

Barbitürik Asit Halkası İçeren Metakrilat Polimerlerinin Dielektrik Ölçümleri

İdris ÇAKMAK¹ ve Gülben TORĞUT²

¹Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, ELAZIĞ

²Tunceli Üniversitesi, Tunceli Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşlemeler Teknolojisi Bölümü, TUNCELİ

icakmak@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 08.09.2015; Kabul/Accepted: 09.11.2015)

Özet

Bu çalışmada, farklı oranlarda dietoksikarbonil metilmetakrilat ve barbitürik halkası içeren metakrilat homopolimerleri ve stirenle kopolimerleri hazırlandı. Dielektrik davranışları (dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörü) impedans analizör ile ölçüldü. Bu değerler frekansa ve sıcaklığa karşı grafiğe geçirildi ve sonuçlar birbirleriyle karşılaştırıldı. Bütün polimerler için frekans arttıkça dielektrik sabitinin azaldığı yüksek frekanslarda ise sabit kaldığı görüldü. Sentezlenen polimerlerin CuBr ve FeCl₃ ile doplanmış yapılarının da 1 kHz'de farklı sıcaklıklarda da dielektrik özellikler araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Barbitürik Asit, Termal Ölçümler, Dielektrik sabiti, Doplama

The Dielectric Measurements Of Methacrylate Polymers Containing The Barbituric Acid Ring

Abstract

In this study, methacrylate homopolymers and copolymers with styrene and methyl methacrylate containing diethoxycarbonyl barbituric ring in different ratios was synthesized according to the literature [1] and was characterized. Dielectric behaviors (dielectric constant and dielectric loss factor) were investigated by impedance analyzer. These values were plotted against frequency and temperature, and the results were compared. Dielectric constant decreases with increasing the frequency and remains constant at high frequencies for all polymers. Dielectric properties was measured of the polymers doped with CuBr and FeCl₃ by temperature at 1kHz.

Key words: Barbituric Acid, Termal Measurements, Dielectric constant, Dopin

1. Giriş

Barbitürik asit ilk defa 1864 de Von Baeyer tarafından sentez edilmiştir [1]. Daha sonraki yıllarda 2500 den fazla barbitürik asit türevi sentez edilip, farmakolojik olarak incelenmiştir. Yapılan araştırmalara göre, bazı ilaçların metabolizmalarını barbitürik asit türevlerinin hızlandırdığı saptandığından, kullanılmaları ayrı bir önem kazanmıştır [1,2]. Barbitürik asit türevleri, yapılarındaki karbonil gurubuna iki yönden bağlı azotlar ve -CH₂ gurubundaki hidrojenlerden dolayı yeter derecede asit olup,

alkalilerle tuz teşkil ederler [3]. Organik termal stabilizör olarak kullanılabilen barbitürik asit, yüksek erime noktasından (248°C) dolayı termal olarak kararlılık gösterir. Aktif metilen grupları içerir ve H verici olarak termal degradasyon olaylarında önemlidir. Barbitürik asidin bu özelliği, Mohamed ve arkadaşları tarafından 180°C'de PVC üzerinde incelenmiştir [4]. Barbitürik asit içeren bazı polimerler mükemmel mekanik özellikleri, kimyasal direnç ve termal kararlılık gibi dikkat çekici özellikleriyle havacılık ve elektronik sektöründe kullanılmaktadır [5,6].

Endüstride ve çağdaş insanın yaşamında önemli yer tutan polimerik maddelerin sahip olduğu özelliklerden biri dielektrik davranışlarıdır. Polimerler ile ilgili dielektrik çalışmalar 1958 yılında başlamıştır. Polimerlerin elektrik endüstrisinde kullanımları, moleküler hareketlilik ve relaksasyon sürelerine bağlı olarak dielektrik özelliklerin incelenmesi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır [7]. Malzemeye alternatif bir dış alan uygulandığında moleküller alanla yönlenebilmek için sürekli olarak dönmelidirler. Bu hareket düşük frekanslarda mümkün olmakla beraber, frekans yükseldikçe moleküller frekansın gerisinde kalırlar ve nihayet hiç yönlenebilirler. Böylece uygulanan alanın frekansı yükseldikçe malzemenin yönlendirme polarizasyon derecesi düşer. Dielektrik sabiti, katı malzemelerin (Örneğin yalıtkanlar ve polimerler gibi) en önemli özelliklerinden biridir. Dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri, sıcaklık ve frekansa bağlıdır [8-10].

