

AKÜ FEMÜBİD 19 (2019) 031201 (544-555)

AKU J. Sci. Eng. 19 (2019) 031201 (544-555)

DOI: 10.35414/akufemubid.544804

## Araştırma Makalesi / Research Article

**Kalkon ve Hidroksil Yan Grupları İçeren Yeni Metakrilat Polimerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Termal ve Elektriksel Davranışları****Fatih BİRYAN**

Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Elazığ/Türkiye

e-posta: fbiryana@firat.edu.tr ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-9198-3329

Geliş Tarihi: 26.03.2019; Kabul Tarihi: 19.09.2019

**Öz**

Bu çalışmada, yan grupta kalkon ve hidroksil grubu bulunan yeni metakrilat polimerinin dielektrik ve termal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç için ilk olarak 1-(4-hidroksifenil)-3-(4-metoksifenil)prop-2-en-1-on bileşiği ile epiklorhidrin etkileştirilerek 3-(4-metoksifenil)-1-(4-(oksiran-2-ylmetoksi) fenil)prop-2-en-1-on (**EP-MKAL**) bileşiği sentezlendi. İkinci olarak **EP-MKAL** ile metakrilik asitin reaksiyonundan 2-hidroksi-3-(4-(4-metoksifenil)akriloyl)fenoksi)propil metakrilat (**MKAL-MET**) monomeri elde edildi. Daha sonra bu monomerin serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile homopolimeri **P(MKAL-MET)** hazırlandı. Sentezlenen bileşiklerin ve polimerin yapı karakterizasyonları FT-IR, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-APT NMR yöntemleri kullanılarak yapıldı. Polimerin termal davranışları DSC ve TGA termal analiz metotları ile belirlendi. Farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 20, 30 ve 40 °C/dk) ölçülen TGA sonuçlarından Flynn-Wall-Ozawa (F-W-O) yöntemine göre polimerin ortalama aktivasyon enerjisi 141,26 kJ/mol olarak hesaplandı. **P(MKAL-MET)**'in dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü ve ac iletkenlik değerleri farklı sıcaklıklarda (298K, 318K, 333K, 353K) frekansın bir fonksiyonu olarak (100 Hz ile 30 kHz arasında) empedans analizör cihazı ile belirlendi. Polimerin 1 kHz sabit frekans ve oda sıcaklığındaki dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü ve ac iletkenlik değerleri sırasıyla 5,34; 3,73 ve 1,08x10<sup>-8</sup> S/cm olarak bulundu. Ayrıca polimerin EuCl<sub>3</sub> ile farklı oranlarda (ağırlıkça %3, %5 ve %10) kompozitleri hazırlanarak dielektrik özellikler üzerindeki etkisi araştırıldı. EuCl<sub>3</sub> konsantrasyonu arttıkça dielektrik sabiti, dielektrik kayıp ve ac iletkenlik değerlerinde, saf polimere göre önemli artış gözlemlendiği görülmüştür.

**Anahtar kelimeler**

Dielektrik Özellik;  
Termal Kararlılık;  
Dielektrik Sabiti;  
Aktivasyon enerjisi;  
Kompozit

**Synthesis, Characterization, Thermal and Electrical Behaviors of A New Methacrylate Polymer Bearing Chalcone and Hydroxyl Side Groups****Abstract**

The aim of this study is to determine the dielectric and thermal properties of the new methacrylate polymer with chalcone and hydroxyl groups at side group. For this purpose, firstly 3-(4-methoxyphenyl)-1-(4-(oxiran-2-ylmethoxy)phenyl)prop-2-en-1-one (**EP-MKAL**) was synthesized by reacting (1-(4-hydroxyphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-yl) compound and epichlorohydrin. Afterwards, 2-hydroxy-3-(4-(4-methoxyphenyl)acryloyl)phenoxy)propyl methacrylate (**MKAL-MET**) monomer was obtained from the reaction of **EP-MKAL** with methacrylic acid. The homopolymer **P(MKAL-MET)** was prepared by the free radical polymerization method. The structures of compounds were characterized by FT-IR, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-APT NMR methods. The thermal behaviors of the polymer were determined by using DSC and TGA thermal analysis methods. According to the Flynn-Wall-Ozawa (F-W-O) method, the average decomposition activation energy of the polymer was determined as 141.26 kJ / mol with using of the TGA thermograms at different heating rates (5, 10, 20, 30 and 40 °C/min). The dielectric and electrical properties of **P(MKAL-MET)** were determined by the impedance analyzer (between 100 Hz

**Keywords**

Dielelectric Property;  
Thermal Stability;  
Dielectric Constant;  
Activation Energy;  
Composite

and 30 kHz) as a function of frequency against increasing temperature (298K, 318K, 333K, 353K). Dielectric constant, dielectric loss and ac conductivity of **P(MKAL-MET)** were determined 5.34, 3.73 and  $1.08 \times 10^{-8}$  S/cm, respectively at room temperature and 1 kHz. In addition, 3%, 5% and 10% by weight  $\text{EuCl}_3$  composites were prepared, and their effects on dielectric properties were investigated. The increasing  $\text{EuCl}_3$  concentration, dielectric properties were significantly increased compared to pure polymer.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

## 1. Giriş

Gelişen yeni polimer sentez yöntemleri sayesinde polimerlere her geçen gün yenileri ilave edilmektedir. Polimerik malzemeler günlük hayatımızın hemen her alanında rastlanmanın yanı sıra yaşamımızın vazgeçilmez parçaları olmuşlardır. Polimerik malzemelerin yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması ve ekonomik olarak elde edilebilmesi bu kadar geniş kullanım alanlarına sahip olmalarını sağlamaktadır (Bezgin 2011).

Fonksiyonel polimerler makromoleküler kimyasının gelişmesinden sonra ticari ve bilimsel olarak ilgi çekici olmuştur. Fonksiyonel polimerler, istenilen fonksiyonel zincirlere sahip ya da kimyasal modifikasyonla elde edilmiş monomerlerin polimerizasyon veya kopolimerizasyonu ile hazırlanır. Polimer zincirinde bulunan yan gruplar termal bozunma sırasında ayrışmanın nasıl gerçekleştiğini anlamada oldukça önemlidir. Bu kapsamda poli(metakrilik esterler) ve yan zincirde farklı grupların bulunduğu polimerlerin termal bozunma davranışlarına dikkat çekmek gerekir. Bazı polimetakrilatlar ısınmanın etkisiyle nispeten kolayca monomerlerine parçalanırlar. Buna karşılık bazı polimerlerde ise depolimerizasyon olmaksızın ester ayrışması gerçekleşir. Bazı metakrilat polimerlerin ise termal bozunması ana zincirde kırılmalar şeklinde gerçekleşir ve buna depolimerizasyon denir. Bozunma yüksek sıcaklıklarda ester ayrışmasıyla devam eder, sıcaklık yükseldikçe küçük moleküllerin eliminasyonu ve halkalı anhidrit yapısı oluşur (Coşkun ve ark. 2003). Hidroksi akrilat ve metakrilatlar biyolojik uygulamalar için kullanılan fonksiyonel polimerler arasında hidrofilik olmalarından ve suda çözünürlüklerinden dolayı ilgi çekmektedirler (Popescu ve ark. 2010). Bu polimerler kontak lensler, dış malzemeleri, optik lensler, hidrojeller

gibi kontrollü ilaç salınımı için kullanılan biyomedikal ürünlerde ve ilaçlarda kullanılmaktadır (Maitz 2015). Hidroksil fonksiyonlu monomerler çok çeşitlilik gösterir. Hidroksil yan grupları içerdiklerinden dolayı çapraz bağlanma için ideal monomerlerdir. Daha ileri ki aşamalarda polimerin kimyasal modifikasyonu ile yeni monomerik yapıları bloklar elde edilebilir. Ayrıca hidroksil fonksiyonlu monomerler farklı uygulamalar için kopolimerde hidrofobik/hidrofilik dengesini sağlamak için de kullanılabilirler (Biryen 2013).

Hidroksil fonksiyonlu metakrilatların kimyasal sentezi etilen oksit ve propilen oksit gibi farklı halkalı eterler ile akrilik ve metakrilik asitin reaksiyonuna dayanır. Siklik oksitlere ulaşılmadığında veya yeterince reaktif olmadığında, hidroksil fonksiyonlu monomer sentezlemek için diğer prosedürleri kullanmak gerekir (Perez ve ark. 2000).

