

Poli (pirol-ko-o-amino fenol)/Kitosan Kompozit Filmlerinin Farklı Monomer Oranlarındaki Çözeltilerde Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu

Süleyman YALÇINKAYA^{1*}, Şirin DURAN²

^{1,2}Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 31040, Hatay

¹<https://orcid.org/0000-0003-3743-5932>

²<https://orcid.org/0000-0002-3447-5288>

*Sorumlu yazar: suleyman1444@hotmail.com

Araştırma Makalesi

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 08.06.2022

Kabul tarihi: 21.09.2022

Online Yayınlanma: 10.03.2023

Anahtar Kelimeler:

Pirol
O-aminofenol
Kitosan
Kompozit
İnce film

ÖZ

Bu çalışmada, poli(pirol-ko-o-aminofenol)/kitosan kompozit filmleri platin elektrot yüzeyinde farklı mol oranlarındaki (pirol:o-aminofenol; 8:2, 6:4, 1:1, 4:6 ve 2:8) çözeltilerde elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiştir. Sentezlenen kompozit örnekleri FT-IR, dönüşümlü voltametri (CV) ve SEM görüntüleri teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen kompozit filmlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde monomer oranı değiştiğçe kompozit örneklerinin yüzey yapısının değiştiği sonucuna varılmıştır. Platin elektrot yüzeyine kaplanmış kompozit filmlerin elektrokimyasal davranışları incelendiğinde dönüşümlü voltamogramlarda ileri ve geri çevrimlerde ciddi akım değişimlerinin olmadığı görülmüştür. Bu sonuca göre kompozit filmlerinin elektrokimyasal olarak yüksek bir kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında pirol miktarı en yüksek olan kompozit örneğinin (8:2) voltamogramında gözlenen yüksek kapasitif akım değerleri bu kompozit filminin elektrokimyasal kararlılığının en iyi seviyede olduğunu göstermiştir.

Electrochemical Synthesis and Characterization of Poly(Polypyrrole-co-o-aminophenol)/Chitosan Composite Films in Solutions with Different Monomer Ratios

Research Article

Article History:

Received: 08.06.2022

Accepted: 21.09.2022

Published online: 10.03.2023

Keywords:

Pyrrole
O-aminophenol
Chitosan
Composite
Thin film

ABSTRACT

In this study, poly(pyrrrole-co-o-aminophenol)/chitosan composite films were synthesized by electrochemical method in solutions of different molar ratios (pyrrrole: o-aminophenol; 8:2, 6:4, 1:1, 4:6 and 2:8) on the platinum electrode surface. The synthesized composite samples were characterized using FT-IR, cyclic voltammetry (CV) and SEM imagery techniques. When the SEM images of the synthesized composite films were examined, it was concluded that the surface structure of the composite samples changed as the monomer ratio changed. When the electrochemical behavior of the composite films coated on the platinum electrode surface was examined, it was observed that there were no serious current changes in the forward and reverse cycles in the cyclic voltammograms. According to this result, it was determined that the composite films had a high electrochemical stability. In addition, the high capacitive current values observed in the voltammogram of the composite sample with the highest pyrrole content (8:2) showed that the electrochemical stability of this composite film was at the best level.

To Cite: Yalçinkaya S., Duran Ş. Poli (pirol-ko-o-amino fenol)/Kitosan Kompozit Filmlerinin Farklı Monomer Oranlarındaki Çözeltilerde Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(1): 619-634.

