olup, bu enerji değerine sahip fotonlar için saf PCz'nin ve PCz/BaO nano kompozitlerinin μ/ρ değerleri Şekil 4.11'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere artan BaO katkısının μ/ρ değerleri üzerinde az da olsa yükseltici bir etkisi olmuştır. Öyle ki saf PCz için 0,099 (cm²/g) olan μ/ρ değeri %30 BaO katkılı nano kompozit için 0,1066 (cm²/g) olmuştur. Ayrıca WinXCom verileri de deneysel sonuçlarla büyük ölçüde uyum içindedir.



Şekil 4. 11 356 keV enerjili fotonlar için saf PCz ve PCz/BaO nano kompozitlerin μ/ρ değerleri.

Numunelerin 356 keV enerjili fotonlar için HVL ve MFP değerleri Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4. 12 356 keV enerjili fotonlar için saf PCz ve nano kompozitlerin a)HVL ve b) MFP değerleri.

Saf PCz için HVL değeri 4,373 cm iken %30 BaO katkılı kompozit için bu değer %18,63 oranında azalarak 3,55 cm'e düşmüştür. Benzer şekilde MFP değerleri saf PCz için 6,311 cm iken % 30 katkılı BaO nano kompozitinde %18,64 oranında azalarak 5,134 cm'ye düşmüştür.

c) <u>662 keV</u>: Cs-137 kaynağı ile elde edilen 662 keV enerjili fotonlar için örneklerin μ/ρ değerleri artan BaO nano parçacık katkısına göre Şekil 4.13'teki gibi elde edilmiştir. Saf PCz için deneysel μ/ρ değeri 0,07457 (cm²/g) iken PCz/%30 BaO nano kompoziti için bu değer 0,07795 (cm²/g) olarak kaydedilmiştir. Dolayısıyla kütle azaltma katsayısı değerinde yaklaşık %4,5'luk bir artış elde edilmiştir.



Şekil 4. 13 662 keV enerjili fotonlar için saf PCz ve PCz/BaO nano kompozitlerin $\mu/\rho\,$ değerleri

Öte yandan saf PCz için 5,81 cm olan HVL değeri %30 BaO katkısında %16 oranında azalarak 4,86 cm değerine düşmüştür (bkz Şekil 4.14). WinXCom verileri ise bu azalma oranı %11 olarak öngörmüştür. Yine bu foton enerjisinde de deneysel veriler ile WinXCom öngörülerinin uyumlu olduğu görülmüştür. Numunelerin MFP değerlerine bakıldığında ise saf PCz için 8,39 cm olan MFP uzunluğunun, %30 BaO nano parçacık katkısında % 16,3 azalarak 7,02 cm'ye düştüğü tespit edilmiştir. Böylece 662 keV enerjili fotonlara karşı saf PCz'nin radyasyon zırhlama parametrelerinin yaklaşık %15 civarında iyileştiği tespit edilmiştir.



Şekil 4. 14 662 keV enerjili fotonlar için saf PCz ve PCz/BaO nano kompozitlerin a) HVL ve b) MFP değerleri.

d) <u>1173 keV ve 1332 keV:</u> Co-60 kaynağından yayınlanan 1173 keV ve 1332 keV enerjili fotonlar ile elde edilen μ/ρ değerleri Şekil 4.15'te verilmiştir. Yüksek enerjili fotonlar karşısında BaO nano parçacık katkı oranı %30'a kadar çıkartılsa da 1173 keV enerjili fotonlar için μ/ρ değerlerindeki artış % 1,6'yı geçememektedir. Benzer şekilde 1332 keV enerjili fotonlar için μ/ρ değerlerindeki artış % 0,89 ile sınırlı kalmaktadır.





Öte yandan 1773 keV enerjili fotonlar için HVL değeri %11,06 oranında azalırken 1332 enerjili fotonlar için %11,7 oranında bir azalış gözlenmiştir (bkz Şekil 4.16).



Şekil 4. 16 a) 1773 ve b) 1332 keV enerjili fotonlar için saf PCz ve PCz/BaO nano kompozitlerin HVL değerleri.



Şekil 4. 17 a) 1773 ve b) 1332 keV enerjili fotonlar için saf PCz ve PCz/BaO nano kompozitlerin MFP değerleri.

MFP değerleri incelendiğinde ise benzer şekilde 1773 keV enerjili fotonlar için %11,13 oranında bir azalma hesaplanırken 1332 enerjili fotonlar için %11,71 oranında bir düşüş gözlenmiştir (bkz Şekil 4.17).

4.4 PVA/BaO Nanokompozitlerin Mekanik Özellikleri

Bu bölümde film formundaki PVA/BaO kompozitlerinin mekanik dayanım deneyleri, Şekil 3.19'deki geometriye sahip numuneler ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.19'daki geometride kesilen numunelerin mekanik çekme testleri sonrasında elde edilen gerilimgerinim eğrileri ise Şekil 4.18'de gösterildiği gibidir. İlgili eğrilerden her bir örnek için Tablo 4.8'de listelenen Young modülü, tokluk, kopma gerilimi ve kopma gerinimi mekanik parametreleri hesaplanmıştır.



Şekil 4. 18 PVA/BaO nanokompozitlerin gerilim-%uzama grafiği.

Şekil 4.18'deki saf PVA'ya ait gerilim-gerinim eğrisi incelendiğinde, yarı kristal bir polimer olan PVA'nın, elastik deformasyon bölgesinde artan gerinimle birlikte hem kristal hem de amorf alanlarındaki bağ açılarında ve bağ uzunluklarında küçük tersinir deformasyonlar meydana gelmiştir [98]. Ardından artan gerilme ile amorf bölgeler önce uzamaya başlamış ve daha sonra kristalin bölgeler esneme yönünde hizalanmıştır. Ayrıca, numunenin kopma noktasına kadar plastik deformasyon bölgesinde, kristalitlerin hizalanmasından sonra, amorf zincirler gerilmeye devam etmiştir.

