

Poli(4-piridinil-3'-metakriloiloksistiril keton-ko-2-hidroksipropil metakrilat) : Sentezi, Karakterizasyonu, Termal ve Elektriksel Özellikleri

Ela Nur Aygün¹, Mustafa Ersin Pekdemir², Mehmet Coşkun^{3*}

^{1,2,3} Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 23119 Elazığ-Türkiye
elanuraygun@yahoo.com, epekdemir@firat.edu.tr, mcoskun@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 07/05/2018;

Kabul/Accepted: 07/02/2019)

Öz: İlgili kalkonun sentezi, 4-piridinil-3'-hidroksistiril keton, sulu NaOH çözeltisinde 4-asetil piridin ile 3-hidroksibenzaldehitin reaksiyonu ile gerçekleştirildi. Yan zincirinde kalkon yapısı taşıyan bir metakrilat monomeri, 4-piridinil-3'-hidroksistiril ketonun metakriloil klorürle soğuktaki reaksiyonundan elde edildi. 4-Piridinil-3'-metakriloiloksistiril keton ve 2-hidroksipropil metakrilatın kopolimeri 70 °C de AİBN yanında serbest radikal polimerizasyonu ile elde edildi. Ürünlerin yapısal karakterizasyonu FTIR, ¹H-NMR ve ¹³C-APT teknikleriyle yapıldı. Kopolimerin termal karakterizasyonu için DSC ve TGA teknikleri kullanıldı. DSC eğrisi kopolimerin 82 °C lik bir camsi geçiş sıcaklığına sahip olduğunu gösterdi. TGA eğrisi uçucu madde veren parçalanmanın 210 °C de başladığını ve 500 °C de %16.4 kadar bir artık bıraktığını gösterdi. Kopolimerin dielektrik sabiti (ϵ'), 100-700 Hz aralığında artan frekansla 3.82'den 2.62'ye düştü ve bu frekanstan sonra 2.60 gibi bir değerde yaklaşık sabit kaldı. Dielektrik kaybı (ϵ'') da 100-1130 Hz frekans aralığında 0.23 den 0.03 değerine hızlı bir düşüş gösterdi ve sonra ϵ'' değeri 1130-5000 Hz aralığında yaklaşık sabit kaldı. Kopolimerin ϵ' değeri, sıcaklık 298 K'den 385 K'e artarken sadece 2.57'dan 3.03 çıktı. Aynı sıcaklık aralığında ϵ'' değeri ise 0.02'den 0.20'e yükseldi. Kopolimerin AC iletkenliği oda sıcaklığında frekansın 100 Hz'den 5000 Hz'e çıkmasıyla 2.40×10^{-10} S/cm'den 64.57×10^{-10} S/cm'e arttı. AC iletkenliği sıcaklık artışıyla çok az arttı (298 K'de 1.36×10^{-9} S/cm ve 385 K'de 1.69×10^{-9} S/cm).

Anahtar kelimeler: Kalkon, termal özellikler, iletkenlik, dielektrik sabiti.

Poly(4-pyridinyl-3'-methacryloyloxystyryl ketone-co-2-hydroxypropyl methacrylate): Synthesis, Characterization, Thermal and Electrical properties

Abstract: Synthesis of related chalcone, 4-pyridinyl-3'-hydroxystyryl ketone, was carried out from the reaction of 4-acetyl pyridine and 3-hydroxybenzaldehyde in an aqueous solution of NaOH. The related methacrylate monomer was obtained from acylation of 4-pyridinyl-3'-hydroxystyryl ketone with methacryloyl chloride in the cold. The copolymer of 4-pyridinyl-3'-methacryloyloxystyryl ketone and 2-hydroxypropyl methacrylate was prepared by free radical polymerization in presence of AIBN at 70 °C. FTIR, ¹H-NMR and ¹³C-APT spectroscopic techniques were used for structural characterization of the products. Thermal characterization of the copolymer was carried out using DSC and TGA techniques. DSC curve shows that this copolymer has a glass transition temperature of 82 °C. The TGA curve shows that decomposition given volatile product started at 210 °C and a residue of 16.4% left at 500 °C. Dielectric constant (ϵ') of the copolymer decreased rapidly from 3.82 to 2.62 with increasing frequency in the range of 100-700 Hz, and after this frequency ϵ' quantity remained nearly constant at a value such as 2.60. The dielectric loss (ϵ'') decreased rapidly from 0.23 to 0.03 with increasing frequency in range of 100-1130 Hz, and after that ϵ'' value remained nearly constant in range of 1130-5000Hz. ϵ' Value of the copolymer increased only from 2.57 to 3.03 with increasing temperature from 298 K to 385 K. In the same temperature range, the ϵ'' value increased from 0.02 to 0.20. The ac conductivity of the copolymer increases from 2.40×10^{-10} S/cm to 64.57×10^{-10} S/cm as the frequency increased from 100 Hz to 5000 Hz at room temperature. The ac conductivity increases slightly with increasing temperature, 1.36×10^{-9} S/cm at 298 K, and 1.69×10^{-9} S/cm at 385 K.

