

**Atf İçin:** Çalışkan E, Biryen F, Koran K, 2021. Kalkon Grubu Taşıyan Yeni Akrilamid Polimerinin Hazırlanması, Kinetik ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi. İğdir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(4): 2903-2915.

**To Cite:** Çalışkan E, Biryen F, Koran K, 2021. Preparation of a New Acrylamide Polymer Containing Chalcone Croup, Investigation of Its Kinetic and Dielectric Properties. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(4): 2903-2915.

## **Kalkon Grubu Taşıyan Yeni Akrilamid Polimerinin Hazırlanması, Kinetik ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi**

Eray ÇALIŞKAN<sup>1\*</sup>, Fatih BİRYAN<sup>2</sup>, Kenan KORAN<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada ilk olarak kalkon grubu içeren yeni bir akrilamid monomeri sentezlendi. Daha sonra serbest radikalik polimerizasyon yöntemine göre dikümil peroksit başlatıcı varlığında homopolimeri hazırlandı. Elde edilen polimerin termal özelliklerini incelemek ve bozunma aktivasyon enerjisinin belirlenebilmesi için farklı ısıtma hızlarında TGA ölçümleri alındı. Tek basamaklı bozunma gösteren polimerin Flynn-Wall-Ozawa yöntemine göre ortalama aktivasyon enerjisi hesaplandı. Karşılaştırmalı TGA eğrilerinden 0.02-0.5 dönüşüm aralığında Flynn-Wall-Ozawa eğrileri oluşturuldu ve ortalama aktivasyon enerjisi 127.03 kJ mol<sup>-1</sup> olarak belirlendi. Polimerin dielektrik özellikleri 1-200 kHz frekans aralığında farklı sıcaklıklarda empedans analizör ile incelendi. Oda sıcaklığında polimerin 1 kHz'deki dielektrik sabiti değeri 7.51 iken daha yüksek frekanslara çıktıkça bu değer azalmaktadır. 200 kHz değerinde polimerin dielektrik sabiti 7.33 olarak kaydedilmiştir. 10 kHz sabit frekansta oda sıcaklığında 7.44 olarak hesaplanan dielektrik sabiti sıcaklığın artmasıyla birlikte artış göstermiş, 50 °C' 10.48 ve 60 °C için 14.06 olarak hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Akrilamid, kalkon, dielektrik özellik, termal özellik

### **Preparation of a New Acrylamide Polymer Containing Chalcone Croup, Investigation of Its Kinetic and Dielectric Properties**

**ABSTRACT:** In this study, a new acrylamide monomer containing chalcone group was synthesized and a homopolymer was prepared according to free radical polymerization method in the presence of dicumyl peroxide initiator. In this study, a new acrylamide monomer containing chalcone group was synthesized and a homopolymer was prepared according to free radical polymerization method in the presence of dicumyl peroxide initiator. TGA measurements were taken at different heating rates to examine the thermal properties of the polymer and determine the degradation activation energy. The average activation energy of the one-step degradation polymer was calculated using the Flynn-Ozawa method. Flynn-Wall-Ozawa curves were generated from the comparative TGA curves in the range of 0.02-0.5 transformation, and the average activation energy was determined as 127.03 kJ mol<sup>-1</sup>. The dielectric properties of the polymer were examined with an impedance analyzer in the frequency range of 1-200 kHz at different temperatures. While the dielectric constant value of the polymer at 1 kHz at room temperature is 7.51, this value decreases towards higher frequencies. The dielectric constant of the polymer at 200 kHz was recorded as 7.33. It was determined that the dielectric constant calculated as 7.44 at 10 kHz fixed frequency at room temperature increased to 10.48 for 50 oC and 14.06 for 60 oC with the increase of temperature.

**Keywords:** Acrylamide, chalcone, dielectric property, thermal property

<sup>1</sup>Eray ÇALIŞKAN ([Orcid ID: 0000-0003-2399-4100](https://orcid.org/0000-0003-2399-4100)), Bingöl Üniversitesi, Kimya Bölümü, Bingöl, Türkiye

<sup>2</sup>Fatih BİRYAN ([Orcid ID: 0000-0001-9198-3329](https://orcid.org/0000-0001-9198-3329)), <sup>2</sup>Kenan KORAN ([Orcid ID: 0000-0002-2218-7211](https://orcid.org/0000-0002-2218-7211)) Fırat Üniversitesi, Kimya Bölümü, Elazığ, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Eray ÇALIŞKAN, e-mail: ecaliskan@bingol.edu.tr

## GİRİŞ

Flavonoid ailesinin bir üyesi olan kalkonlar önemli bir doğal bileşikler sınıfıdır, ayrıca bitki rengiyle ilişkili olarak ekolojik bir rol oynarlar (Harborne ve ark., 1975; Moussa, 2000). Sentetik kalkonlar ve bunların heterosiklik türevleri en yaygın olarak Claisen-Schmidt prosedürüne göre çeşitli modifikasyonları yoluyla hazırlanır (Modzelewska ve ark., 2006; Hwang ve ark., 2011).

Fonksiyonelleştirilmiş polimerlerin kimyasal, biyolojik ve teknolojik kullanımlar dahil çeşitli alanlarda yaygın kullanımı, spesifik aktif fonksiyonel grupların potansiyel avantajlarına ve polimerik moleküllerin karakteristik özelliklerine dayanmaktadır (Tamilvanan ve ark., 2008).

Işığa duyarlı fonksiyonel gruplara sahip polimerlerin sentezi, gerekli yüksek teknoloji uygulamaları için modifiye edilebildiği için polimer biliminde aktif bir araştırma alanı olmuştur. Yüksek ışığa duyarlılık, iyi termal stabilite ve geliştirilmiş çözünürlük gibi özelliklerin bir kombinasyonuna sahip ışığa duyarlı polimerler, fotorezist olarak pratik kullanım için gereklidir. Işığa tepki veren gruplara sahip polimerler, biyosensörler, (Barım ve ark., 2015) fotolitografi, (Cho ve ark., 2008) holografik baş üstü ekranlar, enerji değişim malzemeleri, sıvı kristal ekranlar ve doğrusal olmayan optik malzemeler gibi, ortaya çıkan alanlarda geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir (Allcock and Cameron, 1994; Arun and Reddy, 2004).

Termogravimetrik analiz (TG) teknikleri, çeşitli organik ve inorganik bileşiklerin yanı sıra polimerik malzemelerin ısıya mağruz kaldıkları zaman meydana gelen ayrışmayla ilgili kinetik parametreleri oluşturmak için kullanılır (Flynn ve Wall, 1996). TG analizinden elde edilen kütle kaybı eğrilerinin şekilleri kullanılarak bozunma kinetiği hakkında birçok bilgi elde edilebilir. Bozulmuş maddenin ara ve son ürünlerinin termal kararlılığı ve bozunma bileşimi hakkında bazı fizikokimyasal veriler elde etmek mümkündür (Doyle, 1961; Coats ve Redfen, 1964; Wendlandt, 1986). Özellikle, termogravimetrik analiz (TG), farklı ısıtma oranlarında az miktarda numune ile polimerinin bozunma kinetiğini incelemek için en faydalı analiz olarak kabul edilmiştir (Gupta ve Mondal, 2019).