Şekil 4.18'de görüldüğü üzere kristal yapıdaki nano BaO katkısı gerilme-gerinim eğrisinin karakteristiğini değiştirmemiştir. Bununla birlikte, mekanik dayanım parametrelerinde birtakım değişimlere neden olmuştur. Bu değişimler sayısal olarak Tablo 4.8'de gösterildiği gibi gerçekleşmiştir. Örneğin, artan BaO içeriğiyle birlikte PVA ve BaO molekülleri arasındaki olası hidrojen bağı sayısının artması ve böylece moleküller arası etkileşimlerdeki artışın bir sonucu olarak Young modülü değerleri önemli ölçüde yükselmiştir. PVA matrisine %0,5 oranında nano BaO kristallerinin katkılanması ile birlikte saf PVA'nın Young modülü değerinde %90'lık bir artış gözlenmiş; Young modülü 257 MPa değerinden 482 MPa değerine yükselmiştir. Young modülü değerindeki bu yükselme, BaO katkılanması ile PVA matrisinin daha sert bir yapıya evrildiğini de göstermektedir. Ayrıca, kompozitlerin Young modülü değerlerinde bir dalgalanma gözlense de tüm kompozitlerin Young modülü değerlerinin saf PVA'dan yüksek olduğu gözlenmiştir.

Numuneler	Young Modülü (MPa)	Tokluk (<i>kJ/m</i> ²)	Kopma Gerilimi (MPa)	Kopma Gerinimi (%)
Saf PVA	257	141,56	50,72	382,1
PVA/% 0,5 BaO	482	142,61	55,8	347,8
PVA/% 1 BaO	420	177,5	62,65	397
PVA/% 2 BaO	335	169,2	59,67	409,3
PVA/% 4 BaO	452	136,5	50,04	390,8
PVA/% 5 BaO	463	156,6	60,24	352,8

Tablo 4. 8 PVA/BaO nanokompozit filmlerin mekanik dayanım parametreleri.

Bir diğer mekanik dayanım parametresi ise numunelerin kopma uzamalarıdır. Tablo 4.8'deki verilere göre %5 oranında BaO katkılanan nano kompozit, kompa uzamasını olumsuz yönde etkilemiştir. Bunun nedeni, nano BaO parçacıkların kristal yapıda olmasıdır. Artan BaO katkısı ile birlikte numune içindeki kristal bölgelerin sayısının artması, numunenin daha fazla uzamasını engellemiştir. Verilere bakıldığında PVA matrisin %2 oranında BaO katkısı ile birlikte, kopma uzaması bağlamında doyuma ulaştığı söylenebilir. Bir diğer mekanik parametre olan tokluk bağlamında BaO nano parçacık katkısı ele alınırsa, PVA/%1 BaO kompoziti en yüksek tokluk değerine yani; kompozitler arasında en yüksek enerji emilimini sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 4.8'deki veriler bir arada değerlendirildiğinde ise, çeşitli oranlarda BaO katkılanmış PVA matrislerin farklı özelliklerinin iyileştirildiği görülmüştür.

5 sonuç ve öneriler

Bu bölümde, öncelikle tablet formundaki PCz/BaO kompozitlerinin kompleks dielektrik spektroskopisi ile elde edilen verileri incelenmiştir. Kompozitler, enerji depolama kabiliyeti ve elektrik iletkenlik bağlamında önce kendi içlerinde sonrasında ise literatür ile kıyaslanıp ne derecede optimize edildikleri tespit edilmiştir. Bununla birlikte, PVA/BaO filmlerinin kompleks elektriksel parametreleri incelenmiş ve elde edilen sonuçlara göre PVA/BaO kompoziti için enerji depolama uygulamaları açısından optimum bir katkı yüzdesi önerilmiştir. Ardından benzer bir süreç PCz/BaO kompozitlerin radyasyon zırhlama parametreleri üzerinden gerçekleştirilmiştir. Son olarak PVA/BaO kompozitlerin mekanik dayanım deneylerinden elde edilen veriler ve bu verilerden türetilmiş parametreler ile PVA matrisinin mekanik dayanımının bilimsel literatürdeki benzer çalışmalar ile kıyaslaması yapılmış ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

5.1 Kompleks Elektriksel Özelliklerin Değerlendirilmesi

Bu kısımda, PCz/BaO ve PVA/BaO nano kompozitlerinin kompleks dielektirk spektroskopilerinden elde edilen verileri enerji depolama ve elektronik iletkenlik kabileyetleri bağlamında incelenmiştir.

5.1.1 PCz/BaO Nano Kompozitlerin Kompleks Dielektrik Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Bir önceki bölümde PCz/BaO kompozitlerin $\varepsilon' - f$ grafiği Şekil 4.1'de verilmiştir ve PCz/%2,5 BaO kompozitinin düşük frekans bölgesinde saf PCz'ye göre yüksek ε' değeri sergilediği tespit edilmiştir. Buna ilave olarak aynı kompozitin düşük frekans bölgesinde sergilemiş olduğu düşük ε'' değeri bu kompozitin enerji depolama kabiliyetinin diğer kompozitlerden daha yüksek olduğunu göstermiştir.

Tanjant kaybı grafikleri incelendiğinde ise PCz/%2,5 BaO kompozitinin minimum relaksasyon süresine sahip olduğu hesaplanmıştır. Öyle ki, saf PCz'nin relaksasyon süresinin 0,282 ms'den 0,214 ms'ye düştüğü tespit edilmiştir. Bilindiği üzere

relaksasyon süresinin düşük olmasının yüksek iletkenlik değerlerine işaret etmesi nedeniyle en yüksek elektriksel iletkenliğin PCz/%2,5 BaO kompozitinde gözlenmesi beklenmiştir. Bir önceki bölümde Şekil 4.4 ile verilen $ln\sigma_{ac} - ln\omega$ grafiğinde bu durum doğrulanmıştır.