Key words: chalcone, thermal properties, conductivity, dielectric constant

1. Giriş

Kalkonlar, bitişik vinil grubu ve karbonil grubuyla ayrılmış bikromoforik moleküllerdir. Bunlar çeşitli biyolojik aktivitelere ve fotokimyasal davranışlara sahip ilginç bileşiklerdir. Bu tür bileşikler lineer veya yaklaşık lineer düzlemsel yapıya sahip üç karbon atomuyla bağlı iki aromatik halka içerirler [1]. Sentetik kalkonlar çoğunlukla asetil grubu bağlı bir aromatic halka ile benzaldehit türevleri arasındaki asit veya baz katalizli Claisen-

* Sorumlu yazar: mcoskun@firat.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: ¹ 0000-0003-2779-1730, ² 0000-0002-4979-1777, ³ 0000-0002-2379-1795

Schmidt kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilirler [2-6]. Kalkonların önemli özelliklerinden biri ultraviyole ışık altında fotoçapraz bağlanma kabiliyetine sahip olmalarıdır [7-11]. Fotokimyasal reaksiyonlar, çözünürlük, dielektrik sabiti, elektrik iletkenliği optik geçirgenlik ve kırılma indisi gibi pek çok fizikokimyasal özelliklerde değişmeye sebep olabilir [12,13].

Fotoduyarlı polimerlerin iletkenlik ve dielektrik özellikleri fazla çalışılmamıştır. Son zamanlarda K. Demirelli ve arkadaşları bir kumarin polimerinin termal ve dielektrik özelliklerini incelemişlerdir [14]. Panday ve arkadaşları kakon grubu taşıyan bir polimerin dielektrik özellikleri yanında optik özelliklerini de incelemişlerdir [15]. Yakın bir zamanda yan zincirinde kalkon yapısı taşıyan bir kopolimerin termal, elektriksel ve fotoçapraz bağlanma özellikleri üzerinde yapılmış yeni bir çalışma yayınlanmıştır [16].

Bu çalışmada, pridin halkası taşıyan bir kalkonun (4-piridinil-3'-hidroksistiril keton, 3-HBPK) sentezi, onun metakrilat monomerine (3-HBPKM) dönüştürülmesi, 2-hidroksipropil metakrilat (2-HPMA) ile kopolimerinin sentezi ile sentezlenen maddelerin FTIR ve NMR ile yapısal karakterizasyonu yapıldı. Ayrıca poli(3-HBPKM-ko-2-HPMA)'ın termal ve elektriksel özellikleri çalışıldı.

2. Deneysel

2.1. Materyaller

4-asetil pridin, 3-hidroksibenzaldehit, metakriloil klorür, metanol, THF, 1,4-dioksan ve NaOH Sigma-Aldrich'den alındı ve olduğu gibi kullanıldı. AIBN, Fluka'dan satın alındı ve kullanılmadan önce metanolden tekrar kristallendirildi.

2.2. 4-Pridinil-3'-hidroksistiril ketonun (3-HBPK) sentezi

Kalkonun sentezi literatürden uyarlanan yöntemle yapıldı [17]. İçinde 0.60 g (4.95 mmol) 4-asetil pridin 5 mL metanoldaki çözeltisi bulunan bir reaksiyon balonuna 0.61 g (5.0 mmol) 3-hidroksibenzaldehitin 5 mL metanoldaki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon içeriği 5 °C'ye kadar soğutuldu ve sonra reaksiyon balonuna yine 5 °C'ye soğutulmuş 0.1 M NaOH çözeltisinden 15 mL sıcaklık yükseldirmeden ilave edildi. Reaksiyon içeriği 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 100 mL soğuk suya ilave edilerek ürün çöktürüldü, süzülme ve vakum altında 60 °C de 24 saat kurutuldu. Verim 0.90 g (%81); erime noktası 179-182 °C.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3345, 3200 (O-H gerilmesi), 3060 (aromatik ve olefinik =C-H gerilmesi), 1686 (kalkondaki C=O gerilmesi), 1601 (aromatik C=C gerilmesi), 1235 (aromatik eterdeki C-O gerilmesi), 817 ve 758 (4-süstitüe pridin halkasındaki =C-H düzlem dışı eğilme titreşimi), 758 ve 862 (m-disüstitüe aromatik halkadaki =C-H düzlem dışı eğilme titreşimi) (in Şekil 1a).

¹H-NMR (kloroform-d + DMSO-d₆) (ppm) : 5.4 (1H, -OH), 6.5-6.7 (3H, m-disüstitüe aromatik halkadaki oksijene göre orto ve para pozisyonundaki protonlar), 8.3-8.5 (2H, pridin halkasındaki 2,6 konumundaki aromatik protonlar), 7.5-7.8 (other aromatic ring protons).

¹³C-APT (kloroform-d + DMSO-d₆) (ppm): positif sinyaller: 192 (Kalkondaki C=O karbonu), 159 (oksijenin bağlı olduğu kuaterner karbon), 152-115 (aromatik ve olefinik CH karbonları).

Detaylı atıflar Şekil 2a'da verilmektedir.

2.3. 4-Pridinil-3'-metakriloiloksistiril ketonun (3-HBPKM) sentezi

50 mL'lik bir reaksiyon balonuna 3-HBPK (0.450 g, 2 mmol) ve 4-(N,N-dimetilamino)pridin (0.702 g, 5.75 mmol) kondu ve 10 mL THF'da çözüldü. Çözelti 0 °C'ye soğutuldu ve 3 mL THF çözülmüş metakriloil klorür (0.228 g, 2.2 mmol) sıcaklık 5 °C'nin üzerine çıkmayacak şekilde damlatarak ilave edildi. Sıcaklık 5 °C'nin altında tutularak 3 saat karıştırıldı. Sonra oda sıcaklığında 24 süreyle karıştırmaya devam edildi. Oluşan kuaterner amonyum tuzları süzülerek ayrıldı. THF'nin birazı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra ürün aşırı miktardaki soğuk suda çöktürüldü, süzülme ve vakum altında 40 °C' de 24 saat kurutuldu. Verim 0.53 g (%90), erime noktası 155-158 °C.