Dielektrik özellikler, elektriksel yalıtkan ve polimerler gibi katı malzemeleri değerlendirmenin en popüler yöntemlerinden biridir, çünkü dielektrik sabiti ölçümleri, kimyasal analiz tekniklerinden daha kolay yapılabilir. Empedans spektroskopisi, elektrolit malzemelerin elektriksel özelliklerinin birçoğunu ve bunların ara yüzlerini iletken elektrotlarla karakterize etmek için nispeten yeni ve güçlü bir yöntemdir. Bir malzemenin geçirgenliği, elektromanyetik enerjiyi absorblama, iletme ve yansıtma yeteneğini ifade eder. Geçirgenlik, dielektrik sabiti ( $\epsilon'$ ) ve dielektrik kayıp faktöründen ( $\epsilon''$ ) oluşan karmaşık bir niceliktir; burada  $\epsilon'$ , reel bileşendir ve maddenin kapasitesi ve elektrik enerjisini depolama yeteneği ve  $\epsilon''$  sanal kısmı ve enerji yayılımının çeşitli soğurma mekanizmaları ile ilgilidir (Yakuphanoglu ve ark., 2005; Everard ve ark., 2006).

Literatürde kalkon türevli polimerin sentezi ve bir takım fiziksel özelliklerinin araştırılmasına yönelik bazı çalışmalar bulunmasına rağmen, kalkon gruplu poliakrilamit'in termal ve dielektrik özelliklerinin birlikte belirlenmesine yönelik çalışmalara rastlanılmamıştır. Özellikle, daha önceki çalışmamızın dışında (Biryant, 2019) kalkon polimerlerinin termal bozunma kinetiğinin detaylıca araştırıldığı çalışmalara literatür araştırmalarımızda rastlanılmamıştır. Bu açıdan mevcut çalışma ile kalkon yan gruplu akrilamit homopolimerinin termal bozunma kinetiğini ve beraberinde dielektrik özellikleri araştırarak, literatürdeki bu boşluğun doldurması amaçlanmıştır.

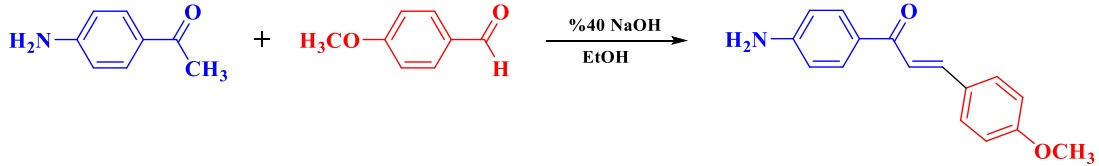
## MATERYAL VE METOT

Sentez aşamalarında kullanılan 4-aminoasetofenon, 4-metoksi benzaldehit, sodyum hidroksit, akriloil klorür, 2,2' azobisisobütironitril (AIBN), etil alkol ve tetrahidrofurana Sigma-Aldrich, NMR numunelerinin hazırlanması için kullanılan döteryumlu çözücüler Merck'den temin edilmiştir.

Bileşiklerin karakterizasyonunda ve fiziksel ölçümlerinde; FT-IR spektrumları Thermo Nicolet IS5 FT-IR spektrometre cihazı ile NMR Spektrumları Bruker Avance III (400 MHz), Termal analizleri SHIMADZU marka DTG-60 birleşik sistem ve dielektrik parametrelerin ölçümlerinde HIOKI IM3536 LCR meter cihazı kullanılmıştır.

### 1-(4-aminofenil)-3-(4-metoksifenil)prop-2en-1-one Bileşiğinin Sentezi (NH<sub>2</sub>-MKAL)

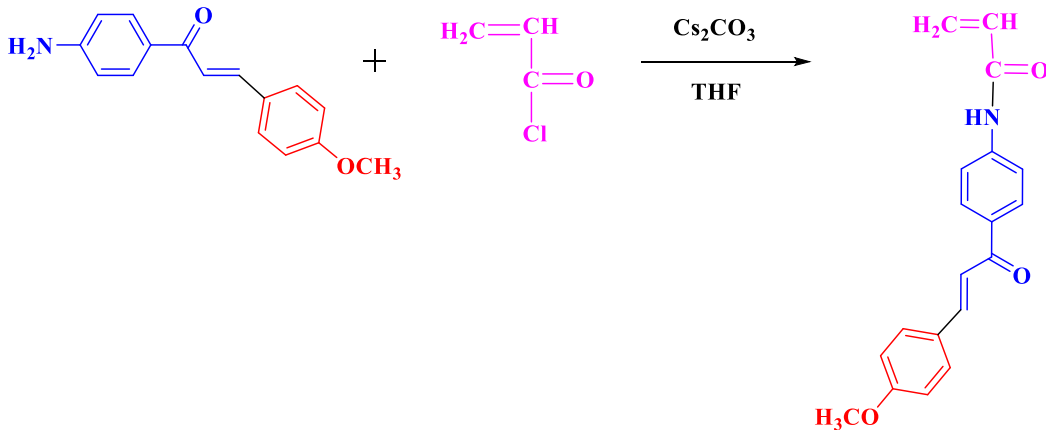
Metoksi sübtitüe aminokalkon bileşiği literatürde var olan Claisen-Schmidt kondenzasyon protokolüne (Funiss ve ark., 2004; Modzelewska ve ark., 2006) göre sentezlendi 2,00 g (14,80 mmol) 4-aminoasetofenon 100 mL'lik reaksiyon balonunda 60 mL susuz etanol ile çözüldü. Reaksiyona oda sıcaklığında yeni hazırlanmış %40'lık NaOH çözeltisinden 20 mL eklendi ve yarım saat karıştırıldı. Daha sonra 2,12 g (15,54 mmol) p-metoksi benzaldehit reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyona oda sıcaklığında 24 saat devam ettirildikten sonra sonlandırıldı. Ortamdaki çözücünün bir kısmı uzaklaştırıldı ve sodyumbisülfid içeren suya aktarıldı. Seyreltik HCl çözeltisi ile pH 7,00 civarına getirildi. Elde edilen çökelek süzüldü ve bol suyla yıkandıktan sonra ilk olarak oda sıcaklığında ardından 40 °C deki vakumlu etüvde kurutuldu. 3.23 g Sarı renkli katı madde **NH<sub>2</sub>-MKAL** elde edildi. Verim: %86.



**Şema 1.** 1-(4-aminofenil)-3-(4-metoksifenil)prop-2en-1-one bileşiğinin Sentezi

### N-(4-(3-(4-metoksifenil)akriloil)fenil)akrilamit Monomerinin Sentezi (MKAL-AK)

2.00 g NH<sub>2</sub>-MKAL (7,90 mmol) bileşiği THF içerisinde çözüldü ve 5.15 g (15,79 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilave edildi. Daha sonra 0.786 g (8.69 mmol) akriloil klorür çözücü ile seyreltilerek damla damla reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon 12 saat oda sıcaklığında devam etti. Reaksiyonu sonlandırdıktan sonra ortamdaki katı süzülerek ayrıldı. Süzüntüdeki çözücü tamamen uzaklaştırıldı ve kloroformda çözüldü. Çözünmeyen kısım süzülerek süzüntü n-hekzan da çöktürüldü. Elde edilen 1.93 g sarı renkli katı madde oda sıcaklığında kurutuldu. Verim: %79.