1. Giriş

Polimerlerin iletken hale getirilmesiyle ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bunların sonucunda polimerlerin ve metallerin uygulamada üstünlük sağlayan özellikleri birleştirilerek iletkenlik özelliği gösteren polimerlerin sentezlenmesi gerçekleştirilebilmiştir (Yalçinkaya ve Duran, 2022). İletken Polimerler, elektronların polimer zincirlerinin arasında ve içerisinde aktarılabilirdiği, elektrik uyarıcısının mükemmel bir şekilde kontrolünü sağlayan, çok iyi bir elektriksel iletkenliğe ve optik özelliklere sahip malzemelerdir. İletken polimerlerin büyük bir avantajı, kimyasal, elektriksel ve fiziksel özelliklerinin, antikorumların, enzimlerin ve diğer biyolojik parçaların dahil edilmesiyle bunların özel ihtiyaçlara göre uyarlanabilmeleridir (Bagyeri ve ark., 2014). Bu özellikler sentezden sonra bile stimülasyon (örn. Elektrik, ışık, pH) yoluyla değiştirilebilir ve kontrol edilebilir. Yakın zamanda üretilmiş olmalarına rağmen bugün 25'in üzerinde iletken polimer sistemi mevcuttur. İletken polimerlerin hafif olması ve mekanik özelliklere sahip olması ve bunun yanı sıra iletken özelliğinin sağlanmasına yönelik yapılan çalışmalar endüstride uygulama alanlarına geniş bir yer sunmaktadır (Kobayashi ve ark., 1984). İletken polimerlerin elektrik iletimi ve aktarımı malzemelerinde, pillerde, sensör uygulamalarında (Chen ve ark., 2009; Yalçinkaya ve Çakmak 2021), korozyonu önlemeye yönelik (Herrasti ve ark., 2005; Bereket ve ark., 2009) kapasitör ve diot olarak, mikro makinalarda, elektrolüminisans cihazlarında, elektrik devrelerinde resistör olarak, elektromanyetik cihazlarda ve elektromanyetik girişim kalkanlarının kaplanmasında, yapay kas sistemlerinde (Guimard ve ark., 2007; Balint ve ark., 2014) ve buna benzer birçok alanda geniş bir yelpazede kullanım alanı mevcuttur (Poron ve ark., 2002; Uzun ve ark., 2015; Kumar ve ark., 2017).

İletken polimerlere konjuge polimerler de denir. Polipirol, polianilin ve bunların türevleri en çok çalışılan konjuge polimerler arasında ilk sıralarda gelirler. Polipirolün en önemli özellikleri ise hava ve suya, kimyasal ve fizyolojik koşullara dayanıklı olması ve iyi derecede yüksek bir iletkenliğe sahip olmasıdır. Polipirol, sulu ortam (asitli ortam) dahil olmak üzere geniş bir çözücü yelpazesinde oda sıcaklığında büyük miktarlarda kolay bir şekilde sentezlenebilir. Polipirolün metal yüzeylerine kaplanan filmleri de kolay sentezlenmelerine rağmen yüksek potansiyellere çıktığında kolaylıkla bozulabilirler. Polianilin ve türevlerinin polimer filmleri polipirol filmine göre yüksek sağlamlık derecesi ve düşük geçirgenlik özelliği gösterir, ancak bunların sentezi polipirolde daha zordur.

Poliprol ve polianilin türevleri iyi elektrokimyasal özelliklere sahip olsa da, bazı uygulamalarda mekanik özellikleri ve termal özellikleri sınırlı kalmaktadır. Kopolimerizasyon ve kompozit hazırlama, uygulamaya yönelik polimer özelliklerinde sistematik değişiklikler yapmak için kullanılan uygun kontrol yöntemleridir (Huang ve ark., 2001). Kompozitler kopolimerlere göre daha iyi performans sahiptir. İki veya daha fazla polimerin kullanılması ile amaçlanan özelliğe sahip olarak oluşturulan, kullanılan polimerlerin özelliklerinden farklı özelliklere sahip olan malzemeler kompozit olarak adlandırılır. Kompozit malzemeler matris ve takviye malzemesinden oluşur. Polimer matrisli kompozit malzemelerin matris malzemesi polimerlerdir (Mazumdar.,2002). Kompozit malzemelerin yüksek sertlik, düşük yoğunluk, korozyona karşı direnç, kolay tasarım ve şekillendirilme, yüksek ısı dayanımı,

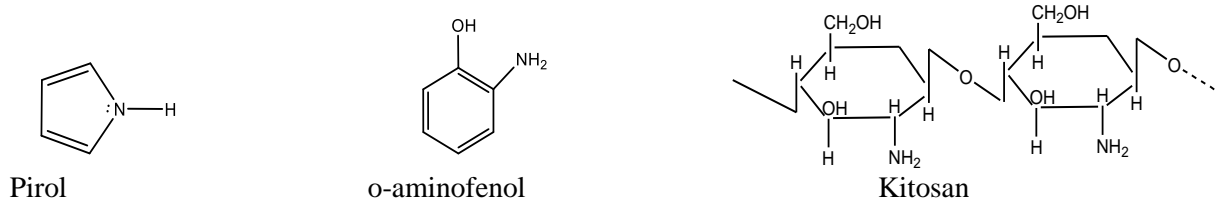
kullanılan malzemeye göre iletken veya yalıtkanlık özelliği gösterme gibi özelliklere sahip olması alternatif kullanım alanlarında avantaj sağlamaktadır (Uygun ve ark., 2011).