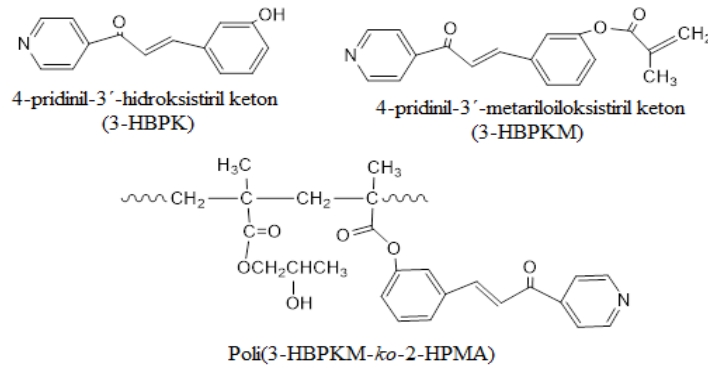
FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3065 (aromatik ve olefinik =C-H gerilmesi), 2800-2965 (alifatik C-H gerilmesi), 1735 (ester C=O gerilmesi), 1675 (kalkondaki C=O gerilmesi), 1650 (karbon-karbon çift bağ gerilmesi), 1240 [esterdeki C(=O)-O-C asimetric gerilmesi], 1154 [esterdeki C(=O)-O-C simetric gerilmesi].

¹H-NMR (kloroform-d, ppm): 8.0-8.6 (pridin halkasının 2,6-pozisyonundaki aromatik protonlar), 7.7 ve 7.2 (kalkondaki olefini protonlar), 6.5-7.0 (m- disüstitüe aromatik halkadaki oksijene göre orto ve para

pozisyonundaki aromatik protonlar ve diğer aromatik protonlar), 5.5 ve 5.7 (metakrilattaki germinal protonlar) ve 1.5-2.0 (metil protonları).

2.4. Kalkon yan zincirli monomerin (3-HBPKM) 2-hidroksipropil metakrilat (2-HPMA) ile kopolimerizasyonu

İçinde 3-HBPKM'nin (0.700 g, 2.39 mmol) 1 mL 1,4-dioksan ve 0.5 mL THF'daki çözeltisi bulunan bir polimerizasyon tüpüne 2-HPMA (1.379 g, 9.56 mmol) ve toplam monomerlerin % 1 kadarını içeren 1 mL 1,4-dioksandaki AIBN çözeltisi ilave edildi. 10 dakika süreyle argon gazı geçirildikten sonra polimerizasyon tüpü kuvvetlice kapatıldı ve kopolimerizasyon 70 °C'de 5 saat süreyle gerçekleştirildi. Soğutulduktan sonra kopolimer çözeltisi biraz 1,4-dioksanla seyreltildi ve sonra polimer soğuk n-heksanda çöktürüldü, süzüldü ve saflaştırmak için yine 1,4-dioksan çözeltisinden aynı çöktürücüde çöktürüldü. Kopolimer vakum altında 40 °C'de 24 saat kurutuldu.



Şekil 1. Çalışma kapsamında sentezlenen maddeler

2.5. Ölçümler

İnfrared spektrumları KBr diski kullanılarak Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresinden kaydedildi. NMR spektrumları Bruker 400 MHz FT-NMR spektrometresinden tetrametil silan referansına karşı CDCl₃ veya DMSO-d₆ çözücüleri kullanılarak alındı. Kalorimetrik ölçümler Shimadzu DSC-50 cihazından 20 °C/dak ısıtma hızında yapıldı. Termogravimetrik ölçümler Shimadzu TGA-50 cihazından azot atmosferinde 10 °C/dakika ısıtma hızında yapıldı. Daha önceki çalışmada verilen metoda göre [18] kapasitans ölçümleri yapıldı. Bunun için kopolimer bir havanda iyice toz haline getirildi ve bu ince tozdan 4 ton basınç altında 12 mm çapında ve 0.91 mm kalınlığında disk yapıldı. Diskin yüzeyine iletkenliği ve teması sağlamak için gümüş pastası sürüldü ve kapasitans ölçümleri QuaTech 7600 LRC meter impedans analizerde gerçekleştirildi. Dielektrik ölçümleri sabit sıcaklık ve farklı frekanslarda veya sabit frekans ve farklı sıcaklıklardaki ölçümlerden hesaplandı. Ayrıca alternatif akım iletkenliğinin sıcaklık ve frekansla değişimleri de incelendi.

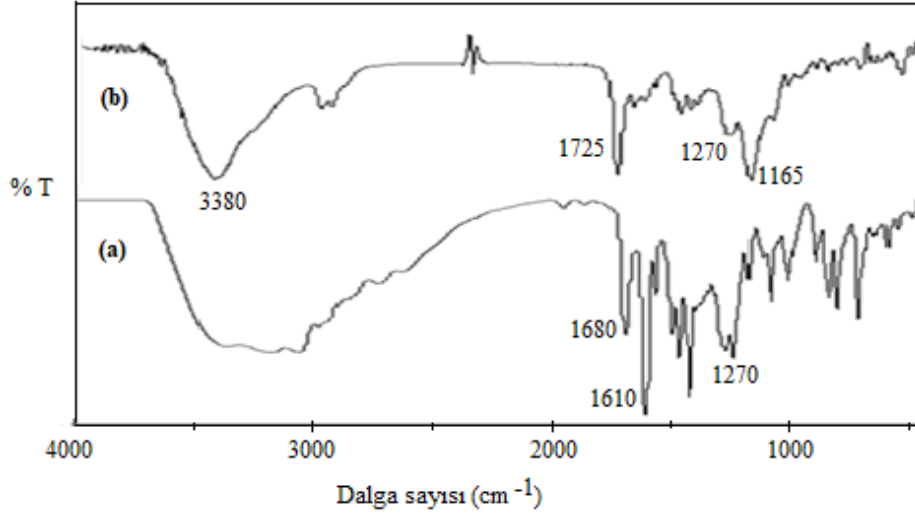
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Sentez ve karakterizasyon