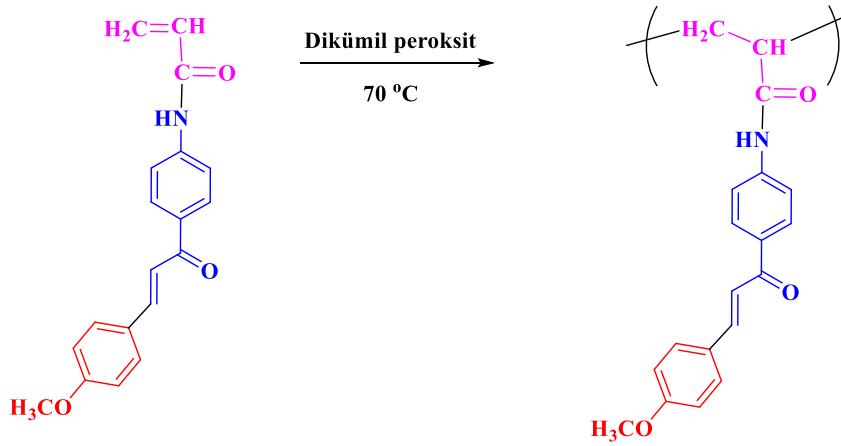


**Şema 2.** N-(4-(3-(4-metoksifenil)akriloil)fenil)akrilamit monomerinin sentezi (MKAL-AK)

### Polimerizasyon

MKAL-AK monomerinin polimerizasyonu için serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanıldı. Vida kapaklı polimerizasyon tüpüne 1 g monomer ve 2 mL dioksan çözücüsü eklendikten sonra argon gazından geçirildi. Ardından kütlece 0.01 g dikünil peroksit başlatıcısı eklenerek kapak

sıkıca kapatıldı ve 70 °C’de yağ banyosuna bırakıldı. Polimerizasyonun ilerleyişi çözeltinin kıvamı kontrol edilerek gerçekleştirildi ve yaklaşık 18 saat sonra durduruldu. Polimer tüpü oda sıcaklığında soğuduktan sonra bir miktar çözücü ile seyreltildi ve etil alkol içerisinde damla damla çöktürüldü. Çökelek süzüldü ve ilk olarak oda sıcaklığında daha sonra 40 °C’deki vakumlu etüvde 24 saat kurutuldu. Dönüşüm: %62



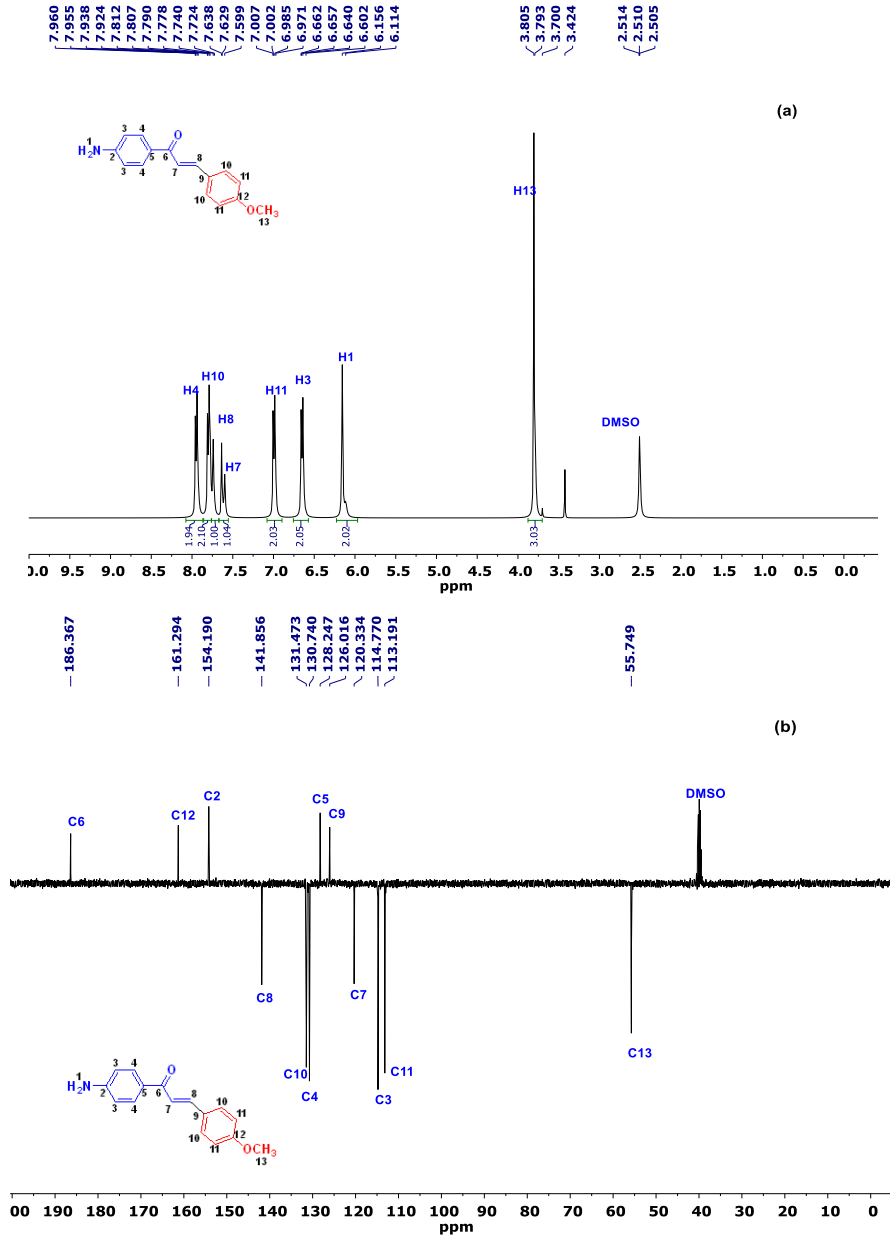
Şema 3. Homopolimerin Sentezi P(MKAL-AK)

## BULGULAR VE TARTIŞMA

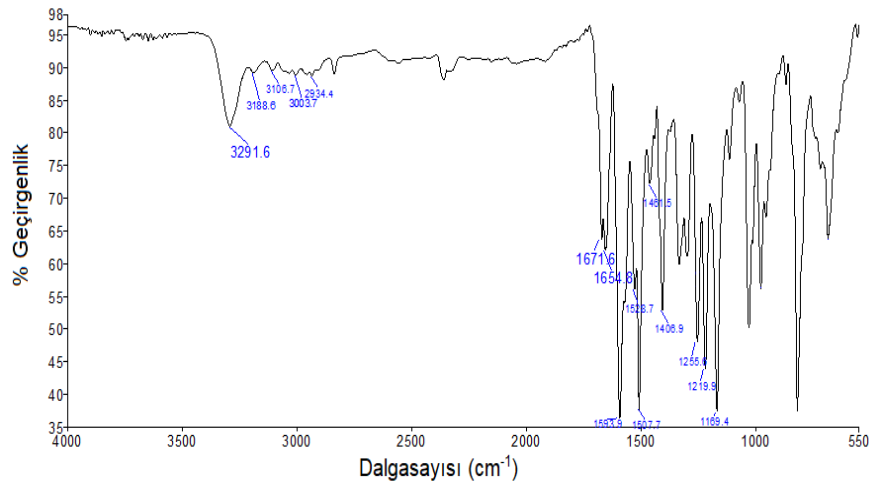
### Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

NH<sub>2</sub>-MKAL bileşiğinin Şekil 1(a) ‘da gösterilen <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda toplam sekiz farklı kimyasal çevreye sahip proton bulunmaktadır. Ayrıca integral yüksekliklerine bakıldığında yapıdaki toplam proton sayısı ile uyumludur. Kalkon bileşiğinin oluşumuna ait en karakteristik proton pikleri H7 ve H8 ile nemalandırılan olefinik protonlardır. 6.14 ppm deki –NH<sub>2</sub> piki de yapıyı desteklemektedir. Şekil 1(b)’deki C-NMR spektrumunda yapı ile uyumlu 12 farklı karbon görülmektedir. 186.36 ppm’deki karbonil karbonu (C6), 141.85 ve 114.77 ppm’deki olefinik karbonlar (C8 ve C7) yapıyı destekleyen en karakteristik pikleridir.