Dielektrikler, esasen bir dış elektrik alan etkisi altında hareket edebilen serbest taşıyıcı bulundurmadıklarından dolayı yalıtıkandırlar ve çok düşük iletkenlikleri sebebiyle geniş bir malzeme grubuna sahiptirler (Tareev 1975, Neamen 1997). Dielektrik malzemeler birçok yalıtım malzemelerinden kondansatörlere kadar çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler. Dielektrik malzemeler, bir dış elektrik alana maruz kaldığı durumda yük veya enerji depolayabilme yeteneği gösterirler (Symth 1955, Biryen ve Demirelli 2017). Literatürde metakrilat polimerlerinin dielektrik özellikleri hakkında çalışmalar mevcuttur. Ancak kalkon ve hidroksil yan grubunu birlikte ihtiva eden metakrilat polimerinin sentezine, termal ve dielektrik özelliklerine rastlanmamıştır. Literatürdeki bu boşluğu doldurmak amacıyla yeni metakrilat polimeri hazırlanmıştır. Sentezlenen bu yeni polimerin yan zincirinde hem hidroksil grubunun hem de konjugasyona sahip kalkon

grubunun varlığı ile polimerin termal ve dielektrik özelliklerinin incelenmesi, bu alanda yapılacak çalışmaları önemli kılmıştır. Bu polimerin dışarıdan uygulanan bir elektrik alan altında polarlanabilecek kapasiteye sahip konjuge kalkon ve hidroksil grubunun dielektrik özelliklere etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca hazırlanan bu homopolimere farklı oranlarda  $\text{EuCl}_3$  katkılanarak elde edilen kompozitlerin dielektrik özelliklerindeki değişimin incelenmesi amaçlanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Sentez basamaklarında kullanılan 4-hidroksiasetofenon, 4-metoksi benzaldehit, epiklorhidrin, metakrilik asit, sodyum hidroksit, piridin, 2,2' azobisisobütironitril (AIBN), Europium (III) klorür, etil alkol, asetonitril ve tetrahidrofuran Sigma-Aldrich, NMR çalışmalarında döteryumlu çözücü olarak kullanılan  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-d}_6$  ve  $\text{EuCl}_3$ , Merck firmasından temin edilmiştir.

Bileşiklerin karakterizasyonunda ve fiziksel ölçümlerinde; FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometre cihazı ile, NMR Spektrumları Bruker Avance III-400, DSC ve TGA analizleri SHIMADZU marka DSC-50 ve TGA-50 termal analiz cihazları ve dielektrik parametrelerin ölçümlerinde Quadtech 7600 Precision LCR meter cihazı kullanılmıştır.

### 2.1. Sentez Prosedürleri

#### 2.1.1. 1-(4-Hidroksifenil)-3-(4-metoksifenil)prop-2-en-1on) Bileşiğinin (OH-MKAL) Sentezi

Metoksi sübstitüe hidroksikalkon bileşiği Claisen-Schmidt kondenzasyon protokolüne göre sentezlendi (Funiss ve ark. 2004, Modzelewska ve ark. 2006).

3,00 g (22,02 mmol) 4'-hidroksiasetofenon 50 mL mutlak etil alkolde çözüldü ve 250 mL'lik reaksiyon balonuna ilave edildi. Reaksiyon ortamı 0 °C'ye getirildi daha sonra %30'luk KOH çözeltisi reaksiyon ortamına ilave edildi. Yarım saat karıştırıldıktan sonra 22,02 mmol sübstitüe aldehit damla damla ilave edildi. Reaksiyona oda sıcaklığında 24 saat devam edildi. Daha sonra madde sodyumbisülfidli suda çöktürüldü. Bol suyla yıkanıp etüvde kurutuldu ve katı madde **OH-MKAL** elde edildi. **P(MKAL-**

**MET)**'in sentez reaksiyonuna ait tüm basamaklar Şekil 1'de verilmiştir.

#### 2.1.2. 3-(4-Metoksifenil)-1-(4-(oksiran-2-ylmetoksi)fenil)prop-2-en-1-on Bileşiğinin (EP-MKAL) Sentezi

3-(4-metoksifenil)-1-(4-(oksiran-2-ylmetoksi)fenil) prop-2-en-1-on bileşiği literatürdeki metoda göre sentezlenmiştir (Podkoscielna ve ark. 2006). Üç ağızlı 100 mL lik reaksiyon balonuna 3,00 g (11,80 mmol) **EP-MKAL** tartıldı ve 35 mL epiklorhidrinde çözüldü. Çözelti manyetik karıştırıcıda karıştırılırken üzerine NaOH'in aşırısı 1,00 g (25 mmol) ilave edildi. Reaksiyon 110 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 5 saat daha sonra oda sıcaklığında 6 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon sonlandıktan sonra ortamdaki tuz süzülerek uzaklaştırıldı ve dietileter ile yıkandı. Daha sonra dietileter ve epiklorhidrinin fazlası vakum altında döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Geride kalan madde dietileter fazına alınarak saf su ile üç kez yıkandı. Organik fazdaki çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Ürün sarı renkli bir katı olarak elde edildi.

**EP-MKAL**; FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 912 vepoksi halkası, 1255 ve 1168 vC-O, 1602, 1573 ve 1505 vC=C, 1657 vC=O, 2932 ve 2838 vC-H(Alifatik), 3068 ve 3006 vC-H(Aromatik). **EP-MKAL**'ın  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz) spektrumu Şekil 2'de gösterilmiştir, karakteristik pikler ( $\text{CDCl}_3\text{-d}$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 8,06 (2H, H6, dublet J:8), 7,82 (1H, H4, dublet J:12), 7,63 (2H, H3, dublet, J:8); 7,45 (1H, H5, dublet J:16); 6,96 (4H, H2 ve H7, dublet J:8); 4,37 ve 4,35 (2H, H8); 3,87 (3H, H1); 3,40 (1H, H9); 2,95 ve 2,81 (2H, H10). **EP-MKAL**'ın  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz) spektrumu Şekil 3'te gösterilmiştir, karakteristik pikler ( $\text{CDCl}_3\text{-d}$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 188,76 C8; 162,05 C12; 161,55 C2; 131,78 C9; 130,74 C10; 130,19 C4; 127,72 C5; 119,39 C7; 114,36 C3 ve C11; 68,87 C13; 55,45 C1; 49,97 C14; 44,67 C15.

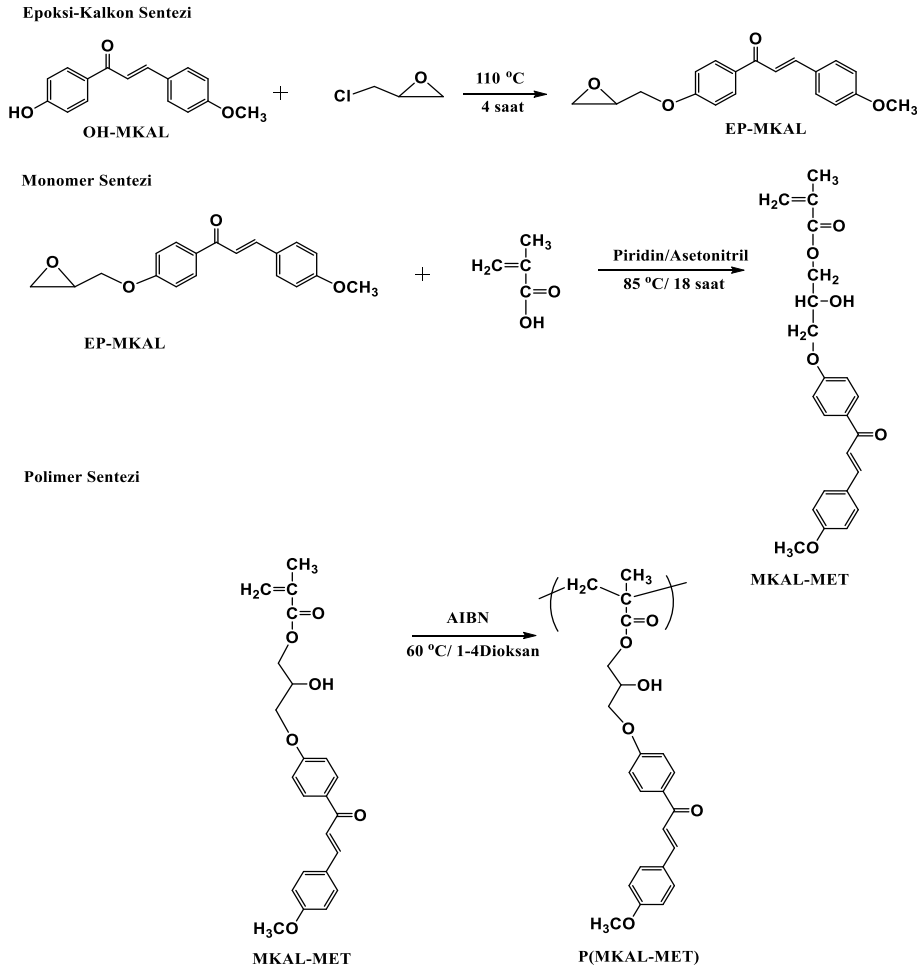
#### 2.1.3. 2-Hidroksi-3-(4-3-(4-metoksifenil)akriloil)fenoksi)propil metakrilat Bileşiğinin (MKAL-MET) Sentezi