Son yıllarda iletken polimer / biyopolimer kompozitlerin sentezi üzerine bir dizi çalışma yapılmıştır (Yalçinkaya ve ark., 2010). Yaygın olarak bu çalışmalar, bu kompozit malzemelerin; sensör uygulamaları için destek materyal ve sudaki iyonları uzaklaştırıcı malzeme olarak kullanılması üzerine yoğunlaşmıştır (Amiri ve ark., 2011; Karthikeyan ve ark., 2011; Bagyeri ve ark., 2014). İletken polimer/biyopolimer kompozitlerin sentezi üzerinde yapılan çalışmalarda kitosan en çok çalışılan biyopolimerlerden biridir (Hu ve ark., 2001). Kitosan kimyasal yöntemlerle yüksek mekanik özelliklere sahip bir film oluşturabilir. Ancak, düşük elektrik iletkenliği nedeniyle, elektrokimyasal teknikler kullanılarak metal yüzey üzerinde bir film olarak üretilemez. Son dönemlerde yapılan çalışmalar, iletken polimer ve kitosandan elde edilen kompozitlerinin iyi bir iletkenliğe ve termal kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir (Yalçinkaya ve Çakmak, 2017; Yalçinkaya ve Duran, 2022).

Bu çalışmada; pirol ve o-aminofenol monomerlerine kitosan biyopolimeri katılarak iletken polimerlerin kullanıldığı uygulamalarda alternatif olabilecek poli(pirol-ko-o-aminofenol)/kitosan kompozit filmler farklı monomer oranlarında yeni bir iletken-biyoaktif kompozit film malzeme olarak hazırlandı. Kompozit filmlerin sentezi elektrokimyasal yöntemle dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak platin elektrot yüzeyinde gerçekleştirildi. Kompozit filmlerin karakterizasyonu CV, FT-IR ve SEM görüntüleri kullanılarak yapıldı. Elde edilen kompozit filmlerin elektrokimyasal kararlılıkları yine dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak araştırıldı.

2. Materyal ve Metot

Monomerler o-aminofenol ve pirol Merck marka olup, kullanılmadan önce damıtma işleminden geçirildi. Kitosan yüksek moleküler ağırlıklı (%75 deasetillenmiş) olup, Aldrich marka satın alındı (Şekil 1). Diğer kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıkta temin edildi. Çalışma elektrotu olarak 1 cm² yüzey alanına sahip platin elektrotlar hazırlanarak kullanıldı. Referans elektrot olarak ise Ag/AgCl elektrot kullanıldı.



Şekil 1. Monomer ve biyopolimerin kimyasal yapıları

2.1. Kompozit Filmlerin Elektrokimyasal Sentez ve Karakterizasyon İşlemleri

Öncelikle 50 mL 'lik bir behere 0,3 M 50 ml okzalik asit çözeltisi ve 0,1 g kitosan alındı ve magnetik karıştırıcı ile tamamen çözünmesi sağlandı. Sonrasında monomer oranları dikkate alınarak (piril:o-aminofenol; 8:2, 6:4, 1:1, 4:6, 2:8) toplam monomer derişimi 0,1 M olacak şekilde pirol ve o-

aminofenol içeren çözeltiler hazırlandı. Sentezde CHI 604E marka model elektrokimyasal analiz cihazı kullanıldı. Dönüşümlü voltametri tekniği ile üç elektrot yöntemi uygulanarak öncelikle karakterizasyon amaçlı 3 tam döngü alınarak voltamogramlar elde edildi. Daha sonra çalışma elektrotu yakılarak temizlendi ve film gelişimi için 10 tam döngü alındı. Platin elektrot yüzeyinde elde edilen kompozit filmler 50 °C’de etüvde kurutuldu.