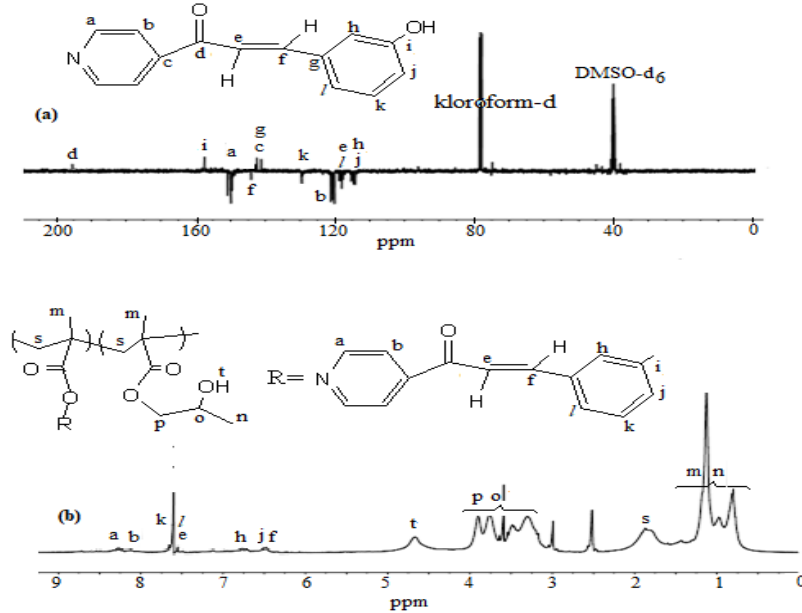
4-Pyridinyl-3'-hidroksistiril keton (3-HBPK, kalkon), 3-hidroksibenzaldehit ve 4-asetilpridinin metanol içinde NaOH varlığındaki reaksiyonu ile sentezlendi. Kalkon yan zincirli metakrilat monomeri de (3-HBPKM) kalkonun metakriloil klorürle reaksiyonundan elde edildi. 3-HBPKM'nin 2-hidroksipropil metakrilat (2-HPMA) (başlangıç oranı: mol olarak 1:4) ile kopolimerizasyonu AIBN serbest radikal başlatıcısı yanında 70 °C'de 5 saat süreyle gerçekleştirildi.

Poli(3-HBPKM-co-2-HPMA)'ın FT-IR spektrumu (Şekil 2b), 3380 cm⁻¹ (O-H gerilmesi), 3050 cm⁻¹ (aromatik =C-H gerilmesi), 285-2980 cm⁻¹ (alifatik C-H gerilmesi) 1725 cm⁻¹ (esterdeki C=O gerilmesi), 1660 cm⁻¹ (kalkon birimlerindeki C=O gerilmesi) 1165 cm⁻¹ [alifatik C(=O)-O asimetrik gerilmesi ve aromatik O-C(=O) simetrik gerilmesi] ve 1080 cm⁻¹ [alifatik C(=O)-O simetrik gerilmesi] karakteristik bandlarını gösterdi.

Kopolimerin ¹H-NMR spektrumu (Şekil 3) piridin halkasındaki azot atomuna komşu protonlar 8.0-8.5 ppm'de ve oksijene göre aromatic orto protonları ile kalkondaki karbonile göre α-konumudaki olefinik protonlar 6.5-6.7 ppm'de sinyal verdiklerini gösterdi. 7.5-7.8 ppm'deki sinyaller diğer aromatik protonlara ve kalkondaki karbonile göre β-konumundaki olefinik protona atfedildi. 3.0-4.0 ppm arasındaki sinyallerin (O=C)O-CH₂-CH(O)- yapısındaki protonları ve 4.7 ppm'deki yayvan sinyalin 2-HPMA birimlerindeki OH protonlarını karakterize ettiği söylenebilir. 0.8-2.0 ppm'deki sinyallar ana zincirdeki metilen protonları ve ana zincire bağlı metil protonlarına atfedildi.



Şekil 2. 3-HBPk'nın (a) ve poly(3-HBPk-co-2-HPMA)'ın (b) FT-IR spektrumları



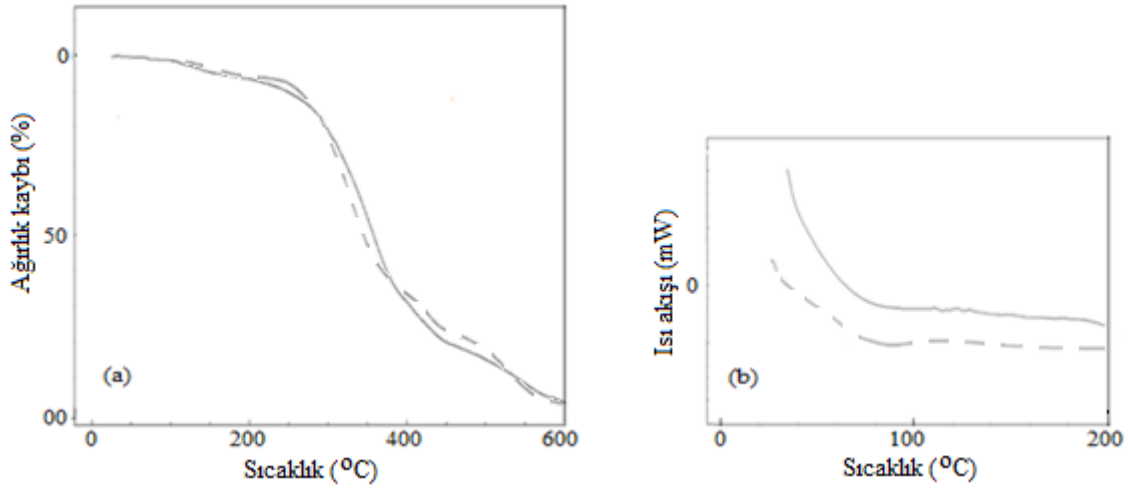
Şekil 3. (a) 3-HBPk'nın ¹³C-APT spektrumu ve (b) poli(3-HBPk-co-2-HPMA)'ın ¹H-NMR spektrumu