5.1.2 PVA/BaO Nano Kompozitlerin Kompleks Dielektrik Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Bölüm 4.2'de PVA/BaO kompozitlerin ε' değerleri Şekil 4.5'te verilmiştir. ε' , yani örneklerin enerji depolama kabiliyetleri açısından sonuçlar değerlendirildiğinde saf PVA'ya kıyasla düşük frekanslarda %4 ve %5 BaO katkısının PVA'nın enerji depolama performansını geliştirdiği sonucuna varılabilir. Özellikle PVA/%5 BaO kompozitinin düşük frekans bölgesinde hem saf PVA hem de diğer kompozitlerden yüksek bir ε' değeri sergilediği görülmektedir. Öyle ki %5 oranındaki BaO katkısı saf PVA'nın ε' değerini 4,17'den yaklaşık %117 arttırarak 9,086 değerine yükseltmiştir. Ancak tek başına ε' değerlerindeki artış bir malzemenin enerji depolama kabiliyetini değerlendirmede yeterli bir kıstas değildir. Teknolojik olarak arzu edilen, ε' genellikle dielektrik malzemelerdeki ısı enerjisinin yayılımını belirlemek için kullanılan bir başka parametredir.

Şekil 4.6'da elde edilen verilere göre 20 Hz frekansındaki ε'' değerleri, saf PVA için 1,995 iken PVA/%5 BaO kompoziti için ise 0,448 olarak tespit edilmiştir. Bu değerler, %5 BaO katkısının %77'lik bir azalmaya neden olduğunu gösterir. Dahası, Tablo 4.5'teki veriler de ε' değerlerine benzer olarak ε'' değerlerinde bazı heterojen dalgalanmaları işaret etse de seçilen 100 Hz frekansında %5 BaO katkısı durumunda saf PVA'ya kıyasla dielektrik kayıpta yaklaşık %55'lik bir azalışı işaret etmektedir. Bu iyileşme enerji depolama uygulamaları açısından kıymetli bir sonuçtur. Şekil 4.7 incelendiğinde en düşük dielektrik kaybın PVA/%5 BaO kompozitinde olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca, Şekil 4.7'den elde edilen bir diğer bilgi ise PVA/%5 BaO kompozitinin en yüksek elektrik iletkenlik özelliği sergileyecek olmasıdır. Şöyle ki $tan\delta - f$ grafiklerindeki zirvelerden, her bir kompozitin relakasasyon süresi hesaplanmış ve en düşük relaksasyon süresini %5 oranında katkılanmış PVA matrisi sergilenmiştir. Bu durum, bir önceki bölümde bahsedildiği üzere relaksasyon süresinin iletkenlik ile ters orantılı olmasından dolayı, PVA/%5 BaO kompozitinin en iyi iletkenlik özelliğine sahip olacağını göstermiştir. Ardından Şekil 4.8'de görüldüğü üzere PVA/%5 BaO, tezde üretilmiş PVA matrisli kompozitler arasında en yüksek elektrik iletkenik özelliğe sahip kompozit olmuştur.

5.2 PCz/BaO Nano Kompozitlerin Radyasyon Zırhlama Özelliklerinin Değerlendirilmesi

PCz/BaO kompozitlerinin radyasyon zırhlama parametreleri Bölüm 4.3'te detaylı bir şekilde verilmiştir. Kullanılmış olan Ba-133, Cs-137 ve Co-60 kaynakları sırasıyla düşük, orta ve yüksek enerjili gama ışınlarına karşılık gelmektedir. Bununla birlikte, polimer matrisli bir kompozit, düşük atom numaralı (H,C,O,N) atomlardan oluşması sebebiyle iyi bir radyasyon zırhlayıcı adayı değildir. Ancak, BaO gibi yüksek atom numaralı bir bileşen ile kompozit hale getirildiğinde, 81 keV enerjili fotonlar için kütle azaltma katsayısı Şekil 4.9'da görüldüğü üzere altı kat arttırılmıştır. Benzer şekilde HVL ve MFP değerlerinde sırasıyla %85 ve %87'lik düşüşler kaydedilmiştir.

Fotonların enerjisinin yani numuneye giriciliklerinin de artmasıyla kompozitlerin radyasyon zırhlama özelliklerinde bir düşüş gözlenmiştir. Buna rağmen, 356 keV enerjili fotonlar için radyasyon zırhlama özelliklerinin %30 BaO parçacık katkısıyla yaklaşık %20 oranında iyileştiği gözlemlenmiştir. Cs-137 kaynağından elde edilen fotonlar Ba-133'den elde edilen fotonlardan daha yüksek enerjiye (662 keV) sahip olduğundan %30 BaO katkısı, PCz'nin iyonize radyasyonu zayıflatma performansını ancak %15 civarında arttırabilmiştir. Foton enerjileri yüksek enerji aralığına geçtiğinde ise BaO katkısıyla birlikte iyonize radyasyonu perdelemede kayda değer bir iyileşme gözlenememiştir.

Bilimsel literatür, polimer nano kompozit zırhlayıcılar bağlamında incelendiğinde, HDPE/%10 Kurşun Oksit(PbO) 81 keV enerjili fotonlar için kütle azaltma katsayısı 0,430 (cm²/g) iken PCz/%10 BaO kompoziti için bu değer 0,473 (cm²/g)'dır [134]. Bu sonuç, düşük enerjili gama radyasyonları için PCz/BaO kompozitinin kurşun gibi zehirli bir materyalin kullanımına bir alternatif oluşturduğunu ve zırhlama özelliğini de bir miktar arttırdığı göstermiştir. Benzer bir çalışmada poliester (PES) matrisi ile PES/%30 Fe₂O₃ kompoziti elde edilmiş ve 81 keV enerjili fotonlar için radyasyon zırhlama parametreleri incelendiğinde kütle azaltma katsayısı 0,321 (cm²/g) olarak kaydedilmiştir [135]. Aynı enerji aralığında PCz/%30 BaO kompoziti üç kata yakın bir farkla 0,934 (cm²/g) değerini sergilemiştir. Böylece, düşük enerji bölgesinde PCz/BaO kompozitlerin kayda değer bir zırhlayıcı olduğu görülmüştür. İleri fonksiyonel malzeme üretimi vizyonundan hareket ile PCz/%2,5 BaO kompoziti değerlendirildiğinde; hem enerji depolama ve iletkenlik özelliklerinin iyileştirilmesi hem de iyi derece radyasyon zırhlama kabiliyeti kazanması PCz/%2,5 BaO kompozitinine güçlü bir ileri fonksiyonel malzeme iddiası kazandırmıştır.