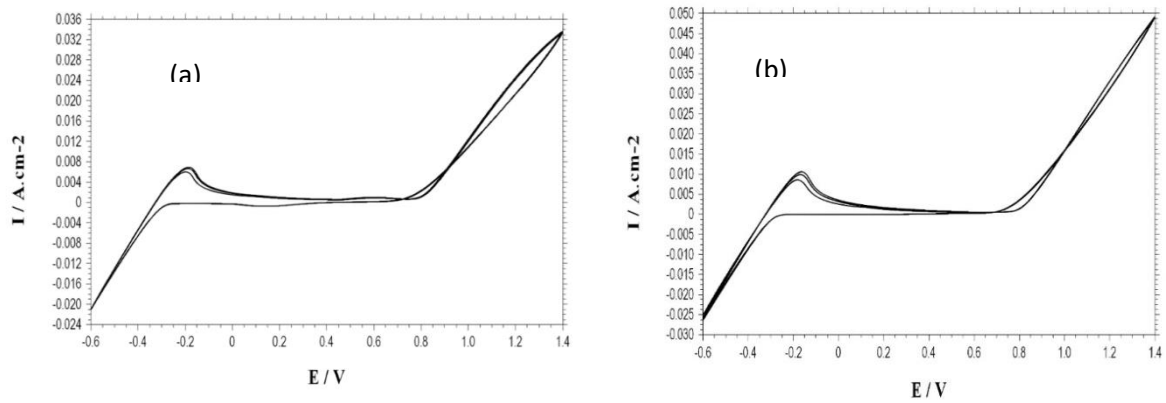
Sentezlenen kompozit Filmlerinin FT-IR analizleri Shimadzu IRAffinity-1S model FTIR spektrometresi ile ATR yöntemi kullanılarak 400-4000 cm^{-1} ’de gerçekleştirildi. Analizden önce metal yüzeyine kaplanan filmler bir neşter ile yüzeyden sıyrılarak alındı. SEM görüntüleri Jeol Scanning Electron Microscope-5500LV cihazı kullanılarak direkt metal yüzeyinde alındı. Kompozit filmlerin elektrokimyasal kararlılığının belirlenmesinde sentezde kullanılan CHI 604E marka model elektrokimyasal analiz cihazı kullanıldı ve dönüşümlü voltametri tekniği ile üç elektrot yöntemi uygulandı.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Kompozit Filmlerin Elektrokimyasal Sentez Sonuçları

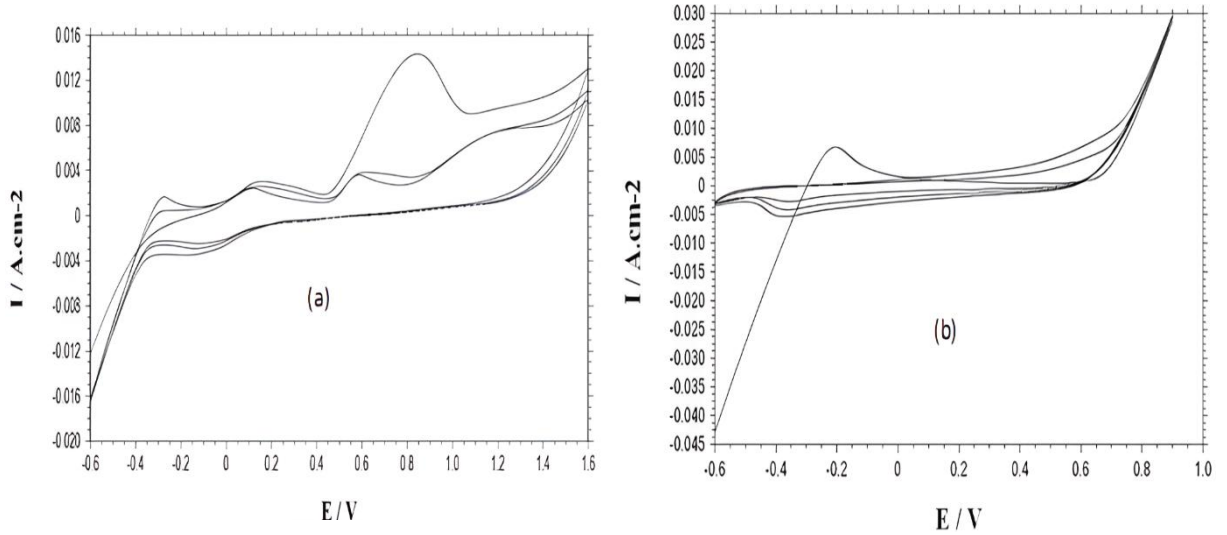
Kompozit filmlerin platin elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal sentez işlemleri dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. İlk önce karakterizasyon amaçlı 0,3 M okzalik asit çözeltisinde -0,6-1,6 V potansiyel aralığında 3 tam döngü alınarak voltamogramlar elde edildi. Daha sonra yapılan deneylerde kompozit film gelişimi için uygun potansiyel aralığı 0,2-1,6 V olarak belirlendi. Film gelişimi için aynı çözeltilde 20 tam döngü alındı.