3.2. Termal inceleme

Termal inceleme TGA (Şekil 4a) ve DSC (Şekil 4b) teknikleriyle gerçekleştirildi. Termal incelemeler benzer yapıya sahip ve daha önce yayınlanan [16] 4-piridinil-4'-(2-metakrililoksi)stiril keton ve 2-hidroksipropil

metakrilatın kopolimeri, poli(PHSKM-*ko*-HPMA), ile karşılaştırmalı olarak verildi. Poli(3-HBPKM-*ko*-2-HPMA)'ın TGA eğrisi 100 °C civarında başlayan ve % 4.5 civarında bir ağırlık kaybından (muhtemelen çözücü, çöktürücüden ileri gelen) sonra hızlı ağırlık kaybının 210 °C civarında başladığını gösterdi. Parçalanmanın üç adımda olduğu birinci adımın 210-385 °C arası, ikinci adımın 385-442 °C arası ve üçüncü adımın 442-600 °C arası olduğu görüldü. Degradasyon 500 °C'de %16.4 ve 600 °C'de %3.5 artık bırakmıştır. %50 lik bir ağırlık kaybının da 355 °C gerçekleştiği görüldü. Poli(PHSKM-*ko*-HPMA) [16] biraz daha yüksek sıcaklıkta (230 °C) hızlı parçalanmaya başlamış benzer bir sıcaklıkta (350 °C) %50 ağırlık azalmasına ulaşmıştır.

DSC eğrisi Poli(3-HBPKM-*ko*-2-HPMA)'ın 79 °C civarında bir camısı geçiş sıcaklığı gösterdiği bu değerin de poli(PHSKM-*ko*-HPMA)'ınki (78 °C) [16] yaklaşık aynı olduğu görülür. Çünkü ağırlıklı olarak burada T_g sıcaklığını belirleyen 2-HPMA birimleridir. Poli(2-HPMA) için kaynaklarda camısı geçiş sıcaklığı için 72 °C [19], 76 °C [20]. Hacimli bir kalkon yan grubunun kopolimerde bulunmasıyla camısı geçiş sıcaklığı poli(2-HPMA) için verilen değerlerden biraz yüksek çıkmıştır.



Şekil 4. Poli(3-HBPKM-*ko*-2-HPMA) (sürekli çizgi) ve poli(PHSKM-*ko*-HPMA)'ın (kesikli çizgi) TGA (a) ve DSC (b) eğrileri

3.3. Elektriksel inceleme

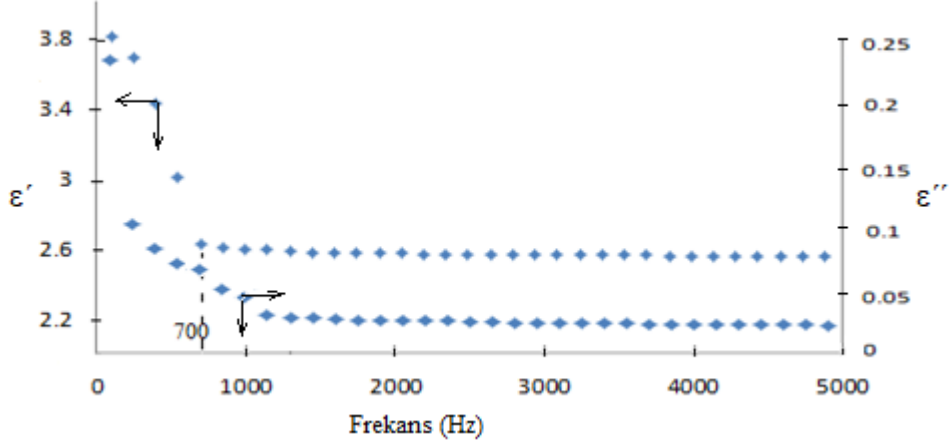
Dielektrik sabiti, bir elektrik yalıtkan madde (bir dielektrik) ile doldurulmuş bir kondansatörün kapasitesinin dielektrik madde olmadanki (vakumdaki) kapasitesine oranı olarak tanımlanan bir özelliktir. Yüksek dielektrik sabitine sahip bir madde bir elektrik alana konduğunda dielektrik hacim içinde elektrik alanını daha fazla düşürür. Başka bir ifadeyle dielektrik sabiti, bir malzemenin yük depolayabilme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Dielektrik sabitinin büyük olması malzemenin elektrik yükünü daha uzun süre tutabilmesi demektir. Dielektrik sabiti (ϵ') aşağıdaki formül kullanılarak kapasitans ölçümlerinden hesaplanır:

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

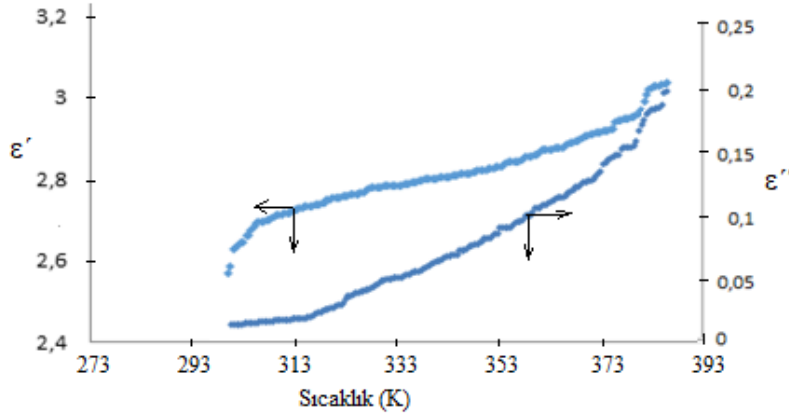
Burada ϵ_0 boşluğun geçirgenliği olup değeri $\epsilon_0 = 8.856 \times 10^{-14}$ F/cm, C paralel kapasitans, d ve A örneğin sırasıyla kalınlığı ve yüzey alanıdır. Dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörünün frekansa bağlılığı Şekil 5'de verilmiştir. Frekansın 100 Hz'den 700 Hz'e yükselmesiyle dielektrik sabiti 3.82'den 2.62'ye düşmüştür. Frekansın 700 Hz'den 5000 Hz'e çıkarılmasıyla dielektrik sabiti 2.62'den sadece 2.58'e düşmüştür, yani yaklaşık sabit kalmıştır. Bu sonucun, uygulanan alanda kalıcı dipollerin çok düşük yönelme ve salınımdan ileri geldiği, yani polarizasyon etkisiyle alakalı olduğu söylenebilir [21,22]. Dielektrik maddeden yayılan enerjinin bir ölçüsü olan dielektrik kayıp faktörü frekansın 100 Hz'den 1100 Hz'e artmasıyla hızlı bir düşmesinden (0.23'den 0.03'e) sonra 5000 Hz'e kadar yaklaşık sabit kalmıştır (Şekil 5).

Kopolimerin 1 kHz sabit frekansta dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi Şekil 6'da verilmiştir. Sıcaklığın 298 K'den 385 K'e yani 87 decelik bir yükselmesiyle dielektrik sabitinin sadece 2.57 Hz'den 3.03'e yükselmesi yük taşıyıcılar ve dipollerden kaynaklanan toplam polarizasyondaki düşük artıştan ileri geldiği şeklinde yorumlanabilir [21]. Aynı sıcaklık aralığında dielektrik kayıp faktörü 0.02'den 0.20'ye artmıştır (Şekil 6).

Kopolimerin alternatif akım (AC) iletkenliğinin oda sıcaklığında 100-5000 Hz aralığında frekansla değişimi Şekil 7a'da görülmektedir. Frekansın 100 Hz'den 5000 Hz'e artırılmasıyla AC iletkenliğinin 2.40×10^{-10} S/cm'den 64.57×10^{-10} S/cm'ye arttığı görülür. Artış 1500 Hz'e kadar daha hızlı 1500-5000 Hz aralığında daha yavaştır.



Şekil 5. Poli(3-HBPKM-ko-HPMA)'ın dielektrik sabiti (ϵ') ve dielektrik kayıp faktörünün (ϵ'') oda sıcaklığında frekansla değişimi



Şekil 6. Poli(3-HBPKM-ko-2-HPMA)'ın dielektrik sabiti (ϵ') ve dielektrik kayıp faktörünün (ϵ'') 1 kHz sabit frekansta sıcaklıkla değişimi.

Açısal frekansa (ω) bağlı toplam iletkenlik, $\sigma(\omega)$, DC ve AC iletkenliklerinin toplamı olarak aşağıdaki gibi tanımlanır [22-24]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}(\omega) \quad (2)$$

Burada σ_{DC} , frekanstan bağımsız DC iletkenliği ve $\sigma_{ac}(\omega)$ frekansa bağlı AC iletkenliğini gösterir. $\sigma_{AC}(\omega)$ Almond-West evrensel güç yasasına Denklem 3 te verilen ifadeyle bağlıdır.

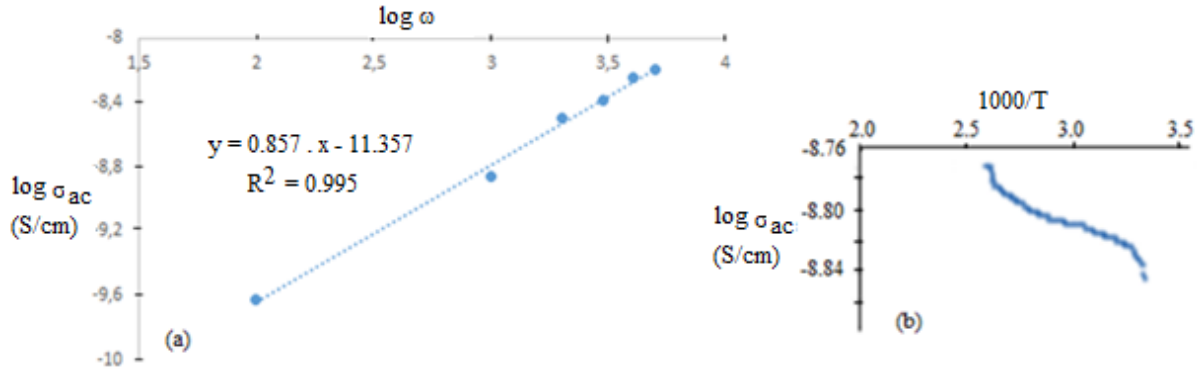
$$\sigma_{ac}(\omega) = A\omega^n \quad (3)$$