**MKAL-MET** monomeri literatürdeki prosedüre göre hazırlandı (Biryen 2013). Üç ağızlı 100 mL lik reaksiyon balonuna 0,91 g (10,63 mmol) metakrilik asit ve 1,00 mL piridin konulup ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Sonra 3,00 g **EP-MKAL** (9,67 mmol) dioksan çözücüsünde çözerek bir damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon balonundaki çözelti

üzerine 30 dk içinde damlatılarak ilave edildi. Monomerin polimerleşmesini engellemek için ortama durdurucu olarak hidrokinon ilave edilerek reaksiyon sıcaklığı 80 °C'ye getirildi. Reaksiyon 18 saat devam ettirildi ve sonra ortamdaki çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Monomer diklorometan çözücüsüne alınarak seyreltik NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ile üç kez yıkandı. Organik faza, susuz MgSO<sub>4</sub> ilave edildi ve soğuk ortamda 24 saat bekletildi. Daha sonra MgSO<sub>4</sub> süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Ürün sarı renkli bir katı olarak elde edildi.

**MKAL-MET**; FT-IR (NaCl, cm<sup>-1</sup>): 1259 ve 1168 νC-O, 1598 νC=C, 1653 νC=O, 1718 νC=O (ester) 2928 ve 2868 νC-H(Alifatik), 3068 ve 3006 νC-H(Aromatik),

3440 νO-H. MKAL-MET'in <sup>1</sup>H NMR (400 MHz) spektrumu Şekil 4'te gösterilmiştir, karakteristik pikler (δ/ppm): 8,04 (2H, H7, dublet J:8); 7,78 (1H, H9, dublet J:12); 7,61 (2H, H10, dublet J:8); 7,46 (1H, H8, dublet J:16); 7,02-6,96 (4H, H6 ve H11, dublet J:8); 6,18 ve 5,61 (2H, H2, singlet); 4,37 (2H, H3, dublet, J:8) ve 4,17 (1H, H4, multipllet); 3,97 (2H, H5, dublet, J:8); 3,87 (3H, H12, singlet); 3,00 (1H, H13); 1,98 (3H, H1, singlet). MKAL-MET'in <sup>13</sup>C NMR (400 MHz) spektrumu Şekil 5'te gösterilmiştir, karakteristik pikler (CDCl<sub>3</sub>-d) δ/ppm: 188,81 C11, 167,57 C4; 161,94 C8; 161,58 C17; 144,15 C13; 135,70 C3; 131,89 C19; 139,79-130,21 C10 ve C15; 127,71 C14; 126,56 C2; 119,36 C12; 114,40 C9 ve C16; 68,86 C7; 68,56 C6; 67,11 C5; 55,46 C18; 18,40 C1.



Şekil 1. Sentezlenen Yapıların Genel Sentez Şeması.

#### 2.1.4. Poli(2hidroksi-3-(4-3-(4-metoksifenil)akrilolil)fenoksi)propil metakrilat) P(MKAL-MET) Sentezi

Kauçuk kapaklı bir polimerizasyon tüpüne, 1,00 g **MKAL-MET** monomeri konuldu ve 2 mL dioksan ile çözüldü ve ardından başlatıcı olarak ağırlıkça %1

(0,01 g) AIBN ilave edildi. Hazırlanan polimer tüpü argon gazından geçirildikten sonra 60 °C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 8 saat bekletildi. Polimer n-hekzan içerisinde çöktürüldü. Çöktürme işlemi iki kez tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda

sıcaklığında sonra vakum altında 40 °C'de 24 saat kurutuldu.

P(MKAL-MET); FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1259 ve 1168 νC-O, 1598 νC=C, 1653 νC=O, 1728 νC=O (ester) 2941 ve 2865 νC-H(Alifatik), 3068 νC-H(Aromatik), 3424 νO-H. P(MKAL-MET)'in <sup>1</sup>H NMR'ı Şekil 6'da gösterilmiştir. Karakteristik pikler; (CDCl<sub>3</sub>-d) δ/ppm: 8,10-6,96 (Kalkon grubuna ait protonlar 10H); 5,43 (-OH protonu 1H); 4,07-3,75 (Alifatik yan grup protonları 5H ve -CH<sub>3</sub> protonları 3H); 1,67-0,43 (Ana zincir protonları 5H). P(MKAL-MET)'in <sup>13</sup>C NMR'ı Şekil 7'de verilmiştir. Karakteristik pikler; (CDCl<sub>3</sub>-d) δ/ppm: 187,64 (keton karbonili); 170,17 (ester karbonili), 162,75 ve 161,61 (oksijen atomuna bağlı ipso karbonları), 143,64 ve 119,79 (olefinik -CH karbonları), 131,08 ve 114,80 (aromatik -CH karbonları), 69,69-65,43 (alifatik yan grup karbonları), 55,03 (metoksi karbonu), 18,12 (ana zincir karbonları).

## 2.2. Polimerin Termal Özelliklerinin Belirlenmesi

P(MKAL-MET) polimerinin camsı geçiş sıcaklığı DSC termogramından, termal bozunması da TGA ölçümlerinden belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örneği azot gazı atmosferinde DSC de 20 °C/dk ısıtma hızıyla TGA da ise 10 °C/dk ısıtma hızıyla sırasıyla 200 °C ve 600 °C' ye kadar ısıtılarak DSC ve TGA eğrileri kaydedildi. Ayrıca kinetik veriler temelinde polimerlerin aktivasyon enerjilerini belirleyebilmek için Flynn-Wall-Ozawa (F-W-O) integral yöntemi kullanıldı. Bu yöntemle göre Ea'yı belirlemek için farklı ısıtma hızlarında (10, 20, 30, 40 °C/dk) TGA sonuçları alınarak karşılaştırmalı olarak grafiğe geçirildi. Sonra dönüşüm değerleri kullanılarak aktivasyon enerjisi belirlendi. Farklı dönüşüm değerleri için 1/T'ye karşı logβ değerlerinin grafiğe geçirilmesi sonucu aktivasyon enerjisi hesaplandı (Zoglio ve ark. 1968).

## 2.3. P(MKAL-MET)-EuCl<sub>3</sub> kompozitlerinin hazırlanması

Kompozitleri hazırlamak için 0,15 g P(MKAL-MET) ve ağırlıkça %3, %5 ve %10 oranında EuCl<sub>3</sub> hassas bir şekilde tartıldı ve THF içerisinde ultrasonik sonikatörde 3 saat homojenleştirildikten sonra bu karışımların çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen kompozitler vakumlu etüvde kurutuldu.

## 2.4. Polimerin Dielektrik Özelliklerinin Belirlenmesi

Polimerin dielektrik davranışlarını incelemek amacıyla öncelikle toz halindeki bileşikler 4 ton basınç altında disk yardımıyla tablet haline getirildi. Elde edilen tabletlerin kalınlığı dijital kumpas ile hassas bir şekilde ölçüldü. Daha sonra altın kondaktörler yardımıyla empedans analiz cihazına bağlanan numunelerin kapasitans değerleri (C<sub>p</sub>), dielektrik kayıp faktörü (DF) ve G<sub>p</sub> parametreleri ölçüldü. Ölçümler 100 Hz ile 30 kHz aralığında sabit sıcaklıklarda artan frekansa karşı yapıldı. Dielektrik parametreleri aşağıdaki formüller yardımıyla hesaplandı (Biryen ve ark. 2017, Coşkun ve Coşkun 2017, Koran ve ark. 2017).

$$\epsilon' = C_p \frac{d}{A\epsilon_0} \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' DF \quad (2)$$

$$\sigma = G_p \frac{d}{A} \quad (3)$$

A: Numunenin alanı (m<sup>2</sup>); ε': Dielektrik sabiti

C: Numunenin kapasitansı(F); ε'': Dielektrik kayıp

d: Numunenin çapı (m)

ε<sub>0</sub>: Boşluğun dielektrik sabiti (8.85x10<sup>-12</sup> F/m)

Elde edilen bileşikler için frekansa karşı ölçülen dielektrik sabiti (ε'), dielektrik kayıp (ε'') ve iletkenlik (logσ<sub>ac</sub>) sonuçları aşağıda grafikler halinde de verilmiştir. Tablo 1'de artan sıcaklıklarda ve sabit frekanstaki (1000 Hz) dielektrik sonuçları gösterilmiştir.