Metal yüzeyine kaplanacak filmlerin sentez mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için öncelikle film sentezinde elektrolit ortamı olarak kullanılan çözeltideki elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi oldukça önemlidir. Bunun için kompozit sentezinden önce elektrolit olarak kullanılan kitosansız ve kitosanlı 0,3 M okzalik asit ortamlarında dönüşümlü voltamogramlar alınarak Şekil 2’de verildi.



Şekil 2. Pt elektrota ait 0,3 M okzalik asit (a) ve 0,1 g kitosan içeren 0,3 M okzalik asit (b) çözeltilerinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar

Platin elektrotun çalışılan elektrolit ortamındaki voltamogramı incelendiğinde, -0,3 V civarında anodik yönde bir pik görülmektedir. Bu pik yüzeye tutunan hidrojen gazının yükseltgenmesinden ($H_2 \rightarrow H^+$) kaynaklanmaktadır. Ayrıca katodik yönde görülen pik ise hidrojenin yükseltgenmesinden oluşan H^+ iyonlarının indirgenmesiyle ($H^+ \rightarrow H_2$) yani tekrar hidrojen gazı oluşumuyla ilgilidir. Bunun yanında 0,8 V civarında da hızlı bir akım artışı meydana gelmektedir. Bu artış oksijen gazı çıkışından kaynaklanmaktadır (Tüken ve ark., 2004). Platin elektrotun kitosan çözünmüş elektrolit ortamdaki davranışlarını belirlemek amacı ile elde edilen voltamograma bakıldığında ise, Pt elektrota ait okzalik asit çözeltisinde elde edilen voltamogram ile benzerlik gösterdiği görülmüştür. İşlem sırasında her iki ortamda da (kitosanlı ve kitosansız) elektrotun yüzeyinde aşırı hidrojen ve oksijen gaz oluşumları meydana geldiği gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar kitosan biyopolimerinin yeterli elektro aktiviteye sahip olmadığını ve beklenildiği gibi tek başına elektrokimyasal yöntemle elektrot yüzeyine kaplanmadığını yani herhangi bir film meydana getirmediğini açık bir şekilde göstermiştir. O-Aminofenol ile kitosan, pirol ile kitosan ve 5:5 mol oranında o-aminofenol, pirol ile kitosan içeren 0,3 M okzalik asit çözeltilerinde alınan voltamogramlar Şekil 3'te verilmiştir.