5.3 PVA/BaO Kompozitlerin Mekanik Dayanım Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Bir önceki bölümde de bahsedildiği üzere, çeşitli katkılar ile birlikte farklı mekanik dayanım özellikleri farklı kompozitlerde optimize olduğundan burada kompozit oranları değil mekanik dayanım parametreleri üzerinden bir değerlendirme yapılmıştır. Şöyle ki %2 oranında BaO katkılanmış PVA matrisi en yüksek kopma gerinimini sergilerken %0,5 BaO katkısıyla saf PVA'nın Young modülü %90 artmıştır. Benzer şekilde %1 BaO katkısının saf PVA'nın tokluk değerini ve kopma gerilimini yükselttiği kaydedilmiştir. Bilimsel literatürdeki benzer çalışmalar incelendiğinde kopma gerinimi [136], Young modülü[98] ve diğer mekanik parametreler bağlamında BaO katkısının ciddi anlamda iyileştirici etkisi olduğu görülmüştür.

Bu tez çalışmasının temel motivasyonu bir polimer matrise metal oksit katkısı yapılarak materyale ileri fonksiyonel işlev kazandırma olmuştur. Bu noktadan hareketle, dielektrik özelliklerinin diğer PVA kompozitlerden daha iyi olması nedeniyle PVA/%5 BaO kompoziti incelendiğinde kopma gerinimi değerinde kayda değer bir düşüş olmazken Young modülü değerinin %80 arttığı ve benzer şekilde diğer mekanik dayanım parametrelerinin (tokluk ve kopma gerilimi değerlerinin) de yükseldiği görülmüştür. Bununla birlikte düşük frekans bölgesinde ε' değerinin saf PVA'ya göre %117 artarken ε'' değerinin %77 oranında düştüğü kaydedilmiştir. Dahası, PVA%5 BaO kompoziti en düşük relaksasyon süresini sergileyerek elektriksel iletkenliğinin en yüksek olduğunu göstermiştir. Böylece, PVA%5 BaO kompozitinin ileri fonksiyonel malzeme olma yolunda önemli bir potansiyel taşıdığı sonucuna varılmıştır.

- [1] Leng J, Lau AK-t, "Multifunctional polymer nanocomposites", CRC press,2010.
- [2] Namsheer K, Rout CS, "Conducting polymers: A comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications", RSC Advances, 1110,5659-97,2021.
- [3] Leclerc M, "Optical and electrochemical transducers based on functionalized conjugated polymers", Advanced Materials, 1118,1491-8,1999.
- [4] McCullough RD, "The chemistry of conducting polythiophenes", Advanced materials, 102,93-116,1998.
- [5] Watanabe A, Murakami S, Mori K, Kashiwaba Y, "Electronic properties of polypyrrole/n-Si heterojunctions and polypyrrole/metal contacts", Macromolecules, 2211,4231-5,1989.
- [6] Rehahn M, Schlüter A-D, Wegner G, Feast WJ, "Soluble poly (para-phenylene)
 s. 1. Extension of the Yamamoto synthesis to dibromobenzenes substituted with flexible side chains", Polymer, 306,1054-9,1989.
- [7] Burroughes JH, Bradley DD, Brown A, Marks R, Mackay K, Friend RH, et al.,
 "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", nature, 3476293,539-41,1990.
- [8] Leclerc M, "Polyfluorenes: Twenty years of progress", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 3917,2867-73,2001.
- [9] Yang Y, Pei Q, Heeger A, "Efficient blue light-emitting diodes from a soluble poly (para-phenylene) internal field emission measurement of the energy gap in semiconducting polymers", Synthetic metals, 783,263-7,1996.
- [10] Nandy BC, Gupta A, Mittal A, Vyas V, "Carbazole: It's biological activity", J Biomed Pharm Res, 3,42-8,2014.
- [11] El-Emary TI, El-Aal H, Mohamed SK, "Synthesis and Characterization of Assorted Heterocycles Based 3-(9Hcarbazol-9-yl) Propane Hydrazide", Chem Sin, 9,588-98,2018.

- [12] Zaia EW, Gordon MP, Yuan P, Urban JJ, "Progress and perspective: soft thermoelectric materials for wearable and Internet-of-Things applications", Advanced Electronic Materials, 511,1800823,2019.
- [13] Chen C-H, Wang Y, Michinobu T, Chang S-W, Chiu Y-C, Ke C-Y, et al., "Donor– Acceptor Effect of Carbazole-Based Conjugated Polymer Electrets on Photoresponsive Flash Organic Field-Effect Transistor Memories", ACS Applied Materials & Interfaces, 125,6144-50,2020.
- [14] Mirka B, Fong D, Rice NA, Melville OA, Adronov A, Lessard BH, "Polyfluorenesorted semiconducting single-walled carbon nanotubes for applications in thinfilm transistors", Chemistry of Materials, 318,2863-72,2019.
- [15] Soganci T, Baygu Y, Gök Y, Ak M, "Disulfide-linked symmetric N-alkyl carbazole derivative as a new electroactive monomer for electrochromic applications", Synthetic Metals, 244,120-7,2018.
- [16] Ates M, Özyılmaz AT, "The application of polycarbazole, polycarbazole/nanoclay and polycarbazole/Zn-nanoparticles as a corrosion inhibition for SS304 in saltwater", Progress in Organic Coatings, 84,50-8,2015.
- [17] Sun D, Ren Z, Bryce MR, Yan S, "Arylsilanes and siloxanes as optoelectronic materials for organic light-emitting diodes (OLEDs)", Journal of Materials Chemistry C, 337,9496-508,2015.
- [18] Li J, Grimsdale AC, "Carbazole-based polymers for organic photovoltaic devices", Chemical Society Reviews, 397,2399-410,2010.
- [19] Pernites R, Ponnapati R, Felipe MJ, Advincula R, "Electropolymerization molecularly imprinted polymer (E-MIP) SPR sensing of drug molecules: Prepolymerization complexed terthiophene and carbazole electroactive monomers", Biosensors and Bioelectronics, 265,2766-71,2011.
- [20] Nayana V, Kandasubramanian B, "Polycarbazole and its derivatives: progress, synthesis, and applications", Journal of Polymer Research, 279,1-24,2020.
- [21] Yavuz Ö, Sezer E, Saraç AS, "Spectroelectrochemical study of N-ethyl-carbazole in the presence of acrylamide", Polymer international, 503,271-6,2001.