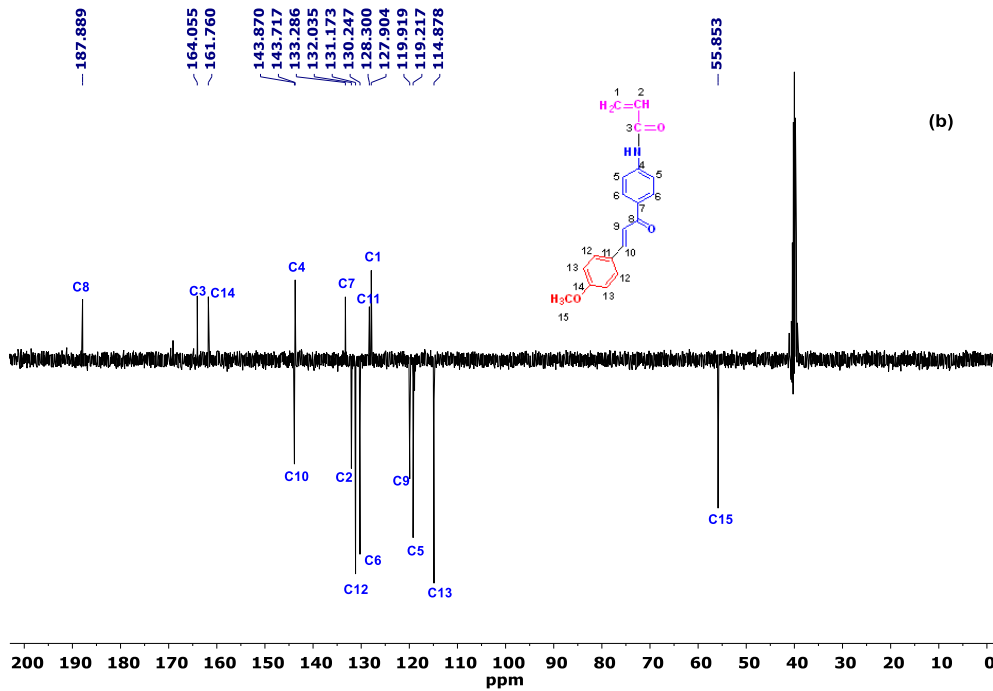
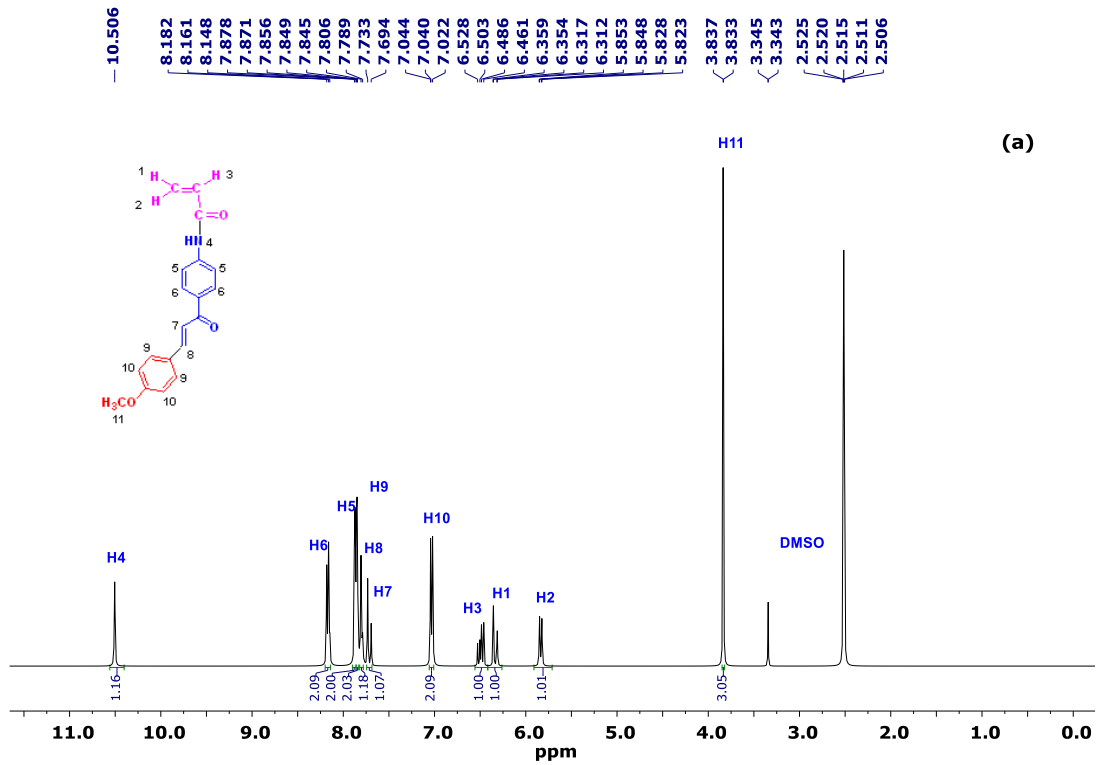
MKAL-AK bileşiğinin Şekil 2’de FT-IR spektrumu görülmektedir. Monomer oluşumunu gösteren en karakteristik fonksiyonel grup pikleri; 1671 cm<sup>-1</sup>’deki amit karbonili, 1654 cm<sup>-1</sup>’deki kalkon karbonili, 3291 cm<sup>-1</sup>’deki –HN pikleridir. Monomerin Şekil 3’deki <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 5.84 ppm’deki (H2), 6.35 ppm’deki (H1), 6.50 ppm’deki (H3) protonları yapıya bağlanan akrilat grubundaki vinil protonlarıdır. Ayrıca 6.14 ppm’deki serbest –NH<sub>2</sub> piki amit oluşumu sonucu 10.50 ppm’e kaymıştır. Benzer şekilde <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda 164.05 ppm’de yeni bir karbonil piki gözlenmiştir, bu pik yapıya akrilat bağlandıktan sonra oluşan amit karbonil karbonuna aittir. 127.90 ve 132.03 ppm’deki sırasıyla C1 ve C2 karbon atomları monomer oluşumunu destekleyen en karakteristik piklerdir.