2. Materyal ve Metot

Literatür 1 de sentezlenip FT-IR ve ¹H-NMR ile karakterize edilen homo ve kopolimerlerin dielektrik özellikleri incelendi. Bu amaçla 0,1 mg alınan polimer örnekleri 4 ton basınç uygulanarak pellet yapıldı. Pelletlerin dış yüzeyi gümüş boya ile boyanarak impedans analizör cihazıyla kapasitans (cp) ve kayıp faktörü (DF) değerleri oda sıcaklığında 50 Hz-2 KHz aralığında ölçülerek aşağıdaki formüller kullanılarak dielektrik sabiti (ϵ') ve dielektrik kayıp (ϵ'') değerleri hesaplandı.

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r = (t/A) \cdot C \quad [F/m]$$

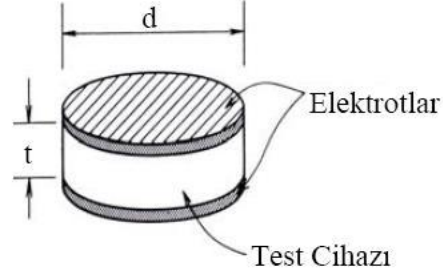
$$\epsilon_r = \frac{t.C}{A.\epsilon_0} = \frac{t.C}{\pi.(d/2)^2.\epsilon_0}$$

$$\tan \delta = D = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$$

Burada ϵ : Dielektrik sabiti

ϵ_0 : Boşluğun dielektrik sabiti (8.854×10^{-12}), ϵ_r : Test cihazının bağıl dielektrik sabiti,

t : Numunenin kalınlığı(m), A : Numunenin alanı(m²), C : Numunenin kapasitansı (F), d : Numunenin çapı (m)
 ϵ'' : Dielektrik kayıp, D : Dielektrik kayıp faktörü

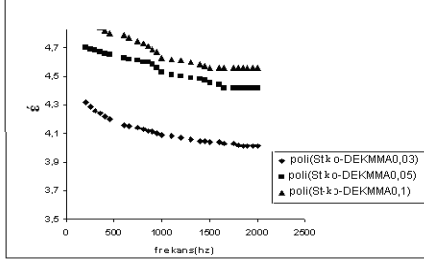


Şekil 1. Elektrotlu test cihazı

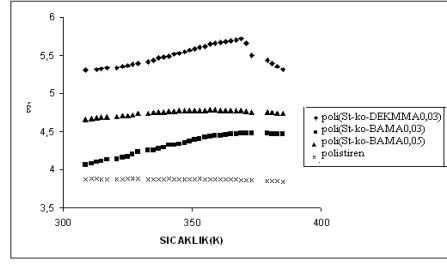
Frekansa karşı oda sıcaklığında yapılan dielektrik ölçümleri, 500 Hz ve 1kHz sabit frekanslarında sıcaklığa karşı ölçüldü ve grafikleri çizildi. Bu çalışmada aynı zamanda polimer örnekleri kütlece %1 oranında CuBr ve FeCl₃ ile doplandı ve dielektrik davranışları incelendi.

2. Sonuçlar

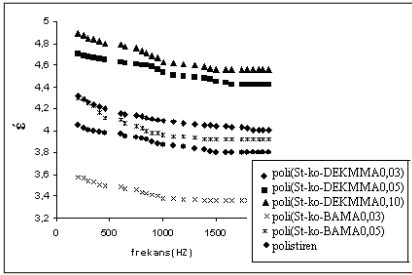
Stiren ile hazırlanmış dietoksikarbonil metilmetakrilat polimerlerin [Poli(St-ko-DEKMAA0,03), poli(St-ko-DEKMAA0,05) ve poli(St-ko-DEKMAA0,10)] dielektrik sabitleri hesaplandı ve frekansın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildi. Bu grafik karşılaştırmalı olarak Şekil 3.1'de verildi. Dietoksikarbonil metilmetakrilat-ko-Stiren kopolimerlerinin üre ile modifikasyonu sonucu sentezlenen farklı yüzdelerde barbitürük asit halkası içeren kopolimerlerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri oda sıcaklığında frekansa karşı incelendi ve sırasıyla Şekil 3 ve Şekil 4'de verildi. Kopolimerlerin dielektrik sabiti (ϵ') ve dielektrik kayıp değerleri (ϵ'') sıcaklığın bir fonksiyonu olarak 1 kHz ve 500 Hz frekanslarında incelendi ve birbirleriyle karşılaştırmalı olarak Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7'de verildi.