- [22] Razzak MT, Darwis D, "Irradiation of polyvinyl alcohol and polyvinyl pyrrolidone blended hydrogel for wound dressing", Radiation Physics and Chemistry, 621,107-13,2001.
- [23] DeMerlis C, Schoneker D, "Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA)", Food and chemical Toxicology, 413,319-26,2003.
- [24] Jain N, Singh VK, Chauhan S, "A review on mechanical and water absorption properties of polyvinyl alcohol based composites/films", Journal of the Mechanical Behavior of Materials, 265-6,213-22,2017.
- [25] Shaheen N, Aadil M, Zulfiqar S, Sabeeh H, Agboola PO, Warsi MF, et al., "Fabrication of different conductive matrix supported binary metal oxides for supercapacitors applications", Ceramics International, 474,5273-85,2021.
- [26] Marriam I, Wang Y, Tebyetekerwa M, "Polyindole batteries and supercapacitors", Energy Storage Materials, 33,336-59,2020.
- [27] Baig U, Wani WA, Hun LT, "Facile synthesis of an electrically conductive polycarbazole–zirconium (IV) phosphate cation exchange nanocomposite and its room temperature ammonia sensing performance", New Journal of Chemistry, 399,6882-91,2015.
- [28] Das M, Ghosh S, Roy S, "Non-covalent functionalization of CNTs with polycarbazole: A chemiresistive humidity sensor with tunable chemo-electric attributes at room temperature", New Journal of Chemistry, 429,6918-31,2018.
- [29] Zhu F, Zheng Y-M, Zhang B-G, Dai Y-R, "A critical review on the electrospun nanofibrous membranes for the adsorption of heavy metals in water treatment", Journal of Hazardous Materials, 401,123608,2021.
- [30] Nawaz H, Umar M, Ullah A, Razzaq H, Zia KM, Liu X, "Polyvinylidene fluoride nanocomposite super hydrophilic membrane integrated with Polyaniline-Graphene oxide nano fillers for treatment of textile effluents", Journal of Hazardous Materials, 403,123587,2021.
- [31] Parvin MH, Pirnia M, Arjomandi J, "Electrochemical synthesis, in situ spectroelectrochemistry of conducting indole-titanium dioxide and zinc oxide polymer nanocomposites for rechargeable batteries", Electrochimica Acta, 185,276-87,2015.

- [32] Trevino JE, Mohan S, Salinas AE, Cueva E, Lozano K, "Piezoelectric properties of PVDF-conjugated polymer nanofibers", Journal of Applied Polymer Science, 13828,50665,2021.
- [33] Zhuo Y, Du C, Li X, Sun W, Chu Y, "One-step synthesis and photoluminescence properties of polycarbazole spheres and Ag/polycarbazole core/shell composites", European polymer journal, 496,1365-72,2013.
- [34] Feng Q, Dang Z, Li N, Cao X, "Preparation and dielectric property of Ag–PVA nano-composite", Materials Science and Engineering: B, 991-3,325-8,2003.
- [35] Hong W, Li QS, Sun J, Wang XC, Wang GW, Xing GZ, editors. The Nanostructure and Properties of the Nano TiO2/PVA Composite Film. Applied Mechanics and Materials; 2013: Trans Tech Publ.
- [36] Issa SA, Zakaly HM, Pyshkina M, Mostafa MY, Rashad M, Soliman T, "Structure, optical, and radiation shielding properties of PVA–BaTiO3 nanocomposite films: An experimental investigation", Radiation Physics and Chemistry, 180,109281,2021.
- [37] Abdel-Galil A, Ali H, Balboul M, "Nano-ZnO doping induced changes in structure, mechanical and optical properties of PVA films", Arab Journal of Nuclear Science and Applications, 482,77-89,2015.
- [38] Di Y, Li J, Ye T, Xiaoyun Y, "The preparation and mechanical properties of novel PVA/SiO2 film", Journal of Experimental Nanoscience, 1015,1137-42,2015.
- [39] Husain MSB, Gupta A, Alashwal BY, Sharma S, "Synthesis of PVA/PVP based hydrogel for biomedical applications: a review", Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 4020,2388-93,2018.
- [40] Jiang S, Liu S, Feng W, "PVA hydrogel properties for biomedical application", Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 47,1228-33,2011.
- [41] Karimi A, Navidbakhsh M, "Mechanical properties of PVA material for tissue engineering applications", Materials technology, 292,90-100,2014.
- [42] Rajesh K, Crasta V, Rithin Kumar N, Shetty G, Rekha P, "Structural, optical, mechanical and dielectric properties of titanium dioxide doped PVA/PVP nanocomposite", Journal of Polymer Research, 264,1-10,2019.