**Çizelge 1. P(MKAL-MET)'in Farklı Sıcaklıklarda 1 kHz'deki Dielektrik Sonuçları.**

	K	ε'	ε''	σ <sub>ac</sub> (S/cm)
P(MKAL-MET)	298	5,34	3,73	1,08x10 <sup>-8</sup>
	318	6,63	8,33	1,52x10 <sup>-8</sup>
	333	7,31	9,12	1,70x10 <sup>-8</sup>
	353	8,39	10,41	1,82x10 <sup>-8</sup>

ε' : Dielektrik Sabiti; ε'' : Dielektrik kayıp; σ<sub>ac</sub>: İletkenlik; K: Kelvin

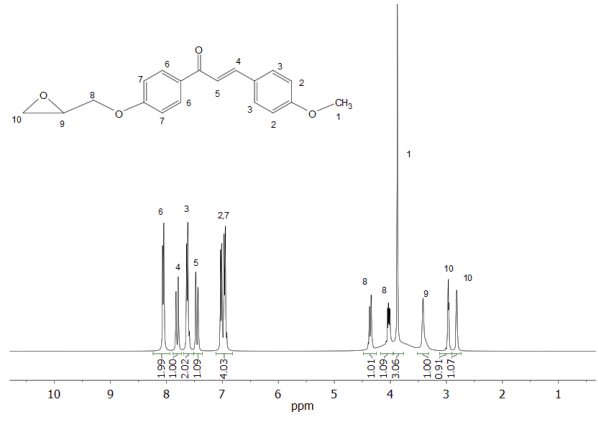
## 3. Bulgular

Çalışmanın ilk aşamasında 4-hidroksiasetofenon ile sırasıyla 4-metoksibenzaldehit bileşiği Claisen-Schmidt kondenzasyon protokolüne göre reaksiyona sokularak hidroksi kalkon bileşiği **OH-MKAL** elde edildi (Funiss ve ark. 2004, Modzelewska ve ark. 2006). İkinci olarak epiklorhidrin ile **OH-MKAL**'ın reaksiyonundan **EP-MKAL** bileşiği elde edildi (Podkoscielna ve ark. 2006). Monomer sentez

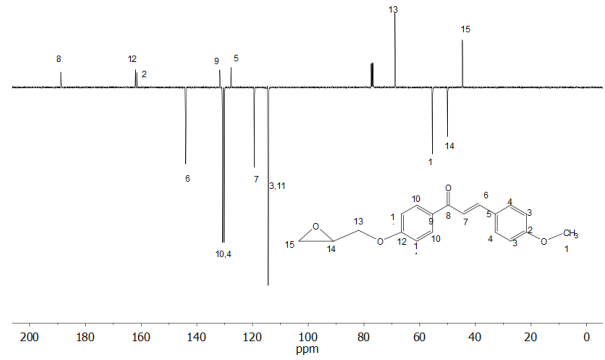
basamağının son aşamasında **EP-MKAL** ile metakrilik asitin piridin ve dioksan varlığında etkileştirilmesi ile kalkon sübstitüe hidroksil yan grublu **MKAL-MET** bileşiği elde edildi. Daha sonra elde edilen bu monomerin serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile homopolimeri hazırlandı. Bileşiklerin genel sentez gösterimi Şekil 1' de verilmiştir. Monomer sentez aşamasındaki elde edilen bileşiklerin ve homopolimerin karakterizasyonları ayrıntılı bir şekilde materyal ve metot bölümünde verilmiştir.

**EP-MKAL** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde yapısında bulunan epoksit halkasına ait C-H eğilme titreşiminin ( $912\text{ cm}^{-1}$ ) gözlenmesi,  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki (Şekil 2) epoksit halkasına ait -CH protonlarının görülmesi ve bunun yanında integral yüksekliklerinin yapı ile uyumlu olması ve  $^{13}\text{C-APT-NMR}$ 'ın (Şekil 3) bu sonuçları desteklemesi ile bileşiğin oluştuğu tespit edildi. **MKAL-MET** bileşiğinin FT-IR spektrumunda ise epoksit halkasının açıldığı  $912\text{ cm}^{-1}$  deki sinyalin kaybolması ve yeni bir sinyal olan  $3440\text{ cm}^{-1}$  deki -OH sinyalinin oluşumu ile açıkça görülmektedir. Ayrıca  $1718\text{ cm}^{-1}$  deki ester karbonili de yapıya ait karakteristik bir piktir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 4) metakrilatta bulunan metil protonlarının yanı sıra vinil protonlarının ve -OH protonunun görülmesi, ayrıca buna ek olarak  $^{13}\text{C-APT-NMR}$  (Şekil 5) tekniği ile de gözlemlendiği ayrıntılı olarak tespit edilerek elde edilen sonuçların literatür ile de uyumlu olması yapıyı kanıtlamaktadır.

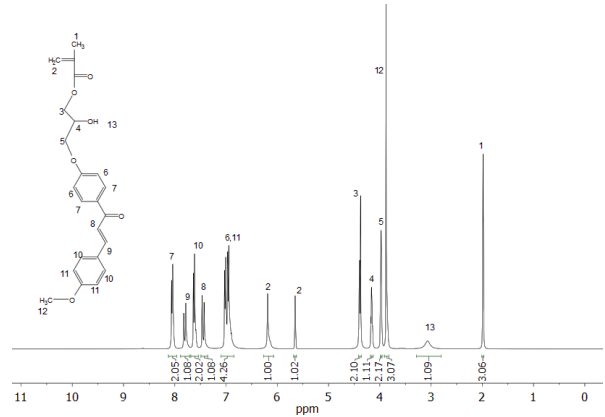
**P(MKAL-MET)**'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 6) vinil grubuna ait -CH protonlarının kaybolması ve ana zincir protonları olarak daha yüksek alana kayması, piklerin yayvan olarak gözlemlenmesi ve integral yüksekliklerinin proton sayıları ile eşleşmesi ve  $^{13}\text{C-APT-NMR}$  spektrumu (Şekil 7) da polimerin yapısını doğrulamaktadır.



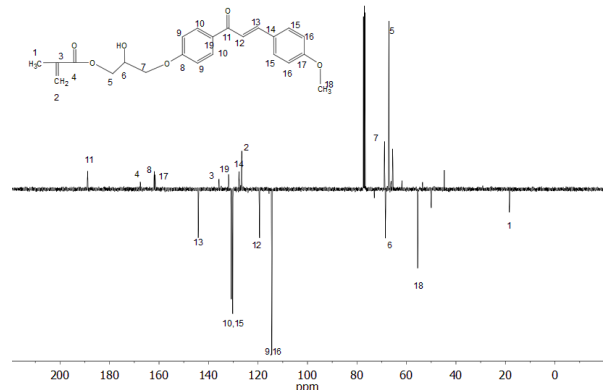
Şekil 2. EP-MKAL'nin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3\text{-d}$ ).



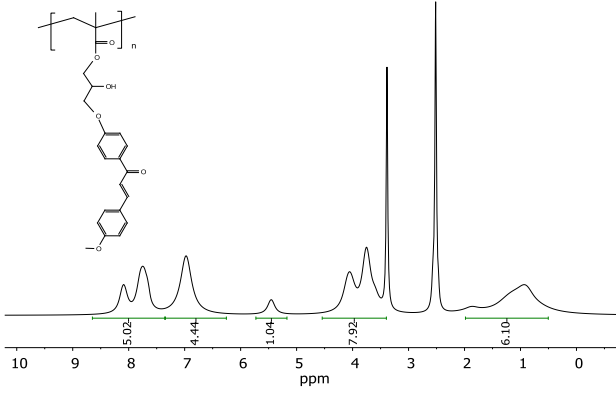
Şekil 3. EP-MKAL'nin  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3\text{-d}$ ).