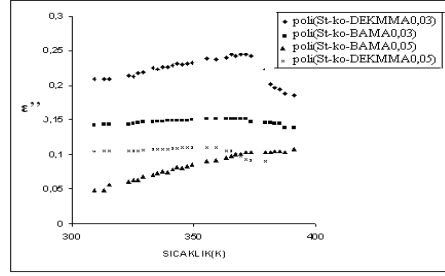
Şekil 2. Stiren ile hazırlanmış Dietoksikarbonil MMA polimerlerinin oda sıcaklığında dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi



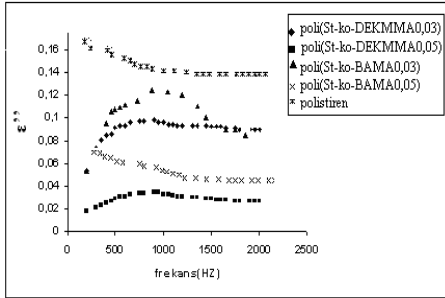
Şekil 6. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin 500 Hz'de sıcaklıkla değişimleri



Şekil 3. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin oda sıcaklığında frekansla değişimleri

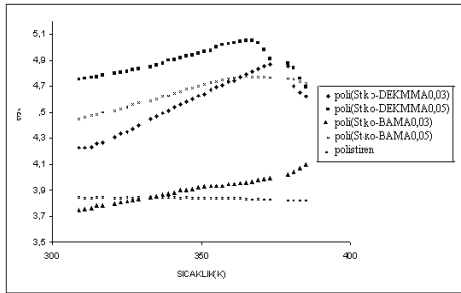


Şekil 7. Polimerlerin dielektrik kayıplarının 500 Hz'de sıcaklıkla değişimleri

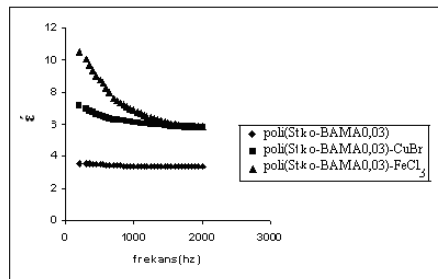


Şekil 4. Polimerlerin dielektrik kayıplarının oda sıcaklığında frekansla değişimleri

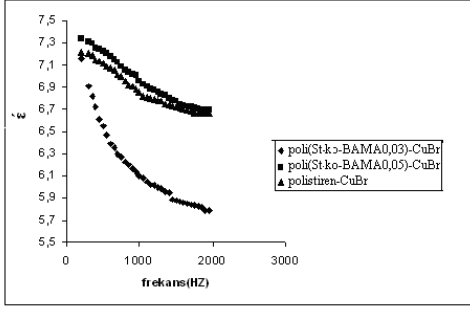
Polimerlerden poli(St-ko-BAMA0,03), kütlece %1 miktarda CuBr ve FeCl₃ ile doplanarak ϵ' ve ϵ'' değerlerinin oda sıcaklığında frekansla değişimleri incelendi ve saf hali ile karşılaştırıldı. Elde edilen sonuçlar grafiklendirilerek şekil 8 ve şekil 9'da gösterildi. 1 kHz sabit frekansında doplanmış polimerlerin ϵ' ve ϵ'' değerleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelendi.



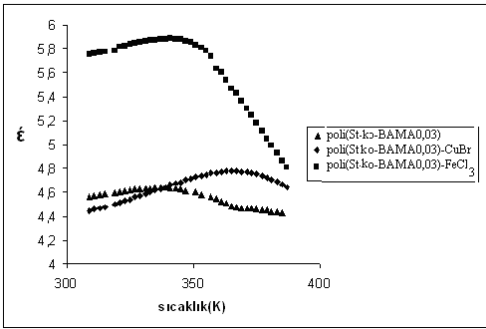
Şekil 5. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin 1 kHz'de sıcaklıkla değişimleri