- [43] Prabha K, Jayanna H, "Study the Frequency Dependence of Dielectric Properties of Gamma Irradiated PVA (1-x) PS x Polymer Blends", Open Journal of Polymer Chemistry, 504,47,2015.
- [44] Ghannam M, Awad B, AlAyed MS, "Improving the Physical Properties of Polyvinyl Alcohol (PVA)-Melanin Doping", Egyptian Journal of Chemistry, 647,9-10,2021.
- [45] Liu J, He X, Wang F, Zhou X, Li G, "Dielectric and mechanical properties of polycaprolactone/nano-barium titanate piezoelectric composites", Plastics, Rubber and Composites, 506,299-306,2021.
- [46] Bi X, Yang L, Wang Z, Zhan Y, Wang S, Zhang C, et al., "Construction of a Three-Dimensional BaTiO3 Network for Enhanced Permittivity and Energy Storage of PVDF Composites", Materials, 1413,3585,2021.
- [47] Konstantinou A, Sanida A, Patsidis A, Psarras G, editors. Development characterization and functionality of epoxy resin/barium oxide composite materials. 18th European conference on composite materials, ECCM18.
- [48] Takko SY, Amin BDE, Shekarau C, "Crystallinity, Amorphousity and Characterization of Synthesized Sb2O3, BaO and NiO Nanoparticles and Nanocomposites", Int J Innovat Sci Res Technol, 611,822-31,2021.
- [49] AV AB, Thomas S, Parameswaranpillai J, Puglia D, Siengchin S, Aryakrishna L, et al., "Fabrication of water-resistant epoxy nanocomposite with improved dynamic mechanical properties and balanced thermal and dimensional stability: Study on dual role of graphene oxide nanosheets and barium oxide microparticles", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 617,126405,2021.
- [50] Mahmoud ME, Khalifa MA, El-Sharkawy RM, Youssef MR, "Effects of Al2O3 and BaO nano-additives on mechanical characteristics of high-density polyethylene", Materials Chemistry and Physics, 262,124251,2021.
- [51] Arranz-Andres J, Perez E, Cerrada ML, "Lightweight nanocomposites based on polypropylene and aluminum nanoparticles and their shielding capability to ionizing radiation", IEEE Transactions on Nanotechnology, 133,502-9,2014.

- [52] Sapurina I, Kazantseva NE, Ryvkina NG, Prokeš J, Sáha P, Stejskal J, "Electromagnetic radiation shielding by composites of conducting polymers and wood", Journal of applied polymer science, 954,807-14,2005.
- [53] Feldman D, "Polymer history", Designed monomers and polymers, 111,1-15,2008.
- [54] Shakir M, Khan MS, Al-Resayes SI, Khan AA, Baig U, "Electrical conductivity, isothermal stability, and ammonia-sensing performance of newly synthesized and characterized organic–inorganic polycarbazole–titanium dioxide nanocomposite", Industrial & Engineering Chemistry Research, 5319,8035-44,2014.
- [55] Akkurt S, Plastik malzeme bilimi teknolojisi ve kalıp tasarımı, Birsen Yayınevi,2007.
- [56] Rasmussen SC, "The path to conductive polyacetylene", Bull Hist Chem, 391,64-72,2014.
- [57] Manners I, "Polymer science with transition metals and main group elements: Towards functional, supramolecular inorganic polymeric materials", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 402,179-91,2002.
- [58] Huang J, Turner SR, "Recent advances in alternating copolymers: The synthesis, modification, and applications of precision polymers", Polymer, 116,572-86,2017.
- [59] Callister WD, "An introduction: material science and engineering", John Wiley and Sons Inc,2007.
- [60] Alkan Ü, "Polimer kompozitlerin mekanik ve elektrik özelliklerinin kararlı hale getirici ve yıpratıcı faktörlerin etkisi altında incelenmesi",2011.
- [61] Noriega R, Rivnay J, Vandewal K, Koch FP, Stingelin N, Smith P, et al., "A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers", Nature materials, 1211,1038-44,2013.
- [62] Chiang CK, Fincher Jr C, Park YW, Heeger AJ, Shirakawa H, Louis EJ, et al., "Electrical conductivity in doped polyacetylene", Physical review letters, 3917,1098,1977.

- [63] Shirakawa H, Louis EJ, MacDiarmid AG, Chiang CK, Heeger AJ, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH) x", Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 16,578-80,1977.
- [64] Bekkar F, Bettahar F, Moreno I, Meghabar R, Hamadouche M, Hernáez E, et al., "Polycarbazole and its derivatives: Synthesis and applications. A review of the last 10 years", Polymers, 1210,2227,2020.
- [65] Fielding LA, Hillier JK, Burchell MJ, Armes SP, "Space science applications for conducting polymer particles: synthetic mimics for cosmic dust and micrometeorites", Chemical Communications, 5195,16886-99,2015.
- [66] Chandrasekhar P, Conducting Polymers, Fundamentals and Applications, Springer,2018.
- [67] Glarum SH, "Conductive polymers", J Phys Chem Solid, 251577,1963.
- [68] Cowie JMG, Arrighi V, Polymers: chemistry and physics of modern materials, CRC press,2007.
- [69] Saçak M, "Polimer Kimyası", Gazi Büro Kitabevi,423-41,2004.
- [70] Scrosati B, Applications of electroactive polymers, Springer, 1993.
- [71] Yuk H, Lu B, Zhao X, "Hydrogel bioelectronics", Chemical Society Reviews, 486,1642-67,2019.
- [72] Banerji A, Schönbein A-K, Halbrügge L, "Teaching Organic Electronics: The Synthesis of the Conjugated Polymer MEH-PPV in a Hands-on Experiment for Undergraduate Students", World, 61,54-62,2018.
- [73] Ajayaghosh A, "Donor–acceptor type low band gap polymers: polysquaraines and related systems", Chemical Society Reviews, 324,181-91,2003.
- [74] Le T-H, Kim Y, Yoon H, "Electrical and electrochemical properties of conducting polymers", Polymers, 94,150,2017.
- [75] https://www.pngwing.com/tr/free-png-hnhmw Erişim Tarihi: 17.06.2022
- [76] Usman M. Studies of Ferroelectric and Multiferroic Behavior in [Ba(Zr,Ti)O3]1-y:[CoFe2O4]y System. Islamabad, Pakistan: Quaid-i-Azam University; 2015.
- [77] Fröhlich H, Theory of Dielectrics, Oxford University Press, England 1987.