Şekil 1. 1-(4-aminofenil)-3-(4-metoksifenil)prop-2-en-1-one bileşiğinin a)  $^1\text{H-NMR}$  b)  $^{13}\text{C-NMR}$  (APT) spektrumu

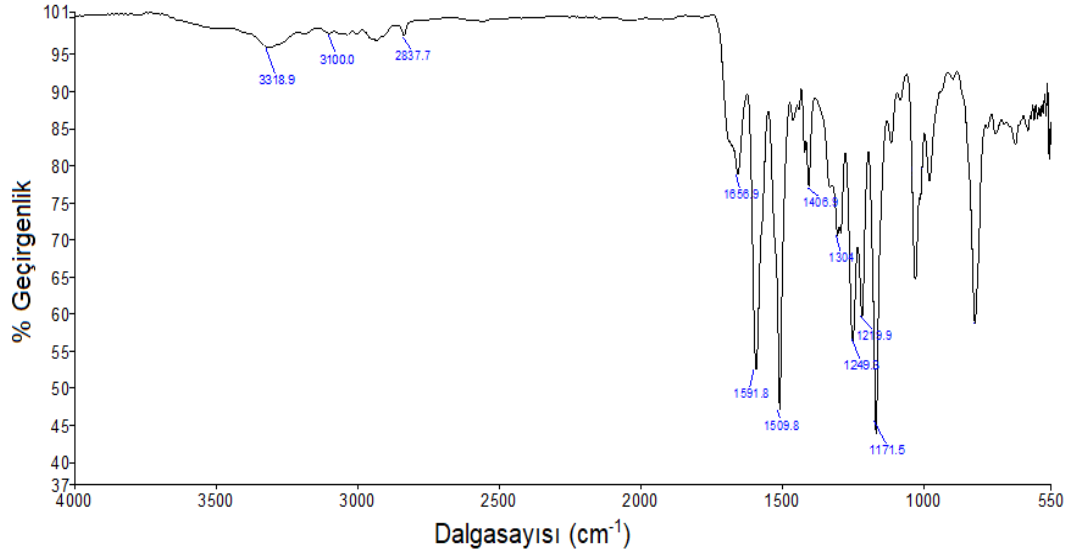


Şekil 2. Monomerin FT-IR Spektrumu (ATR)

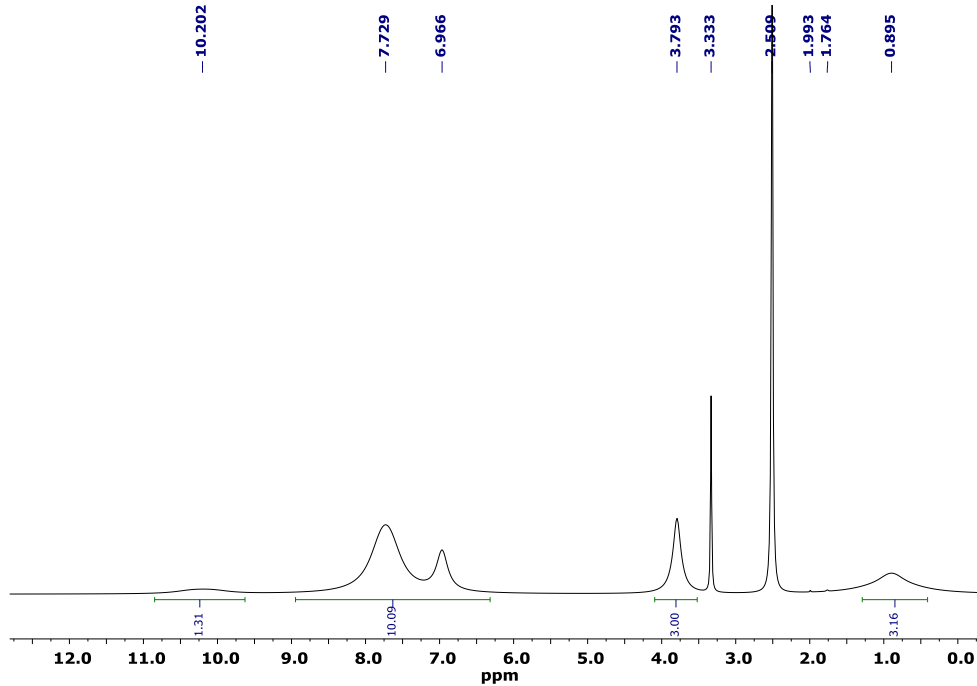


Şekil 3. Monomerin a) <sup>1</sup>H-NMR b) <sup>13</sup>C-NMR (APT) spektrumu

Polimerin FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4) 3318 cm<sup>-1</sup>'de –NH gerilme titreşimi, 1677 cm<sup>-1</sup>'de amit karbonil gerilme titreşimi, 1656 cm<sup>-1</sup>'de kalkon karbonili, 1509 ve 1591 cm<sup>-1</sup>'de aromatik –CH gerilme titreşimleri karakteristik piklerdir.



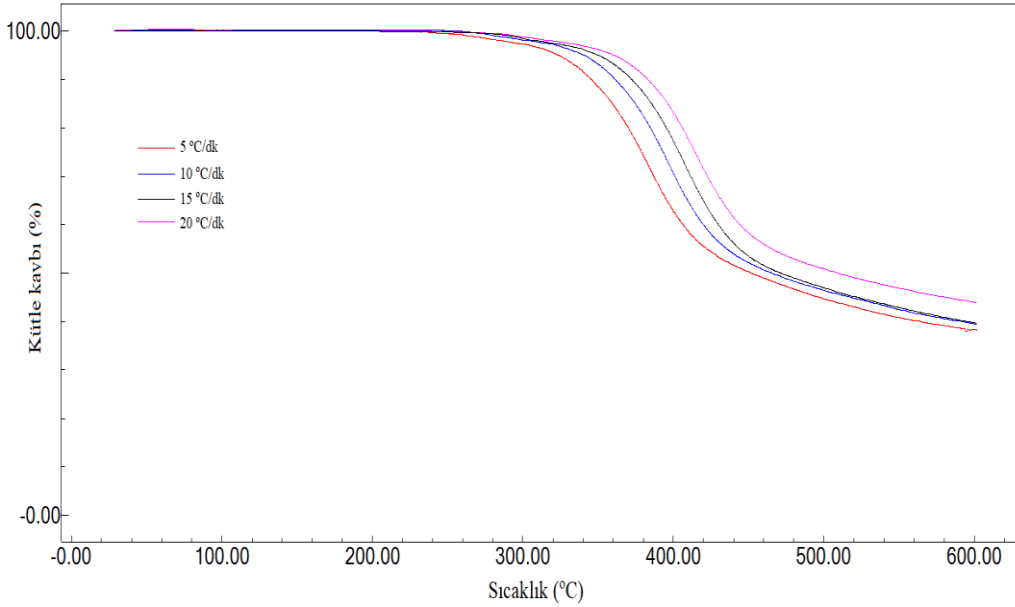
**Şekil 4.** Homopolimerin FT-IR Spektrumu (ATR) Homopolimerin  $d_6$ -DMSO ile çekilen  $^1H$ -NMR spektrumunda (Şekil 5) 0,89 ppm'deki 3 protonluk sinyal ana zincir protonlarına, 3,79 ppm'deki 3 protonluk sinyal metoksi protonlarına, 6,96-7,72 ppm aralığındaki 10 protonluk sinyal aromatik ve olefinik protonlara, 10,20 ppm'deki bir protonluk sinyal de  $-HN$  protonuna karşılık gelmektedir.



**Şekil 5.** Homopolimerin  $^1H$ -NMR Spektrumu (DMSO- $d_6$ )

### Polimerin Termal Özellikleri

P(MKAL-AK) polimerinin termal özelliklerini incelemek amacıyla Shimadzu marka DTG-60 birleşik sistemi kullanıldı. Elde edilen toz polimerden 5 mg örnek alınarak azot atmosferinde oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 15, 20 °C dk<sup>-1</sup>) TGA ölçümleri kaydedildi. Sonuçlar aynı sıcaklık ekseninde karşılaştırmalı olarak grafiğe alındı. Polimerin bozunma aktivasyon enerjisi Flynn-Wall-Ozawa yöntemi kullanılarak belirlendi. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma sıcaklıkları kaydedildi ve FWO eğrileri oluşturuldu. Elde edilen eğrilerin eğiminden ortalama aktivasyon enerjisi değerleri belirlendi.