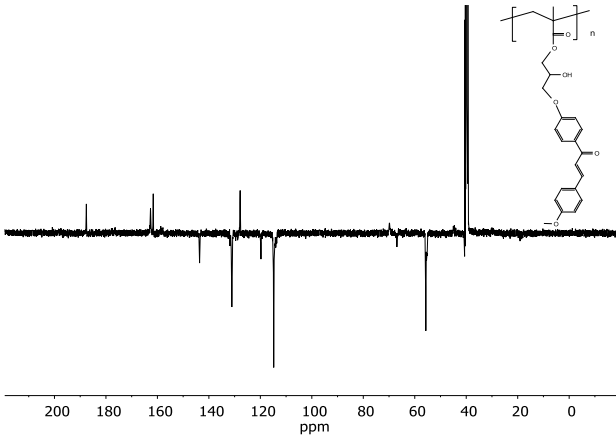
Şekil 4. MKAL-MET'in  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3\text{-d}$ ).



Şekil 5. MKAL-MET'in  $^{13}\text{C-NMR(APT)}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3\text{-d}$ ).

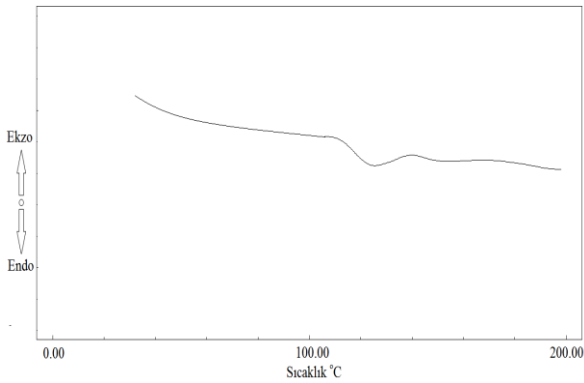


Şekil 6. P(MKAL-MET)'in <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (DMSO).



Şekil 7. P(MKAL-MET)'in <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu (DMSO).

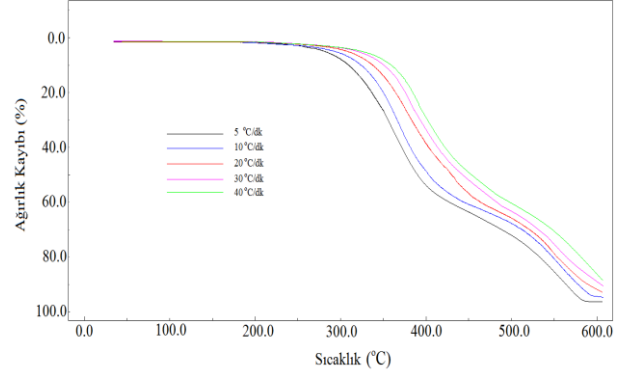
P(MKAL-MET)'in DSC ve TGA eğrileri sırasıyla Şekil 8 ve Şekil 9'da verilmiştir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı 118 °C olarak belirlenmiştir. Bu değer bir başka metakrilat polimeri olan metil metakrilat (108 °C) ile karşılaştırıldığında (Crystal ve Frank 2000) daha yüksek bir değer olduğu görülmektedir. Bunun sebebinin kalkon ve hidroksil grubunun zincir hareketliliğini kısıtlaması ve serbest hacmi azaltması olarak düşünülmektedir. Serbest hacim azalır polimerin camsı geçiş sıcaklığı artmaktadır.



Şekil 8. P(MKAL-MET)'in DSC eğrisi.

P(MKAL-MET)'in aktivasyon enerjisi hesabı için farklı ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 600 °C'ye elde

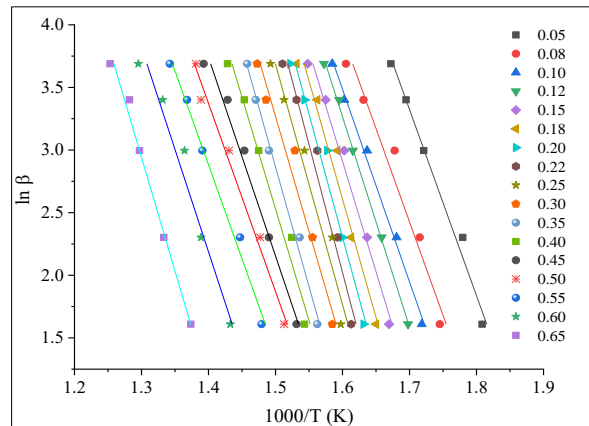
edilen termogramlar karşılaştırmalı olarak Şekil 9'da verilmiştir. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanarak, Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre polimerin bozunmasına yönelik aktivasyon enerjileri belirlendi. Bu amaçla 1/T değerlerine karşılık logβ değerleri grafiğe geçirildi.



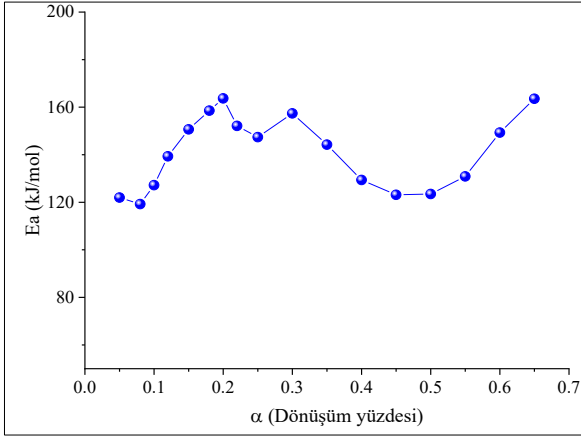
Şekil 9. P(MKAL-MET)'in farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri

Flynn-Wall-Ozawa eğrileri olarak tanımlanan bu eğriler karşılaştırmalı olarak Şekil 10'da gösterildi. Bu doğruların eğimleri belirlendikten sonra Eşitlik 1 kullanılarak her dönüşüm için aktivasyon enerjileri hesaplandı. Hesaplanan bu değerlerin dönüşüm yüzdelere karşı değişimi Şekil 11'de gösterilmiştir. Eşitlikte β ısıtma hızı °C/dk, E<sub>a</sub> aktivasyon enerjisi, T sıcaklık ve R (8,314 J/mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>). Ortalama aktivasyon değeri 141,26 kJ/mol olarak bulundu ve bu değer literatürdeki metakrilat polimerlerine yakın değer olarak belirlendi (Biryen ve Demirelli 2017, Biryen ve ark 2017).

$$\ln(\beta) = \text{sabit} - 1.052 \frac{E_a}{R.T} \quad (4)$$

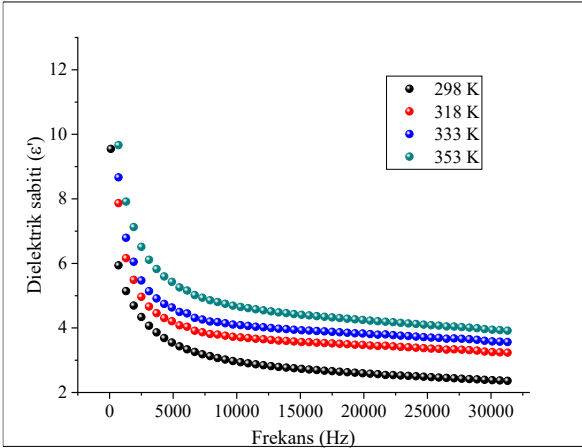


Şekil 10. P(MKAL-MET)'in Flynn-Ozawa eğrileri.

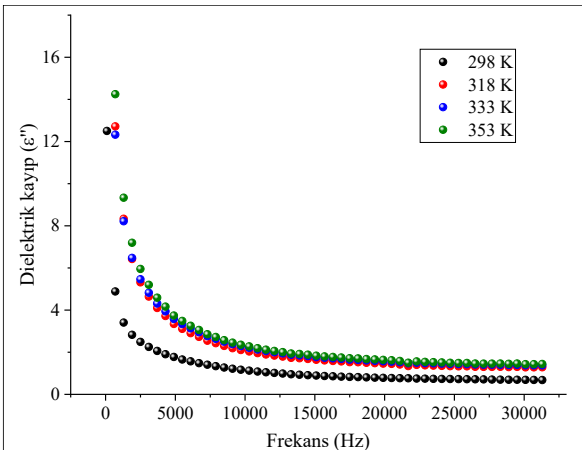


**Şekil 11.** P(MKAL-MET)'in  $E_a$  değerlerinin dönüşümle değişimi.

Elde edilen P(MKAL-MET) polimeri ve  $\text{EuCl}_3$  ile katkılanmış kompozitlerin dielektrik ve elektriksel özellikleri farklı sıcaklık değerlerinde 100 Hz- 30 kHz değişen frekans aralığında ölçüldü. Polimerin iyonik, elektronik ve moleküler polarlanabilirliğinin bir sonucu olarak dielektrik özellikler de değişim göstermektedir.