- [78] Raju GG, Dielectrics in electric fields: Tables, Atoms, and Molecules, CRC press,2017.
- [79] Dang Z-M, Dielectric polymer materials for high-density energy storage, William Andrew,2018.
- [80] S. Erturan SD, Polimer Mühendisliği Esasları Ders Notları, YTU Yayınları,İstanbul 2009.
- [81] https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Stress-Strain%20Behavior.html Erişim Tarihi: 17.06.2022
- [82] Menard KP, Bilyeu BW, "Dynamic mechanical analysis of polymers and rubbers", Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation,2006.
- [83] Callister WD, Rethwisch DG, Materials science and engineering: an introduction, Wiley New York, 2018.
- [84] Saçak M, Polimer Teknolojisi, Gazi Kitabevi, Ankara 2005.
- [85] Krane E, Kenneth S, "Oregon state university", Introductory Nuclear Physics, John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [86] https://en.polimaster.com/resources/radiation-basics/types-of-ionizingradiation Erişim Tarihi: 17.06.2022
- [87] Leza DS. Development of platinum based nanoparticles to enhance cancer cell killing by gamma rays and carbon ion radiation: Université Paris-Saclay; 2016.
- [88] Mahuvava C, Du Plessis F, "Monte Carlo evaluation of the dose perturbation effect of hip prostheses for megavoltage photon radiotherapy", Physica Medica: European Journal of Medical Physics, 31, S7, 2015.
- [89] Ejaz T, "Optimization of Spit-Ring and Split-Ball Resonators for Effective Permittivity and Volume Fraction Extraction", National University of Science & Technology: Islamabad, Pakistan,2017.
- [90] da Cruz Roque RJ. X-ray imaging using 100μm thick Gas Electron Multipliers operating in Kr-CO2 mixtures: University of Coimbra; 2018.
- [91] ERDOĞAN M, "İyonlaştırıcı radyasyon ve korunma yöntemleri", Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi, 432,139-47,2017.
- [92] Krane KS, Introductory nuclear physics, John Wiley & Sons, 1991.
- [93] Karabul Y. Bazalt numunelerde EABF ve EBF parametrelerinin yeni bir metot ile tayini: Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul …; 2014.
- [94] Martin J, Dönüşümler R, "Radyasyon ve Radyasyondan Korunma Fiziği", Palme Yayıncılık, Ankara, 557,2013.
- [95] Zahoor A, Qiu T, Zhang J, Li X, "Synthesis and characterization of Ag@ polycarbazole nanoparticles and their novel optical behavior", Journal of materials science, 4422,6054-9,2009.
- [96] Das M, Roy S, "Preparation, characterization and properties of newly synthesized SnO2-polycarbazole nanocomposite via room temperature solution phase synthesis process", Materials Today: Proceedings, 18,5438-46,2019.
- [97] Praveena P, Mathew SA, Narayanan V, Stephen A, editors. Pseudocapacitive polycarbazole/Ag2O nanocomposite for supercapacitor applications. AIP Conference Proceedings; 2019: AIP Publishing LLC.
- [98] Mısırlıoğlu BS, Özdemir ZG, Aksakal B, Salt Y, Tırnakçı B, Denktaş C, "Polyvinyl alcohol/EuBa2Ca2Cu3O9- x composites: dielectric and mechanical properties", Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 285,1968-79,2018.
- [99] Lee J, Isobe T, Senna M, "Preparation of Ultrafine Fe3O4Particles by Precipitation in the Presence of PVA at High pH", Journal of Colloid and Interface Science, 1772,490-4,1996.
- [100] Bhat N, Nate M, Kurup M, Bambole V, Sabharwal S, "Effect of γ-radiation on the structure and morphology of polyvinyl alcohol films", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2373-4,585-92,2005.
- [101] Kumar PR, Janardhana K, Balakrishna K, Sheela T, "Study of non linear optical properties of a chalcone doped PVA composite material", Procedia Engineering, 141,83-90,2016.
- [102] Ye Z-G, Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials: Synthesis, properties and applications, Elsevier,2008.

- [103] Ansari MA, Jahan N, "Structural and Optical Properties of BaO Nanoparticles Synthesized by Facile Co-precipitation Method", Materials Highlights, 21-2,23-8,2021.
- [104] Sundharam E, Jeevaraj A, Chinnusamy C, "Effect of ultrasonication on the synthesis of barium oxide nanoparticles", Journal of Bionanoscience, 114,310-4,2017.
- [105] International A, "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics", ASTM International,2010.
- [106] Gerward L, Guilbert N, Jensen KB, Levring H, "X-ray absorption in matter. Reengineering XCOM", Radiation Physics and Chemistry, 601-2,23-4,2001.
- [107] Berger MJ, Hubbell J. XCOM: Photon cross sections on a personal computer. National Bureau of Standards, Washington, DC (USA). Center for Radiation ...; 1987.
- [108] Bhushan B, Encyclopedia of Nanotechnology, 2nd ed, Springer, Dordrecht 2015.
- [109] Hedvig P, Dielectric Spectroscopy of Polymers, First ed, Adam Hilger Ltd, Bristol 1977.
- [110] Beyazay E, Karabul Y, Korkut SE, Kılıç M, Özdemir ZG, "PCz/BaO nanocomposites: Synthesis, characterization, and energy storage properties", Physica B: Condensed Matter, 634,413821,2022.
- [111] Chiang C, Popielarz R, "Polymer composites with high dielectric constant", Ferroelectrics, 2751,1-9,2002.
- [112] Malyshkina O, Ivanova A, Luzin R, Makarenkov I, Pugachev S, Rytov E, editors. Effect of bismuth oxide dispersivity on the dielectric properties of zinc oxide ceramics. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering; 2015: IOP Publishing.
- [113] Varshney D, Verma K, Dwivedi S, "Structural and dielectric studies of hexagonal ZnO nanoparticles", Optik, 12623,4232-6,2015.
- [114] Hasan KM, Al Mamun A. Implementation of autonomous line follower robot. International Conference on Informatics, Electronics & Vision (ICIEV): IEEE; 2012. p. 865-9.