Şekil 6. Homopolimerin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri

Tablo1. Homopolimerin farklı ısıtma hızlarındaki TGA sonuçları

Isıtma Hızı (°C)	T <sub>baş</sub> (°C)	T <sub>%50</sub> (°C)	600'deki atık (%)
5	290	456	37
10	318	471	40
15	337	476	40
20	352	510	44

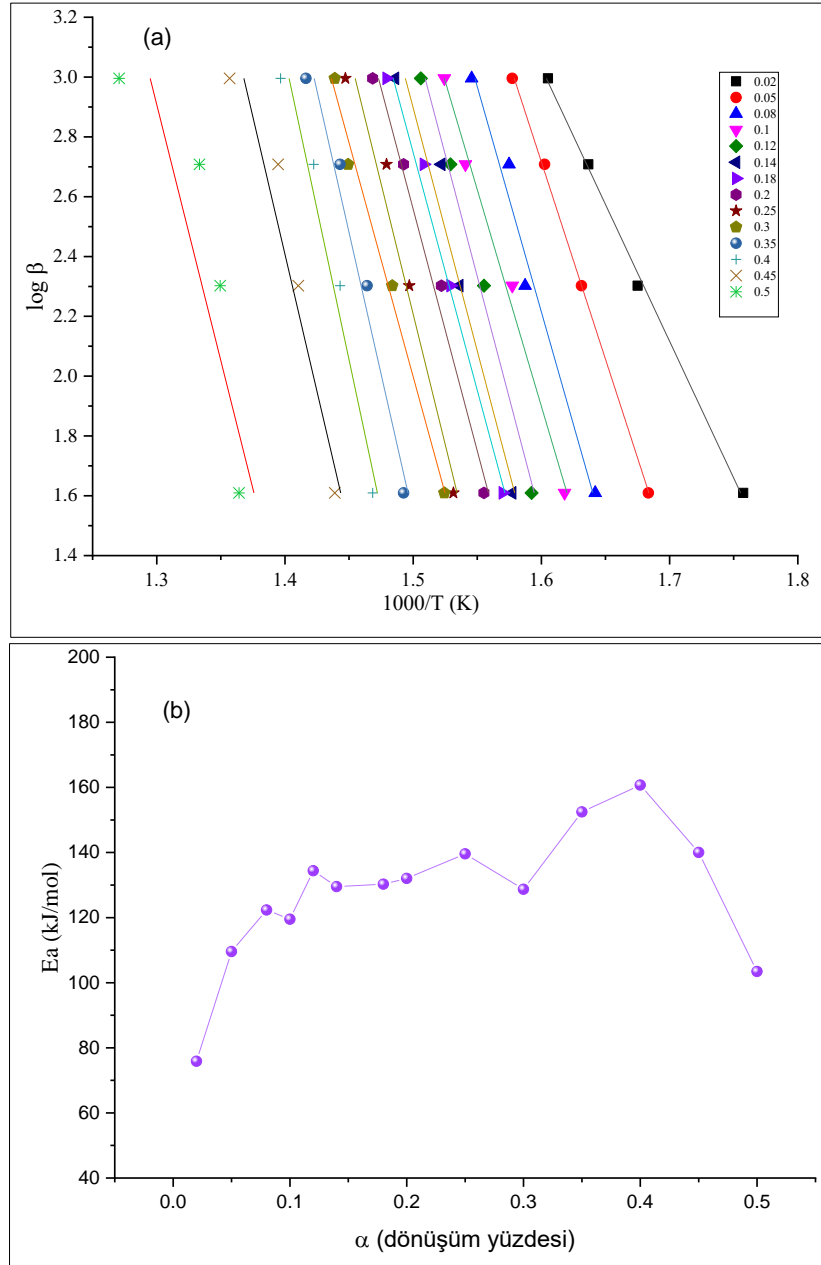
Serbest radikalik yöntemle hazırlanan homopolimerin termogravimetrik analizi farklı ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar azot atmosferinde, Shimadzu DTG-60 birleşik sistem kullanılarak gerçekleştirildi. Polimerin farklı ısıtma hızlarındaki TGA sonuçları Tablo 1'de özetlenmiştir. Karşılaştırmalı TGA eğrileri Şekil 6'da görüldüğü üzere polimer tek basamaklı bir bozunma eğrisi vermiştir. Bu eğrilerin ortak bozunma yüzdelere karşılık gelen sıcaklıklar kaydedildikten sonra  $1 T^{-1}$ 'ye karşılık ısıtma hızlarının logaritmaları ( $\log\beta$ ) grafiğe geçirildi. Grafikte her bir dönüşüm yüzdelere karşılık gelen noktalar birleştirildiğinde doğru denklemleri elde edildi. Şekil 7'de gösterilen Flynn-Wall-Ozawa eğrilerini oluşturan her bir doğrunun eğiminden eşitlik 4'e göre aktivasyon enerjileri hesaplandı (Venkatesh ve ark., 2013).

$$\ln(\beta) = \text{sabit} - 1.052 \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (1)$$

Bu eşitlikte  $\beta$ : TGA analizinde kullandığımız farklı ısıtma hızları,  $E_a$ : bozunma aktivasyon enerjisi, T: Kelvin cinsinden sıcaklık değeri ve R ( $8.314 J mol^{-1} K^{-1}$ ).

Aktivasyon enerji değerleri 0.02-0.5 dönüşüm aralığında  $75.87-160.71 kJ mol^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi artan dönüşüm ile inişli-çıkışlı dağılımı Şekil 7(b)'de göstermiştir. Ortalama aktivasyon değeri  $141.26 kJ mol^{-1}$  olarak hesaplandı. Bu değer literatürdeki akrilat polimerlerine yakın değer olarak belirlendi.





Şekil 7. Homopolimerin a) Flynn-Ozawa eğrileri b)  $E_a$  değerlerinin dönüşümle değişimi.