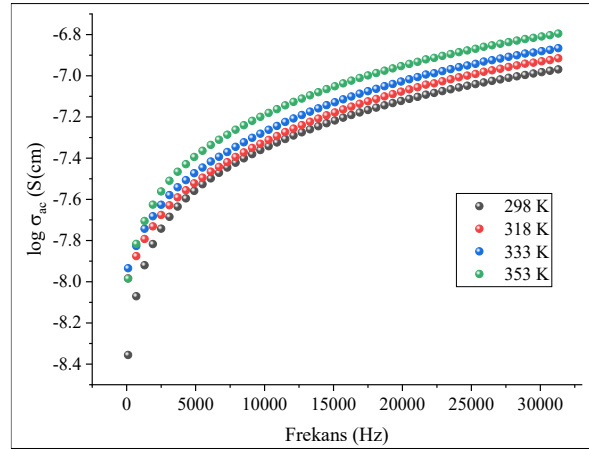
**Şekil 12.** P(MKAL-MET)'in farklı sıcaklıklarda frekansa karşı dielektrik sabitindeki değişimler.



**Şekil 13.** P(MKAL-MET)'in farklı sıcaklıklarda frekansa karşı dielektrik kayıp'taki değişimler.

Polimerin artan frekans ile dielektrik özelliklerinde değişim gözlenmektedir (Şekil 12, 13 ve 14). Dielektrik sabitindeki değişim karşılaştırmalı olarak Şekil 12'de görülmektedir. Grafikte de görüldüğü üzere polimerin dielektrik sabiti artan frekans ile ilk olarak azalma göstermekte fakat yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır. Bunun sebebi yüksek frekanslarda ara yüzey kutuplaşma mekanizması olmaz ve bu nedenle yüksek frekanslarda dielektrik sabiti düşüş göstermemektedir (Ramya ve ark. 2005).

Sıcaklık arttıkça molekülde düzensizlikler oluşur ve yük taşıyıcıların (iyonlar ve elektronlar) konsantrasyonu ve hareketliliği artar. Aynı zamanda iyon sıçraması ve yönelimi meydana gelir ve böylelikle dielektrik sonuçlarından da görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  ve  $\sigma_{ac}$  değerlerinde artış gözlenmektedir.

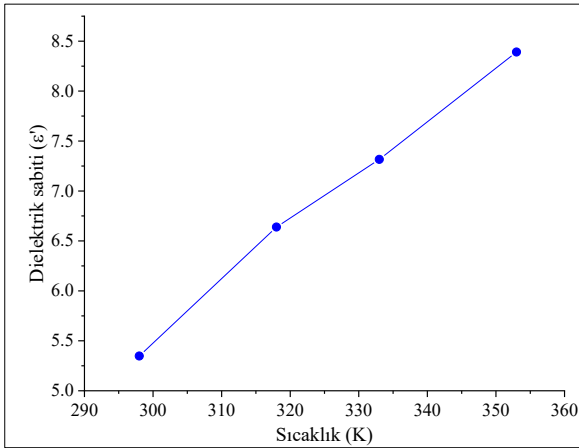


**Şekil 14.** P(MKAL-MET)'in farklı sıcaklıklarda frekansakarşı  $\sigma_{ac}$  iletkenlik ( $\log \sigma_{ac}$ ) değerlerindeki değişimler.

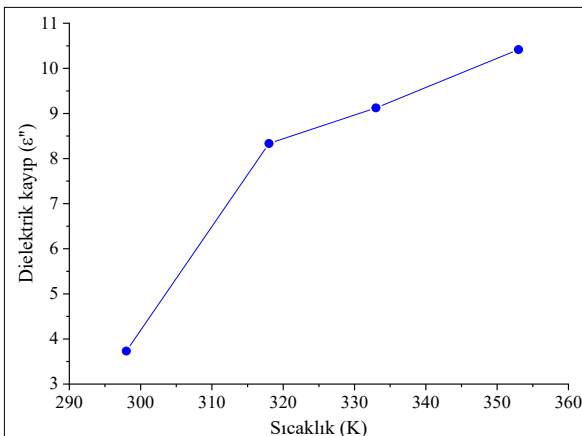
Polimerin dielektrik sabitleri üzerine sıcaklığın etkisi incelendiğinde, yüksek sıcaklıklarda da arttığı görülmektedir (Afifi ve ark 2001, Biryen ve Demirelli 2018). Bunun sebebi sıcaklığın artmasıyla birlikte dipollerin hareketliliği ve polarizasyonunun artmasıdır. 298 K de dielektrik sabiti 5,34 iken aynı frekans değerinde 353 K de ise 8,39 olarak belirlenmiştir. Dielektrik sabitleri artan frekansla düşüş göstermiş, yüksek frekanslarda dielektrik sabitindeki bu düşme eğilimi azalmakta ancak düşüş halen devam etmektedir (Ramesh ve ark. 2002, Patel ve ark. 2013). Bu ani azalmalar düşük frekans bölgesinde numuneye etki eden elektriksel alan ile aynı yönde, moleküllerde yer alan yüklü dipollerin hareket etme eğilimlerinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır (González-Guisasola ve Ribes-



Greus 2018, Sergejus ve ark. 2017). Polimerin artan sıcaklık ve frekansa karşı ac iletkenlik değerleri incelendiğinde (Şekil 14) sıcaklık ve frekansla arttığı gözlenmiştir. **P(MKAL-MET)** için 1 kHz sabit frekansta 298 K'de iletkenlik değeri ( $\sigma$ )  $1,08 \times 10^{-8}$  S/cm iken sıcaklık 353 K'e çıktığında  $1,82 \times 10^{-8}$  S/cm'ye yükselmiştir. Aynı bileşik için sıcaklık sabit iken 100 Hz de  $\sigma_{ac}$  değeri  $4,41 \times 10^{-9}$  S/cm iken 30 kHz de  $1,04 \times 10^{-7}$  S/cm olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar incelendiğinde bileşiklerin iletkenliğinin hem frekansa hem de sıcaklığa duyarlı olduğu ve bu ölçütlerin artması ile arttığı görülmüştür. Bu tür malzemelerin faydası bu maddelerin elektriksel özelliklerine dayanır. Bu tür maddeler; elektriksel yalıtkan, dielektrik kapasitörü ya da mikrodalga aygıtlarının parçalarında kullanılabilme potansiyeline sahiptirler (Yuxing ve Davud 2008).

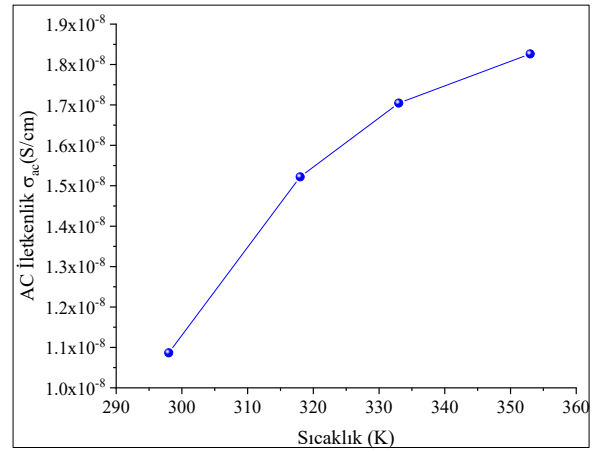


Şekil 15. P(MKAL-MET)'in 1kHz sabit frekansta dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişim grafiği.