Burada A frekanstan bağımsız, genellikle sıcaklığa bağlı ve dağılımın büyüklüğünü belirleyen bir katsayıdır. ω Açısal frekans olup çizgisel frekansa $\omega = 2\pi f$ ifadesiyle bağlıdır. Frekans üssü n maddeye bağlı olup AC iletkenliğin frekans bağıllığının bir ölçüsünü gösterir ve $0 \leq n \leq 1$ sınırlar arasında değişir. Açısal frekans üssü n, $\log \sigma_{ac}(\omega)$ 'ya karşı $\log \omega$ grafiğinden hesaplanır (Şekil 7a). Poli(3-HBPKM-ko-2-HPMA)'ın AC iletkenliği için çizilen Şekil 7a eğimi n üssünü veren bir doğrudur. Bu doğrunun denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\log \sigma_{ac}(\omega) = 0.857 \log \omega - 11.357 \quad (R^2=0.995) \quad (4)$$

Bu doğrusal ilişki oçusal frekans üssünün $n = 0.857$, üstel faktörün katsayısının $A = 4.40 \times 10^{-12}$ olduğunu gösterir. Frekans üssü poli(vinil alkol/polipirol/demir-III klorür kompozitleri için 0.70 [23], (PEO)₂₅-NaClO₄+5 wt.% DMMT (montmorillanit)+ x wt.% PEG kompozitleri için artan PEG bileşimine bağlı olarak 0,796-0.875 arasında değerler bulunmuştur [24]. Bu çalışmada bulunan n üssünün $0 < n < 1$ ifadesine uygun bir değer vermesi poli(3-HBPKM-ko-2-HPMA)'ın AC iletkenliğinin Almond-West evrensel güç yasasına uyduğunu gösterir.

1 kHz sabit frekansta AC iletkenliğinin 298-385 K aralığında sıcaklığa bağlılığı Şekil 7b'de verilmiştir. 298 K'deki iletkenlik 1.36×10^{-9} S/cm iken 385 K'deki değer 1.69×10^{-9} S/cm olarak bulunmuştur. Bu değerler kopolimerin AC iletkenliğinin sıcaklıkla çok az arttığını gösterir. Yani 87 derecelik sıcaklık artışına karşılık iletkenlikteki artış sadece 0.33×10^{-9} S/cm kadar olmuştur. Bu değer de gösterir ki poli(3-HBPKM-ko-2-HPMA)'ın AC iletkenliği ile alkali aktivasyon enerjisi çok küçüktür. 310-378 K arasından yaklaşık bir doğru geçiren eğiminden aktivasyon enerjisi tahmin edilirse yaklaşık 0.02 eV gibi bir değer bulunur. İletkenlikle alakalı aktivasyon enerjisi politiyofen için sentez zamanına bağlı olarak 0.56 ile 1.41 eV [25] arasında, polikarbonat için 0.134 [26] olarak bulunmuştur.



Şekil 7. Poli(3-HBPKM-ko-2-HPMA)'ın oda sıcaklığında $\text{Log } \sigma_{ac}$ - $\text{Log } \omega$ (a) ve 1 kHz'de $\text{Log } \sigma_{ac}$ - $1000/T$ (K) (b) grafikleri

4. Sonuçlar

Kalkon grubu taşıyan yeni bir metakrilat kopolimeri AIBN radikal başlatıcısı kullanılarak çözeltide sentezlendi. Kalkon, monomer ve kopolimerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-APT teknikleriyle karakterize edildi. Termal karakterizasyon, kopolimerin camsı geçiş sıcaklığının 79 °C, uçucu madde veren temel parçalanmaya başlama sıcaklığının 210 °C ve 500 °C'deki artışın % 16.4 olduğunu gösterdi. Elektriksel inceleme, kopolimerin dielektrik sabiti ve AC iletkenliğinin sıcaklığa çok az bağlı olduğunu gösterdi. Buna karşılık bu özelliklerin oda sıcaklığında özellikle düşük frekanslarda frekansa önemli ölçüde bağlı olduğu görüldü. Dielektrik sabiti 100-700 Hz aralığında frekansla önemli ölçüde düşerken, AC iletkenliği 100-1500 Hz aralığında frekansla hızlı arttı.

Teşekkür

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Birimi (FÜBAP) tarafından FF.16.03 nolu proje olarak desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Yerragunta V, Kumaraswamy T, Suman D, Anusha V, Patil, Samhitha T. A review on Chalcones and its importance. *Pharma.Tutor* 2013; 1(2): 54-59.
- [2] Chavan B B, Gadekar A S, Mehta P P, Vawhal P K, Kolsure A K, Chabukswar A R. Synthesis and Medicinal Significance of Chalcones- A Review. *Asian J Biomed Pharma Sci* 2013; 6(56): 01-07.