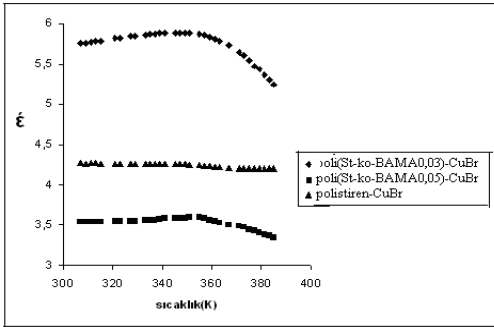
Şekil 8. poli(St-ko-BAMA0,03)'nin CuBr ve FeCl₃ ile doplanmış hallerinin ϵ' 'nin frekansla değişimlerinin saf hali ile karşılaştırılması



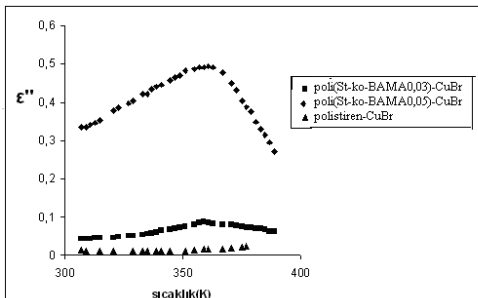
Şekil 9. Polimerlerin CuBr ile doplanmış hallerinin ϵ 'nin frekansla değişimlerinin karşılaştırılması



Şekil 10. poli(St-ko-BAMA0,03)'nin CuBr ve $FeCl_3$ ile doplanmış hallerinin ϵ 'nin sıcaklıkla değişimlerinin saf hali ile karşılaştırılması



Şekil 11. Polimerlerin CuBr ile doplanmış hallerinin ϵ 'nin sıcaklıkla değişimlerinin karşılaştırılması



Şekil 12. Polimerlerin CuBr ile doplanmış hallerinin ϵ'' 'nin sıcaklıkla değişimlerinin karşılaştırılması

4. Tartışma

Polimerlerde dielektrik özelliklerin değişimi; elektronik, iyonik, moleküler ve polarlanabilirliğin bir sonucudur. Bu özellikler polimerlerin fiziksel ve kimyasal yapılarıyla ilişkilidir. Polimerlerin morfolojik davranışları teknolojik açıdan son derece önemli olduğu da bir gerçektir. Polimerlerde dielektrik özellikler frekansla değişir. Örneğin seri ve paralel kapasitans, dielektrik sabiti, konduktans ve admittans gibi parametreler dielektrik parametreleri olarak tanımlananlar arasındadır. Dielektrik deneyleri alternatif (AC) ve doğru akım deneyleriyle (DC) yapılmaktadır. Dielektrik deneyinde AC katı bir malzemeye uygulandığında alternatif bir elektriksel polarlaşma meydana gelir. Bu çalışmada, önce poli (St-ko-DEKMAA0.03), poli(St-ko-DEKMAA0.05) ve poli(St-ko-DEKMAA0.10), poli(St-ko-BAMA0.03), poli(St-ko-BAMA0.05), poli(St-ko-BAMA0.10) kopolimerler yaklaşık 4 ton basınç altında disk yardımıyla tablet haline getirilerek altın kondaktörler yardımıyla C_p , DF parametrelerinden dielektrik sabitler (ϵ) ve dielektrik kayıplar (ϵ'') hesaplandı.

Her bir kopolimer için artan frekansla dielektrik sabitinin azaldığı gözlemlendi. Bu, muhtemelen ara yüzeylerin polarlanabilirliğinin bir göstergesidir. Camı geçiş sıcaklığının altında hareketsiz ve donuk olan polimer moleküllerinde polimer zincirlerinin bir kapasitör olarak hareket etmesi için alternatif alanda polarlaşma olur. Her iki kopolimer bileşiminde hidrofobik karakterli olan polistirene göre ester veya barbitürük asit birimleri arttıkça dielektrik sabitinde artış olduğu gözlemlendi. Kopolimerlerin dielektrik sabitleri birbirleriyle ve polistireninkini ile karşılaştırıldı. Bu karşılaştırma sonuçlarına göre poli(St-ko-DEKMAA0,10)'un dielektrik sabiti hepsinden büyük görüldü. Bu kopolimerin yapısında mer başına düşen üç ester fonksiyonel gruplarına bağlanabilir.