### Polimerin Dielektrik Özelliklerinin Belirlenmesi

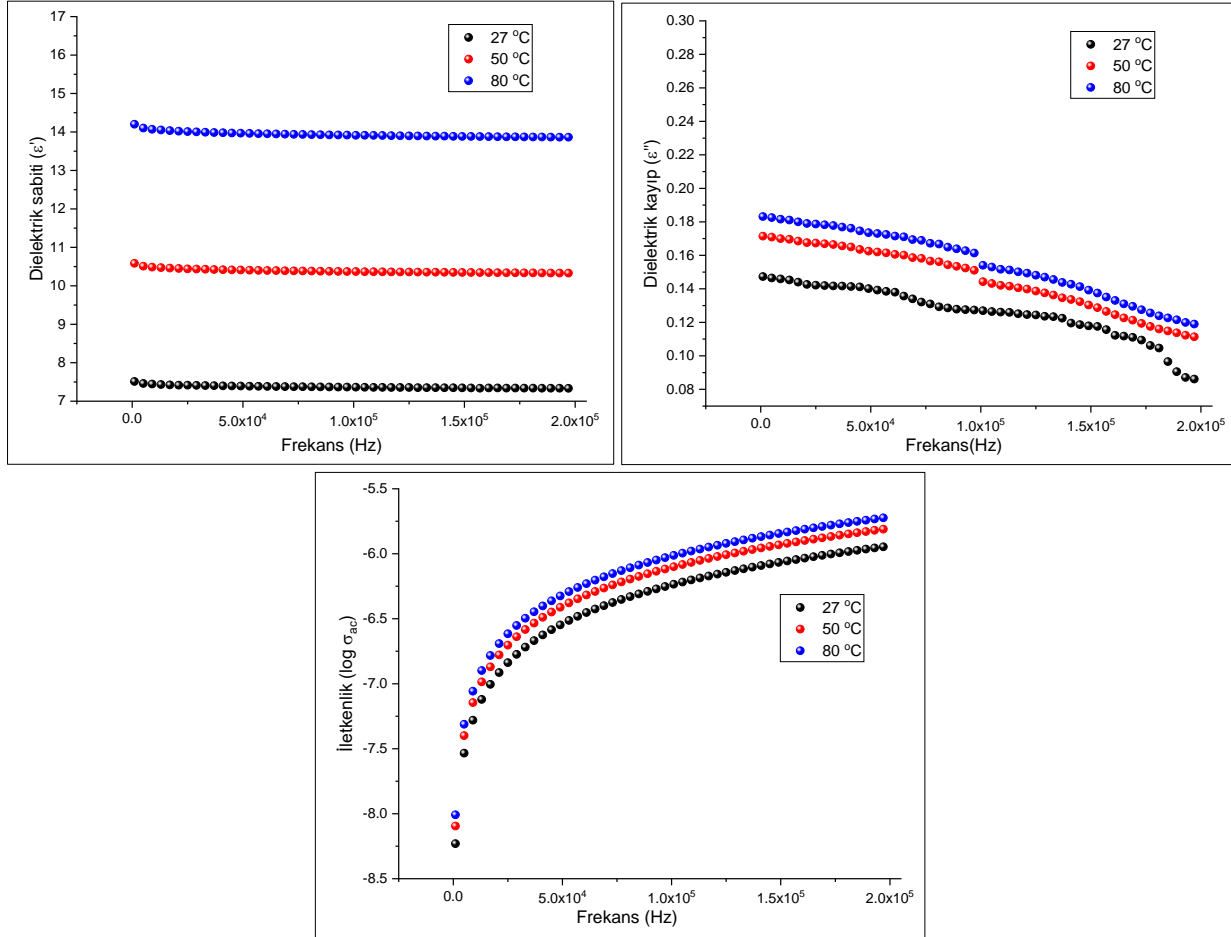
P(MKAL-AK)'ın elektriksel özellikleri bir empedans analizör cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Bu amaçla elde edilen 100 mg polimer toz numunesi hidrolik pres yardımıyla yaklaşık 5 ton basınç altında iki yüzü pürüzsüz olacak şekilde disk haline getirildi. Daha sonra bu diskin et kalınlığı dijital-hassas kumpas yardımıyla mm cinsinden ölçüldü. Numunenin alt ve üst kontak bağlantıları yapıldıktan sonra empedans analizörden uygulanacak elektrik alan aralığı belirlendi (1-200 kHz). İlk önce oda sıcaklığında alınan ölçümler 50 °C ve 80 °C de sabit sıcaklıklarda tekrarlandı. Kaydedilen kapasitans, dielektrik kayıp faktörü ve konduktans değerleri kullanılarak aşağıdaki formüller yardımıyla dielektrik parametreleri hesaplandı (Gürgenç ve Biryan, 2020).

$$\epsilon' = C_p \frac{d}{A\epsilon_0} \quad (2)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' DF \quad (3)$$

$$\sigma = G_p \frac{d}{A} \quad (4)$$

A: Numunenin alanı (cm<sup>2</sup>);  $\epsilon'$ : Dielektrik sabiti  
 C: Numunenin kapasitansı (F);  $\epsilon''$ : Dielektrik kayıp  
 d: Numunenin çapı (cm)  
 $\epsilon_0$ : Boşluğun dielektrik sabiti ( $8.85 \times 10^{-14}$  F cm<sup>-1</sup>)



Şekil 8. Polimerin farklı sıcaklıklarda frekansa karşı a)  $\epsilon'$  b)  $\epsilon''$  c)  $\log \sigma_{ac}$  değerlerindeki değişimler.

Tablo 2. Polimerin 1kHz'deki farklı sıcaklıklarda dielektrik parametreleri

Sıcaklık (°C)	Dielektrik Sabiti ( $\epsilon'$ )	Dielektrik Kayıp ( $\epsilon''$ )	İletkenlik ( $\sigma_{ac}$ )	$\log(\sigma_{ac})$
27	7.51	0.14	$5.88 \times 10^{-9}$	-8.23
50	10.58	0.17	$8.03 \times 10^{-9}$	-8.09
80	14.20	0.18	$9.82 \times 10^{-9}$	-8.00

Homopolimerin değişen frekans ve sıcaklık değerlerindeki dielektrik özelliklerinde dikkate değer bir değişim gözlenmiştir. Şekil 8'de verilen dielektrik sabitindeki değişim görüldüğü üzere frekans arttıkça azalmakta yüksek frekanslarda ise neredeyse sabit bir değerde kalmaktadır. Polimerin dielektrik özellikleri Tablo 2'de özetlenmiştir.

Tablo 3. Kalkon yan grubu içeren bazı polimerlerin Termal ve dielektrik özelliklerinin karşılaştırması.

Literatürdeki Benzer Polimerler	IDTa (°C)	Ea (kJ mol <sup>-1</sup> )	Dielektrik sabiti ( $\epsilon'$ )
<b>P(MKAL-AK)</b>	<b>318</b>	<b>127.03</b>	<b>7.51</b>
(Çelik ve Coşkun 2018)	252	145.70	3.33
(Biryant ve Pıhtılı 2020)	298	157.78	5.57
(Gürgeç ve Biryant 2020)	285	-	6.68

Literatürde kalkon yan grubu içeren metaktilat polimerler üzerinde yapılan bir çalışmada aktivasyon enerjisi  $145.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak hesaplanmışlardır (Çelik ve Coşkun, 2018). Ayrıca kalkon grubuna bağlı amit yapısını içeren ve iki basamaklı bozunma gösteren akrilat polimeri için Flynn-Wall-Ozawa yöntemine göre ortalama aktivasyon enerjisini  $157.78 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak hesaplanmış. (Biryen ve Pıhtılı, 2020). P(MKAL-AK) için hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerjisi literatürde kalkon içeren polimerlere göre daha düşük çıkmıştır. Özellikle dönüşümün ilk kademelerinde aktivasyon enerjisinin daha düşük olmasının sebebinin akrilamit yapısından, zayıf bağların kopmasından ve buharlaşabilen türlerin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Gasparovic ve ark., 2012). Polimerin 1 kHz'deki dielektrik sabiti literatürdeki benzer fonksiyonel gruplar içeren polimerlerle Tablo 3'te karşılaştırılmıştır. P(MKAL-AK) için dielektrik sabiti diğer polimerlerden daha yüksek çıkmıştır. Bunun sebebinin ana zincirin akrilamit birimlerinden oluşması ve aromatik halkaya bağlı metoksi grubunun polarizasyona katkısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek frekanslarda dielektrik özellikler neredeyse sabit bir değerde kalmıştır, bunun sebebinin elektrik alan yönü çok hızlı değiştiğinde ara yüzey kutuplaşmasının oluşmadığından kaynaklandığı düşünülmektedir. (Ramya ve ark., 2005).