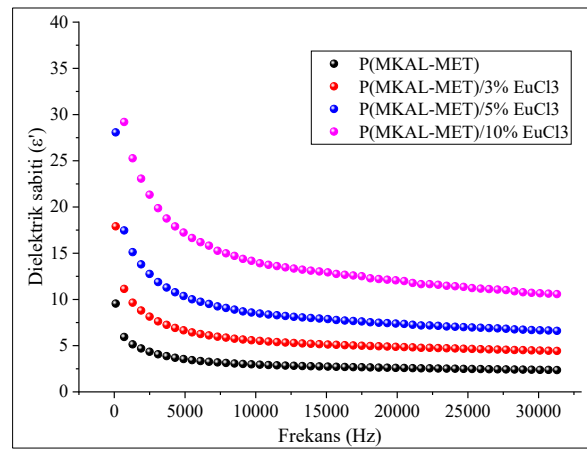
Şekil 16. P(MKAL-MET)'in 1kHz sabit frekansta dielektrik kayıp'ın sıcaklık ile değişim grafiği.

Polimerin artan sıcaklık ve frekansa karşı dielektrik kayıp faktörleri incelendiğinde sıcaklık ile artma, frekansla ise sürekli bir azalma eğilimi göstermiştir.

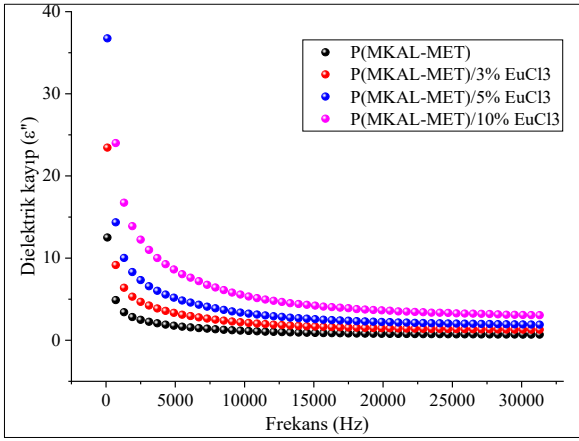


Şekil 17. P(MKAL-MET)'in 1kHz sabit frekansta ac iletkenliğin sıcaklık ile değişim grafiği.

Elde edilen sonuçlar bileşiklerin yapısı ile ilişkilendirildiğinde ve literatürdeki metakrilat polimerleri ile kıyaslandığında dielektrik sabitinin yüksek çıkması polimerin yapısında bulunan -OH ve kalkon grubunun moleküller arası polarizasyonun daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır (Çelik ve Coşkun 2018, Biryen ve ark. 2017). 1kHz sabit frekans'ta dielektrik özelliklerin sıcaklıkla değişim grafikleri Şekil 15, 16 ve 17' de gösterilmiştir.



Şekil 18. P(MKAL-MET)/EuCl<sub>3</sub> kompozitlerinin farklı sıcaklıklarda dielektrik sabitinin frekans ile değişim grafiği.



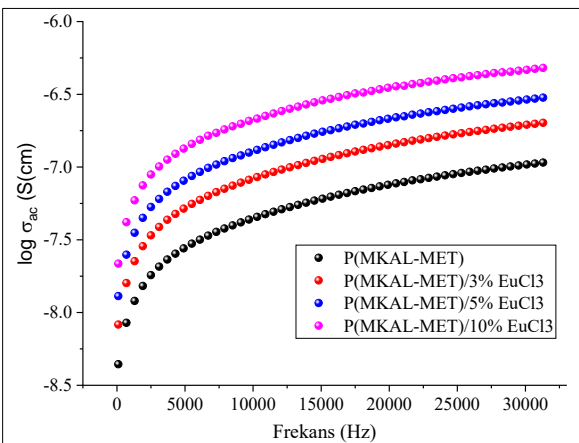
Şekil 19. P(MKAL-MET)/EuCl<sub>3</sub> kompozitlerinin farklı sıcaklıklarda dielektrik kaybın frekans ile değişim grafiği.

P(MKAL-MET) polimerine farklı oranlarda EuCl<sub>3</sub> katkılanmış ve bu tuzun polimerin dielektrik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla polimere ağırlıkça %3, %5 ve %10 oranında EuCl<sub>3</sub> katkılanmış ve homopolimerin oda sıcaklığındaki özellikleri ile karşılaştırmak için 100 Hz-30 kHz frekans aralığında dielektrik sabiti, dielektrik kayıp ve ac iletkenlik ölçümleri alınmıştır. Bu değerlerin karşılaştırmalı olarak Şekil (18, 19, 20)'de grafikleri çizilmiş ve değerleri Tablo 2'de özetlenmiştir.

Çizelge 2. P(MKAL-MET)/EuCl<sub>3</sub> kompozitlerinin 25 °C'de 1kHz'deki Dielektrik Sonuçları.

	% EuCl <sub>3</sub>	ε'	ε''	σ <sub>ac</sub> (S/cm)
P(MKAL-MET)	%3	10,03	7,00	2,03x10 <sup>-8</sup>
X% EuCl <sub>3</sub>	%5	15,72	10,97	3,19x10 <sup>-8</sup>
komp.	%10	26,29	18,34	5,34x10 <sup>-8</sup>

ε' : Dielektrik Sabiti; ε'' : Dielektrik kayıp; σ<sub>ac</sub>: İletkenlik



Şekil 20. P(MKAL-MET)/EuCl<sub>3</sub> kompozitlerinin farklı sıcaklıklarda ac iletkenliğin frekans ile değişim grafiği.

Polimere EuCl<sub>3</sub> katkılanmasıyla dielektrik sabitinde önemli artış gözlenmiştir. Dielektrik sabitindeki bu önemli artışın sebebi yüksek iyonik karakter ile birlikte yük taşıyıcılarının lokalizasyonunun

artışından kaynaklanabilir. 1kHz de polimerlerin ε' ve ε'' değerlerinin sıcaklıkla değişimi incelendiğinde her iki değer de artan sıcaklıkla artması, segmental hareketliliğin ve dipollerden kaynaklanan toplam polarizasyonunun yükselmesinden ileri gelmektedir (Sergejus ve ark. 2017, Abdel-Gawad ve ark. 2017). Grafiklerde de açıkça görülmektedir ki dielektrik sabiti frekansın artmasıyla azalmakta ve daha yüksek frekanslarda sabit bir değere ulaşmaktadır. Benzer davranışlar literatürde bazı polimerler için de kaydedilmiştir (Ayaz 2012). Sıcaklığın artmasıyla birlikte birçok iyon yük taşıyıcılar termal enerji ile yeterli aktivasyon enerjisine sahip olabilir. Aynı zamanda sıcaklık artışı zincir hareketliliğine ve polimerde serbest hacim artışına sebep olur ki buda polarizasyonu artırır (Biryen 2013).

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, yan grup olarak hidroksil ve kalkon içeren yeni homopolimerin dielektrik ve termal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen bileşikler ve polimerin yapısal karakterizasyonları FT-IR, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-APT NMR spektroskopisi yöntemleri ile doğrulandı. Termal davranışları ise DSC ve TGA termal analiz metotları ile belirlendi. Farklı ısıtma hızlarında TGA analizleri kullanılarak Flynn-Wall-Ozawa yöntemine göre aktivasyon enerjisi 141,26 kJ/mol olarak hesaplandı. Sentezlenen (MKAL-MET)'in dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü ve ac iletkenlik değerleri artan sıcaklığa karşı frekansın bir fonksiyonu olarak (100 Hz ile 30 kHz arasında) empedans analizör cihazı ile belirlendi. Bu polimerin artan frekans ile dielektrik özellikleri değişmektedir. Dielektrik sabitinin frekans arttıkça azaldığı ve yüksek frekans değerlerinde sabit kaldığı, dielektrik kayıp faktörleri sıcaklıkla artıp, frekansla ise sürekli bir azalma eğilimi gösterdiği, ac iletkenlik değerlerinin ise sıcaklık ve frekansla arttığı gözlenmiştir. Bu davranış literatürde yapılan çalışmalarla kıyaslandığında sonuçların artan sıcaklık ve frekansla uyumluluk gösterdiği bulunmuştur (Koran ve ark. 2017, Biryen ve Demirelli 2017). Ayrıca farklı oranlarda EuCl<sub>3</sub> ile katkılanarak dielektrik özelliklerdeki değişimler incelenmiştir. EuCl<sub>3</sub> konsantrasyonundaki artışa paralel olarak dielektrik sabiti dielektrik kayıp ve ac

ilektkenlik özelliklerinde önemli artış gözlemlenmiştir.