Aynı zamanda poli(St-ko-BAMA0,03) ve poli(St-ko-BAMA0,05) CuBr ve $FeCl_3$ ile kütlece %1 doplanarak dielektrik davranışları incelendi. Bu çalışmaların sonucunda $FeCl_3$ ile doplanan kopolimerlerin dielektrik sabitlerinin daha yüksek olduğu gözlemlendi. Çalışmanın bir kısmını sabit frekansta sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dielektrik özelliklerinin ölçümü oldu.

Sıcaklığın artmasıyla dielektrik sabit (ϵ') artmakta ancak bir noktadan sonra ani bir artış göstermektedir ve daha sonra azalmaya başladığı görülmektedir. Bu sıcaklık değeri polimerin yumuşama sıcaklığına yakın bir sıcaklıktır. Diğer taraftan bu ani artış α -relaksasyonunu gösterir. α -Relaksasyonu kopolimerin amorf faza ilişkin zincirlerin segmentel hareketine neden olan bir özelliktir [12].

Dielektrik kayıpta hem saf polimerlerde hem de doplanmış formlarında artan sıcaklıkla birlikte artış gözlemlendi. Bu işlem 500 Hz ve 1 kHz'de tekrarlandı.

Tablo 1. Kopolimerin dielektrik sabitlerinin karşılaştırılması

Polimerler	ϵ' (1kHz)
Poli(St-ko-DEKMMA0,03)	4,09
Poli(St-ko-DEKMMA0,05)	4,35
Poli(St-ko-DEKMMA0,05)	4,58
Poli(St-ko-BAMA0,03)	3,46
Poli(St-ko-BAMA 0,05)	4,03
Polistiren	2,6

5. Kaynaklar

1. Çakmak İ., Torğut G. (2009). Barbitürük asit grubu içeren metakrilat polimerlerinin sentezi ve adsorpsiyon çalışmaları, *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları Dergisi*, Cilt 7, sayı 2.
2. İzgü, E., Ağabeyoğlu İ. (1976). Barbitürük Sodyumun Sulu Çözeltilerdeki Parçalanma Hızı Üzerinde Sakkaroz Konsantrasyonunun Etkisinin incelenmesi, *Ankara Ecz. Fak. Mec. J. Fac. Pharm Ankara* **6**, 30
3. İzgü, E., *Dirim*, 1971, **46**, 435
4. Amtd, H. (1961). Farmasötik Kimya II. Organik kısım, ikinci baskı, *İstanbul Üniversitesi Yayınları* No: **915**, 285
5. Mohamed, N. A., Yasin, A. A., Khalil, Kh. D., Saba, M.W. (2000). Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) I. Barbituric and thiobarbituric acids, *Polymer Degradation and Stability*, **70**, 5-10
6. Yang CR, Pan JP, Chen CA, Hsu JM. (2012). Industrial Technology Research Institute, assignee, Battery electrode paste composition containing modified materials, *United States patent US 8137838 B2*
7. Yu F., Lee H., Hsu J., Pan J., Wang T., Chen Z., Chern C. (2015). Effects of initial composition and temperature on the kinetics of polymerizations of N,N'-bismaleimide-4,4'-diphenylmethane with

barbituric acid, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 1-10

8. Soccio, M., Nogales, A., Lotti, N., Murani, A., Ezquerro, T.A. (2007). The β relaxation as a probe to follow real-time polymer crystallization in model aliphatic polyesters, *Polymer*, **48**, 4742-4750
9. Park, J.H., Hwang, D.K., Lee, J., Im, S., Kim, E. (2007). Studies on poly(methyl methacrylate) dielectric layer for field effect transistor: Influence of polymer tacticity, *Thin Solid Films*, **515**, 4041-4044.
10. Akram, M., Javed, A., Rizvi, T.Z. (2005). Dielectric Properties of Industrial Polymer Composite Materials, *Tübitak*, **29**, 355-362.
11. El-Sherbiny, M.A., Saieh, N., El-Rehim, A. (2001). Spectroscopic and dielectric behavior of pure and nickel-doped polyvinyl butyral films, *Polymer Testing*, **20**, 371-378.
12. G.V. Salmoria, J.L. Leite, R.A. Paggi, A. Lago, A.T.N. Pires. (2008). Selective laser sintering of PA12/HDPE blends: Effect of components on elastic/plastic behavior, *Polymer Testing*, **27**, 654-659.