## SONUÇ

Bu çalışmada, yan grubunda kalkon içeren yeni bir akrilamit polimerinin termal kinetiğinin ve dielektrik özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Sentezlenen kalkon, monomer ve polimer bileşiklerinin yapı karakterizasyonları FT-IR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -APT NMR spektroskopi teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi. Termal kinetiğinin incelenmesi için TGA termal analiz metodu kullanıldı. Bu amaç için öncelikle azot atmosferi altında dört farklı ısıtma hızında TGA ölçümleri alındı. Karşılaştırmalı TGA eğrilerinden 0.02-0.5 dönüşüm aralığında Flynn-Wall-Ozawa eğrileri oluşturuldu ve ortalama aktivasyon enerjisi  $127.03 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak hesaplandı.

Sentezlenen yeni polimerin dielektrik özellikleri 1-200 kHz frekans aralığında farklı sıcaklıklarda empedans analizör ile incelendi. Polimerin oda sıcaklığında 1 kHz deki dielektrik sabiti değeri 7.51 iken daha yüksek frekanslara çıkıldıkça bu değer azalmaktadır. 200 kHz değerinde polimerin dielektrik sabiti 7.33 olarak kaydedilmiştir. 10 kHz sabit frekansta oda sıcaklığında 7.44 olarak hesaplanan dielektrik sabiti sıcaklığın artmasıyla birlikte artış göstermiş, 50 °C'de 10.48 ve 60 °C için 14.06 olarak hesaplanmıştır. Molekül içerisindeki birçok yük taşıyıcılar sıcaklığın etkisiyle kazandıkları termal enerji sayesinde belirli aktivasyon enerjisine sahip olabilir. Sıcaklık polimer zincirindeki hareketliliğini tetikler ve dolayısıyla serbest hacimde artışa neden olur buda molekül içerisinde polarizasyonun artmasına sebep olmaktadır.

Bu sonuçlar değerlendirildiğinde sentezlenen bu yeni polimerin alternatif akım iletkenliği hem frekansa hem de sıcaklığa duyarlılık göstermiştir. Bu tür polimerik malzemeler dielektrik kapasitörü, elektriksel yalıtkan, ya da mikrodalga aygıtlarının parçaları gibi kullanım alanlarına sahiptirler.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından KRMYO.19.01 nolu proje ile desteklenmiştir.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlardan Eray Çalışkan makalenin tasarım, yazım ve organik sentez aşamalarında, Fatih Biryan Kinetik ve Dielektrik parametrelerin ölçümü ve sonuçların yorumlanmasında, Kenan Koran ise yapıların aydınlatılması ve yapı özellik ilişkisinin değerlendirilmesi kısımlarına katkıda bulunmuşlardır.

## KAYNAKLAR

- Allcock HR, Cameron CG, 1994. Synthesis of photo-cross-linkable chalcone-bearing polyphosphazenes. *Macromolecules*, 27: 3131–3135.
- Arun A, Reddy BSR, 2004. Photocrosslinkable polymers based on 4-[5-(4-hydroxyphenyl)-3-oxopenta-1,4-dienyl] phenyl-2-meth-acrylate: photocrosslinking studies and reactivity ratios with vinylcyclohexane. *European Polymer Journal*, 40: 589–597.
- Barım G, Altun O, Yayla MG, 2015. Methacrylate Polymers Having Pendant Chalcone Moieties: Monomer Reactivity Ratios, Thermal and Optical Properties. *Polymer(Korea)*, 39: 13-22.
- Biryan F, 2019. Kalkon ve Hidroksil Yan Grupları İçeren Yeni Metakrilat Polimerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Termal ve Elektriksel Davranışları. *AKÜ FEMÜBİD*, 544-555.
- Biryan F, Pıhtılı G, 2020. Fabrication of a novel acrylate polymer bearing chalcone and amide groups and investigation of its thermal and isoconversional kinetic analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 139, 3857-3870.
- Celik T, Coskun MF, 2018. Dielectric and thermal properties of the methacrylate polymer bearing chalcone side group. *Journal of Molecular Structure*, 1157, 239-246.
- Cho SH, Lim HS, Jeon BK, Ko JM, Kim WG, Lee JY, 2008. Thermally Stable Photoreactive Polymers as a Color Filter Resist Bearing Acrylate and Cinnamate Double Bonds. *Macromolecular Research*, 16: 31-35.
- Coats AW, Redfen JP, 1964. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201: 68.
- Doyle CD, 1961. Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science*, 5(15): 285–92.
- Everard CD, Fagan CC, O'Donnell CP, O'Callaghan DJ, Lyng JG, 2006. Dielectric properties of process cheese from 0.3 to 3GHz. *Journal of Food Engineering*, 75: 415-422.
- Flynn JH, Wall LA, 1966. General treatment of the thermogravimetry of polymers. *Journal of Research Natural Bureau Standantards A Physical Chemistry*, 70A(6): 487–523.
- Funiss BS, Hannford AJ, Smith PWG, Tatchell AR, 2004. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. Longman, 5th ed., 1032–1035. London.
- Gasparovic L, Labovsky J, Markos J, Jelemensky L, 2012. Calculation of kinetic parameters of the thermal decomposition of wood by distributed activation energy model (DAEM). *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 26: 45–53.
- Gupta GK, Mondal MK, 2019. Kinetics and thermodynamic analysis of maize cob pyrolysis for its bioenergy potential using thermogravimetric analyzer. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 137: 1431–1441.
- Gurgenç T, Biryan F, 2020. Production, thermal and dielectrical properties of Ag-doped nano-strontium apatite and nano h-BN filled poly(4-(3-(2,3,4-trimethoxyphenyl) acryloyl) phenyl acrylate) composites. *Journal of Polymer Research*, 27:194.
- Harborne J, Mabry TJ, Mabry H, 1975. *The Flavonoids*. Chapman and Hall, 442, London.
- Hwang D, Hyun J, Jo G, Koh D, Lim Y. 2011. Synthesis and complete assignment of NMR data of 20 chalcones. *Magnetic Resonance Chemistry*, 49: 41-45.

- 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.
- Moussa BA, 2000. Determination of some aminobenzoic acid derivatives: glafenine and metoclopramide. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 23: 1045-1055.
- Ramya, CS, Savitha, T, Selvasekharapandian, S, Kumar GH, 2005. Transport Mechanism of Cu-ion Conducting PVA Based Solid-Polymer Electrolyte. *Ionics*, 11: 436-441.
- Tamilvanan M, Pandurangan A, Subramanian K, Reddy BSR, 2008. Synthesis and characterization of mono- and di-methoxy substituted acrylate polymers containing photocrosslinkable pendant chalcone moiety. *Polymers and Advanced Technologies*, 19: 1218-1225.
- Venkatesh M, Ravi P, Surya P, 2013. Tewari isoconversional kinetic analysis of decomposition of nitroimidazoles: friedman method vs Flynn–Wall–Ozawa method. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117: 10162–9.
- Wendlandt WW, 1986. *Thermal analysis*. Wiley, 3rd ed. London.
- Yakuphanoglu F, Okutan M, Zhuang Q, Han Z, 2005. The dielectric spectroscopy and surface morphology studies in a new conjugated polymer poly(benzobisoxazole-2,6-diylvinylene), *Physica B: Condensed Matter*, 365: 13-19.