**Çizelge 3.** Hidroksil, kalkon yan grubu içeren bazı polimerlerin Termal ve dielektrik özelliklerinin karşılaştırması.

Literatürdeki Benzer çalışmalar	IDTa	Ea(kJ/mol)	$\epsilon'$
P(MKAL-MET) (Çelik ve Coşkun 2018)	271	141,2	5,34
(Çelik ve Coşkun 2018)	252	145,7	3,33
(Biryen ve Demirelli 2016)	246	148,6	5,66

$\epsilon'$  : 25 °C ve 1 kHz'deki Dielektrik sabiti; IDTa: Başlangıç bozunma sıcaklığı; Ea: Aktivasyon enerjisi

Literatürde yapılan bir çalışmada kalkon grubu içeren metakrilat polimerinin oda sıcaklığında 1 kHz'deki dielektrik sabiti değeri 3,33 olarak belirlenmiştir (Çelik ve Coşkun 2018). Ayrıca hidroksil ve nitro benzen yan grublu bir başka metakrilat polimerinin dielektrik sabiti 5,66 olarak rapor edilmiştir (Biryen ve Demirelli 2016). Bu çalışmadaki P(MKAL-MET)'in dielektrik sabiti sadece kalkon grubu içeren polimere göre daha yüksek olarak belirlenmiştir. Bunun sebebi polimerin yapısında kalkon ve hidroksil grubunu birlikte ihtiva etmesinden dolayı elektrik alanda daha çok polarlanması olarak düşünülmektedir. Bu çalışmalara ait termal ve dielektrik özellikler Tablo 3'te özetlenmiştir. P(MKAL-MET) için 141,2 kJ/mol olarak bulunan ortalama aktivasyon enerjisi Tablo 3'te ki metakrilat polimerleri ile karşılaştırıldığında birbirine yakın olduğu görülmektedir.

Bu sonuçlar incelendiğinde polimerin iletkenliği hem frekansa hem de sıcaklığa duyarlı olup bu ölçütlerin artışıyla arttığı görülmüştür. Bu tür malzemelerin yararlılığı bu maddelerin elektriksel özelliklerine dayanır. Bu tür maddeler, elektriksel yalıtkan, dielektrik kapasitörü ya da mikrodalga aygıtlarının parçalarında kullanılabilme potansiyeline sahiptirler.

## 5. Kaynaklar

Abdel-Gawad, NMK, El Dein, AZ, Mansour, DEA, Ahmed, HM, FzDarwish, MM, Lehtonen, M, 2017. Multiple enhancement of PVC cable insulation using functionalized SiO<sub>2</sub> nanoparticles based nanocomposites. *Electric Power Systems Research*, **163**, 612-625.

Afifi, MA, Abd el-wahabb E, Bekheet, AE, Atyia, HE, 2001. Effect of annealing on the ac conductivity and the

dielectric properties of In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films. *Acta Physica Polonica A*, **94**, 4-9.

Ayaz, N, 2012. Benzilmetakrilat ile 2-Okso-2H-Kromen-7il Metakrilat kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 143.

Bezgin, F, 2011. Kumarin İçerikli Polimerlerin Sentezi Spektroskopik ve Dielektrik Özellikleri, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 162.

Biryen, F, 2013. Hidroksil Yan Gruplu Bazı Metakrilat Polimerlerin Sentezi, Termal Ve Dielektriksel Özelliklerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 121.

Biryen, F, Demirelli, K, 2016. A methacrylate monomer bearing nitro, aryl, and hydroxyl side groups: Homopolymerization, characterization, dielectric, and thermal degradation behaviors. *Journal of Applied Polymer Science*, **37**, 1-14.

Biryen, F, Demirelli, K, 2017. Characterization, thermal behavior, and electrical measurements of poly [4-(2-bromoisobutyroylmethyl)styrene]. *Advances in Polymer Technology*, **37**, 1994-2012.

Biryen, F, Demirelli, K, Torgut, G, Pıhtılı, G, 2017. Synthesis, thermal degradation and dielectric properties of poly[2-hydroxy,3-(1-naphthoxy)propylmethacrylate]. *Polymer Bulletin*, **74**, 583-602.

Biryen, F, Demirelli, K, 2018. Temperature-frequency dependence on electrical properties of EuCl<sub>3</sub> based composites, thermal behaviors and preparation of poly(3-acetamidopropyl acrylate). *Ferroelectrics*, **526**, 76-94.

Coşkun, D, Coşkun, MF, 2017. Kalkon İçerikli Çapraz Bağlı Polimer Sentezi ve Asidik Hidrolizi. *AKÜ FEMÜBİD*, **17(1)**, 66-72.

Coşkun, M, Temüz, MM, Koca, M, 2003. Thermal degradation behaviour of poly[(2-hydroxy-3-phenoxy)propyl methacrylate] and poly[2-hydroxy-3-tetrahydrofurfuryloxy)propyl methacrylate]. *Polymer Degradation and Stability*, **81**, 95-102.

Crystal, EP, Frank, DB, 2000. Thermal Characterization of PMMA Thin Films Using Modulated Differential

- Scanning Calorimetry. *Macromolecules*, **33**, 7016-7020.
- Çelik, T, Coşkun, MF, 2018. Dielectric and thermal properties of the methacrylate polymer bearing chalcone side group. *Journal of Molecular Structure*, **1157**, 239-246.
- Funiss, BS, Hannford, AJ, Smith, PWG, Tatchell, AR, 2004. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. 5th ed., Longman, London, 1032-1035.
- González-Guisasola, C, Ribes-Greus, A, 2018. Dielectric relaxations and conductivity of cross-linked PVA/SSA/GO composite membranes for fuel cells. *Polymer Testing*, **67**, 55-67.
- Koran, K, Tekin, Ç, Biryen, F, Tekin, S, Sandal, S, Görgülü, AO, 2017. Synthesis, structural and thermal characterizations, dielectric properties and in vitro cytotoxic activities of new 2,2,4,4-tetra(4'-oxy-substituted-chalcone)-6,6-diphenylcyclo triphosphazene derivatives. *Medicinal Chemistry Research*, **26**, 962-974.
- Maitz, MF, 2015. Applications of synthetic polymers in clinical medicine. *Biosurface and Biotechnology*, **1**, 161-176.
- Modzelewska, A, Pettit, C, Achanta, G, Davidson, NE, Huang, P, Khan, SR, 2006. Anticancer activities of novel chalcone and bis-chalcone derivatives. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, **14**, 3491-3495.
- Neamen, DA, 1997. Semiconductor physics and devices 2nd ed, Mc Graw-Hill, New York, **420-450**, 517-523.
- Podkocielna, B, Gawdzik, B, Bartnicki, A, 2006. Use of a New Methacrylic Monomer, 4,40-Di(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy) benzophenone, in the Synthesis of Porous Microspheres. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **44**, 7014-7026.
- Patel, PK, Rani J, Adhlakha N, Singh H, Yadav KL, 2013. Enhanced dielectric properties of doped barium titanate ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **74**, 545-549.
- Perez, M, Ronda, JC, Reina, JA, Serra, A, 2000. Synthesis of functional polymers by modification of PECH and PECH-PEO with substituted phenolates. *Polymer*, **42**, 1-8.
- Popescu, D, Hoogenboom, R, Keul, H, Moeller, M, 2010. Hydroxy functional acrylate and methacrylate monomers prepared via lipase-catalyzed transacylation reactions. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **62**, 81-90.
- Ramesh, S, Yahana, AH, Aroof, AK, 2002. Dielectric behaviour of PVC-based polymer electrolytes SolidState. *Ionics*, **152-153**, 291-294.
- Ramya, CS, Savitha, T, Selvasekharapandian, S, Kumar G. H., 2005. Transport Mechanism of Cu-ion Conducting PVA Based Solid-Polymer Electrolyte. *Ionics*. **11**, 436-441.
- Sergejus, B, Maksim I, Jūras B, Satoshi, W, 2017. Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub>-KNbO<sub>3</sub> Composites. *Ferroelectrics*, **512**, 8-13.
- Symth, CP, 1955. Dielectric behaviour and structure. McGraw-Hill, New York, **52-61**, 202-215.
- Tareev, B, 1975. Physics of dielectric materials, Mir Publishers, Moscow.
- Yuxing, R, Davud, CL, 2008. Properties and Microstructures of LowTemperature Processable Ultralow-Dielectric Porous Polyimide Films. *Journal of Electronic Materials*, **37**, 21-28.
- Zoglio, MA, Windheuser, JJ, Vatti, R. Maulding, HV, Kornblum, Jr SS, Jacobs, AL, et al., 1968. Linear Nonisothermal Stability Studies. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **57**, 2080-2085.