- [115] Papathanassiou A, Sakellis I, Grammatikakis J, "Universal frequency-dependent ac conductivity of conducting polymer networks", Applied Physics Letters, 9112,122911,2007.
- [116] Jonscher AK, "A new understanding of the dielectric relaxation of solids", Journal of Materials Science, 168,2037-60,1981.
- [117] Jonscher AK, "The 'universal'dielectric response", Nature, 2675613,673-9,1977.
- [118] Louati B, Gargouri M, Guidara K, Mhiri T, "AC electrical properties of the mixed crystal (NH4) 3H (SO4) 1.42 (SeO4) 0.58", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 665,762-5,2005.
- [119] Cramer C, Brunklaus S, Ratai E, Gao Y, "New mixed alkali effect in the ac conductivity of ion-conducting glasses", Physical review letters, 9126,266601,2003.
- [120] Chen R, Chang R, Shern S, "Dielectric and AC ionic conductivity investigations in K3H (SeO4) 2 single crystal", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 6311,2069-77,2002.
- [121] Kamath A, Devendrappa H, "Concentration-dependent ionic conductivity and dielectric relaxation of methyl blue-dyed polyethylene oxide films", Polymer Bulletin, 7210,2705-24,2015.
- [122] Deshmukh K, Ahamed MB, Deshmukh RR, Pasha S, Sadasivuni KK, Polu AR, et al., "Newly developed biodegradable polymer nanocomposites of cellulose acetate and Al2O3 nanoparticles with enhanced dielectric performance for embedded passive applications", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 281,973-86,2017.
- [123] Varaprasad HS, Sridevi P, Anuradha MS, "Optical, morphological, electrical properties of ZnO-TiO2-SnO2/CeO2 semiconducting ternary nanocomposite", Advanced Powder Technology, 325,1472-80,2021.
- [124] Murugaraj P, Mainwaring D, Mora-Huertas N, "Dielectric enhancement in polymer-nanoparticle composites through interphase polarizability", Journal of applied physics, 985,054304,2005.
- [125] Reddy PL, Deshmukh K, Chidambaram K, Ali MMN, Sadasivuni KK, Kumar YR, et al., "Dielectric properties of polyvinyl alcohol (PVA) nanocomposites filled

with green synthesized zinc sulphide (ZnS) nanoparticles", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 305,4676-87,2019.

- [126] K Mohanapriya M, Deshmukh K, Basheer Ahamed M, Chidambaram K, K Khadheer Pasha S, "Zeolite 4A filled poly (3, 4ethylenedioxythiophene):(polystyrenesulfonate)(PEDOT: PSS) and polyvinyl alcohol (PVA) blend nanocomposites as high-k dielectric materials for embedded capacitor applications", Advanced Materials Letters, 712,996-1002,2016.
- [127] Sumi S, Rao PP, Deepa M, Koshy P, "Electrical conductivity and impedance spectroscopy studies of cerium based aeschynite type semiconducting oxides: CeTiMO 6 (M= Nb or Ta)", Journal of Applied Physics, 1086,063718,2010.
- [128] Chakraborty G, Meikap A, Babu R, Blau W, "Activation behavior and dielectric relaxation in polyvinyl alcohol and multiwall carbon nanotube composite films", Solid state communications, 15110,754-8,2011.
- [129] Badapanda T, Senthil V, Anwar S, Cavalcante L, Batista N, Longo E, "Structural and dielectric properties of polyvinyl alcohol/barium zirconium titanate polymer–ceramic composite", Current Applied Physics, 137,1490-5,2013.
- [130] Harun MH, Saion E, Kassim A, Hussain MY, Mustafa IS, Omer MAA, "Temperature dependence of AC electrical conductivity of PVA-PPy-FeCl3 composite polymer films, Iskandar Shahrim Mustafa2 and Muhd Ahmad Ali Omer2", Malaysian Polymer Journal, 32,24-31,2008.
- [131] Rao JK, Raizada A, Ganguly D, Mankad MM, Satayanarayana S, Madhu G, "Investigation of structural and electrical properties of novel CuO–PVA nanocomposite films", Journal of materials science, 5021,7064-74,2015.
- [132] Oueslati A, Hlel F, Guidara K, Gargouri M, "AC conductivity analysis and dielectric relaxation behavior of [N (C3H7) 4] 2Cu2Cl6", Journal of Alloys and Compounds, 4921-2,508-14,2010.
- [133] Dieterich W, Maass P, "Non-Debye relaxations in disordered ionic solids", Chemical physics, 2841-2,439-67,2002.
- [134] Mahmoud ME, El-Khatib AM, Badawi MS, Rashad AR, El-Sharkawy RM, Thabet AA, "Recycled high-density polyethylene plastics added with lead oxide

nanoparticles as sustainable radiation shielding materials", Journal of Cleaner Production, 176,276-87,2018.

- [135] Belgin EE, Aycik G, Kalemtas A, Pelit A, Dilek D, Kavak M, "Preparation and characterization of a novel ionizing electromagnetic radiation shielding material: hematite filled polyester based composites", Radiation Physics and Chemistry, 115,43-8,2015.
- [136] Iqbal M, Zafar H, Mahmood A, Niazi MBK, Aslam MW, "Starch-capped silver nanoparticles impregnated into propylamine-substituted PVA films with improved antibacterial and mechanical properties for wound-bandage applications", Polymers, 129,2112,2020.

Makale

 E. Beyazay, Y. Karabul, S. E. Korkut, M. Kılıç ve Z. G. Özdemir, "PCz/BaO nanocomposites: Synthesis, characterization, and energy storage properties", Physica B: Physics of Condensed Matter, 634, 413821 p. 1-8, 2022.

Konferans Bildirileri

 E. Beyazay ve Z. G. Özdemir, "Improvement Of The Electrical Properties Of Polycarbazole By Reinforcement Of It With Barium Oxide Nanoparticles", 4.INTERNATIONAL SCIENCES AND INNOVATION CONGRESS (ISARC 2022), Ankara, Türkiye.

Projeler

- Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü FYL-2019-3769 numaralı Yüksek Lisans projesi-Araştırmacı. X Işını ve Düşük Enerjili Gama Işınlarını Zırhlama Özelliğine Sahip Polimer Temelli Nano Kompozitlerin Üretimi.
- **2.** 2210-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı, TÜBİTAK.