- [3] Rusu E, Oncius M. Polycondensates of 2'-(Chalcone-4-Oxy)-Ethyl-3,5-Diaminobenzoate with Some Aromatic Dicarboxylic Acids, *JMS Part A: Pure and Appl Chem* 2005; 42: 1025–1036.
- [4] Kaniappan K, Murugavel SC. Synthesis and Characterization of Photosensitive Phosphorus Based Polymers Containing α,β -Unsaturated Ketones in the Main Chain. *JMS Part A: Pure and Appl Chem* 2005; 42: 1589–1602.
- [5] Selvam P, Babu KC, Penlidis A, Nanjundan Dr S. Copolymers of 4-(3',4'-Dimethoxycinnamoyl)phenyl Acrylate and MMA: Synthesis, Characterization, Photocrosslinking Properties, and Monomer Reactivity Ratios. *JMS Part A: Pure and Appl Chem* 2004; A41(7): 791–809.
- [6] Faghihi K, Hajibeygi M, Shabani M. Synthesis and Characterization and Optically Active Poly(amide-imide)s Based on N,N-(pyromellitoyl)-bis-L-amino acid and Dibenzalacetone Moiety in the Main Chain: Synthesis and Characterization, . *JMS Part A: Pure and Appl Chem* 2010; 47: 144-153.
- [7] Rehab A. Studies of Photoreactive Poly(Norbornene Derivatives) Bearing Chalcone Units, . *JMS Part A: Pure and Appl Chem* 2003; A40(7): 689-703.
- [8] Perundevi TS, Jonathan DR, Kothai S. Synthesis And Characterization of Certain Photocrosslinkable Random Copolyesters With Bischalcone Moiet. *Int J Adv Research* 2015; 3(3): 1147-1154.
- [9] Nanjundan S, Selvamalar CSJ. Synthesis, Characterization and Photocrosslinking Properties of Poly(1-(4-Methacrylamidophenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-1-en-3-one. *JMS Part A: Pure and Appl Chem* 2006; 43: 1189-1203.
- [10] Balaji R, Nanjundan S. Studies on Photosensitive Homopolymer and Copolymers Having a Pendant Photocrosslinkable Functional Group. *J Appl Polym Sci* 2002; 86: 1023–1037.
- [11] Tamilvanan M, Pandurangan A, Subramanian K, Reddy BSR. Synthesis and characterization of mono- and di-methoxy substituted acrylate polymers containing photocrosslinkable pendant chalcone moiety. *Polym Adv Technol* 2008; 19: 1218–1225.
- [12] Balajia R, Grande D, Nanjundan S. Photoresponsive polymers having pendant chlorocinnamoyl moieties: synthesis, reactivity ratios and photochemical properties. *Polymer* 2004; 45: 1089–1099.
- [13] Rehab A, Salahuddin N. Photocrosslinked polymers based on pendant extended chalcone as photoreactive moieties. *Polymer* 1999; 40(9): 2197-2207.
- [14] Ayaz N, Bezzin F, Demirelli K. Polymers Based on Methacrylate Bearing Coumarin Side Group: Synthesis via Free Radical Polymerization, Monomer Reactivity Ratios, Dielectric Behavior, and Thermal Stabilities. *ISRN Polym. Sci.*, Article 2012; 1-13. ID 352759, doi:10.5402/2012/352759.
- [15] Pandey AS, Dhar R, Achalkumar AS, Yelamaggad CV. (2011). Thermodynamic, optical and dielectric properties of the twisted grain boundary phases of the homologous series of 4-n-alkyloxy-4'-(cholesteryloxy-carbonyl-1-butyloxy) chalcone. *Liquid Crystals* 2011; 38(6): 775–784.
- [16] Aygün EN, Coşkun M. Poly[4-pyridinyl-4'-(2-methacryloyloxyethoxy)styryl ketone-co-2-hydroxypropyl methacrylate]: Synthesis, Characterization, Thermal and Electrical properties, and Photocrosslinking behavior, *El-Cezeri J. Sci. Eng.* 2018; 5(8): 24-34.
- [17] Tamilvanan M, Pandurangan A, Reddy BSR, Subramanian K. Synthesis, characterization and properties of photoresponsive polymers comprising photocrosslinkable pendant chalcone moieties. *Polym Int* 2007; 56: 104–111.
- [18] Coşkun M, Seven P. Synthesis, characterization and investigation of dielectric properties of two-armed graft copolymers prepared with methyl methacrylate and styrene onto PVC using atom transfer radical polymerization. *React Funct Polym* 2011; 71: 395-401.
- [19] CROW logo Polymer Properties Database, Copyright © 2015 polymerdatabase.com.
- [20] <http://www.polysciences.com/skin/frontend/default/polysciences/images/logo.png>, CAS#: 25703-79-1.
- [21] So HH, Cho JW, Sahoo N G. Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide/carbon nanotubes nanocomposites. *Eur Polym J* 2007; 43: 3750–3756.
- [22] Dutta P, Biswas S, Biswas GM, De S K, Chatterjee S. The dc and ac Conductivity of Polyaniline and Polyalcohol Blends. *Synth Met* 2000; 122: 455-461.
- [23] Harun M H, Saion E, Kassim A, Hussain M., Mustafa IS, Ali Omer, MA. Temperature Dependence of AC Electrical Conductivity of PVA-PPy-FeCl₃ Composite Polymer Films. *Malaysian Polym J (MPJ)* 2008; 3(2): 24-31.
- [24] Pradhan DK, Choudhary RNP, Samantaray BK. Studies of Dielectric Relaxation and AC Conductivity Behavior of Plasticized Polymer Nanocomposite Electrolytes. *Int J Electrochem Sci* 2008; 3: 597–608.
- [25] Olayo MG, Cruz G J, López S, Juan Morales J, Olayo R. Conductivity and Activation Energy in Polymers Synthesized by Plasmas of Thiophene. *J. Mex. Chem. Soc.* 2010; 54(1): 18-23.
- [26] Al-Ramdin Y, Zihlif A M, Elimat Z M, Ragosta G. Dielectric and AC Electrical Conductivity of Polycarbonate Kaolinite Composites. *J Thermoplast Comps Materials* 2009; 22: 617-632.