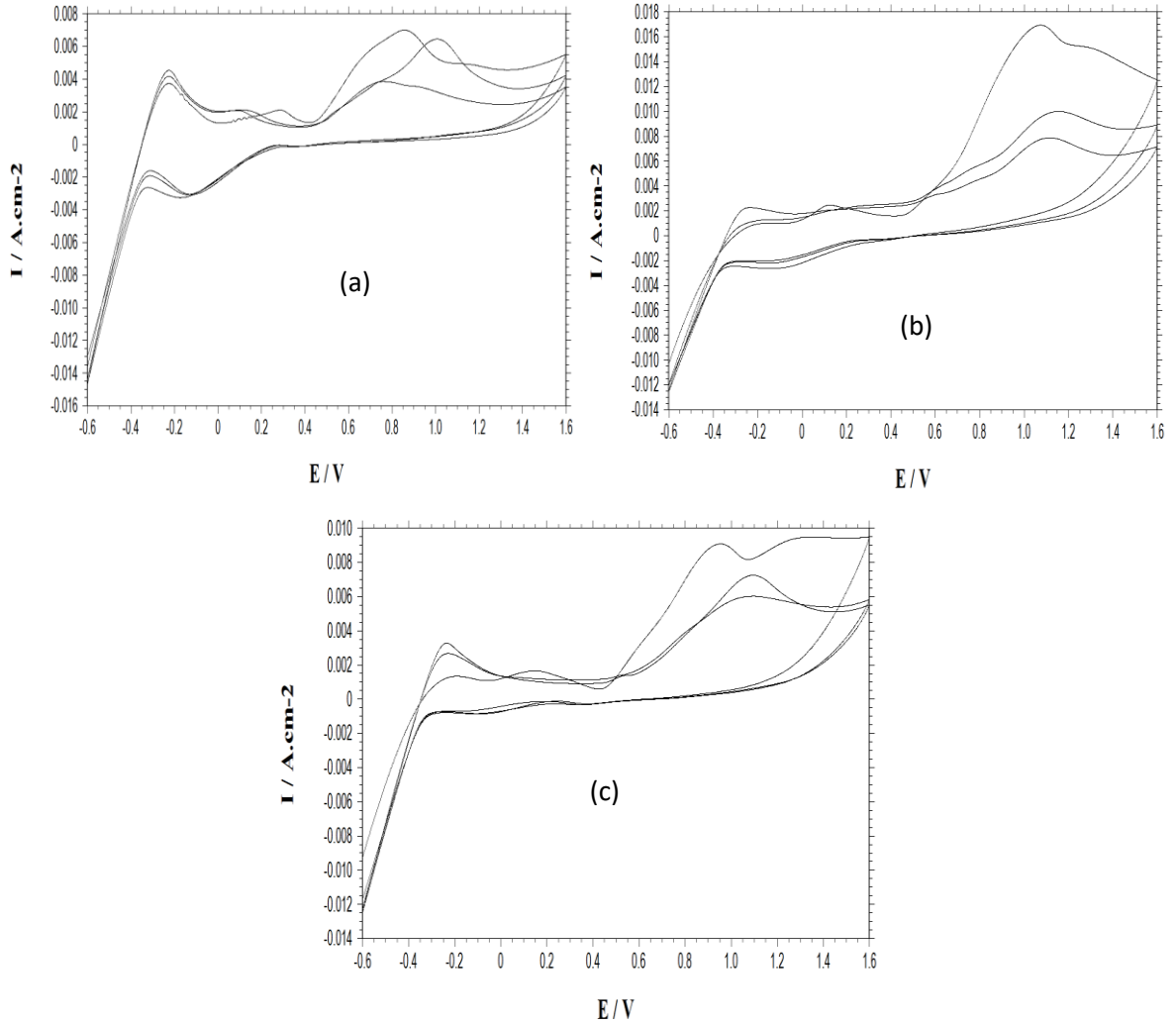


Şekil 3. Pt elektrota ait 0,1 M o-aminofenol ile 0,1 g kitosan (a) 0,1 M pirol ile 0,1 g kitosan (b) içeren 0,3 M okzalik asit çözeltilerinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar.

O-Aminofenol içeren voltamogram (Şekil 3a) ile pirol içeren voltamogram (Şekil 3b) kıyaslandığında birbirlerinden oldukça farklı olduğu görülmektedir. O-Aminofenol voltamogramında monomer oksidasyonunu 0,4 V civarında başlamışken pirol içeren voltamogramda (Şekil 3b) monomer oksidasyonunun 0,6 V civarında başladığı görülmektedir. Voltamogramlar arasındaki diğer önemli farklılık -0,6 V ile -0,2 V arasında hidrojen gaz çıkışına ait bölgede gözlenmektedir. O-Aminofenol içeren çözeltide alınan voltamogramda her üç döngüde de şiddetli bir şekilde hidrojen gaz çıkışına ait akım değişimleri görülürken pirol içeren çözeltide alınan voltamogramda birinci döngüden sonra hidrojen gaz çıkışına ait akım değişimlerinin sabitlendiği görülmektedir. Bu durum pirol monomeri

içeren çözeltilerde yüzeyin hızlı bir şekilde kapandığını ancak *o*-aminofenol monomeri içeren çözeltide yüzeyin üç döngü sonunda bile çok yavaş kapandığını göstermektedir. Buna göre pirol monomerinin polimerizasyon hızı, *o*-aminofenol monomerinin polimerizasyon hızından daha büyüktür sonucuna varılır.

Farklı oranlarda monomer içeren (pirol: *o*-aminofenol; 8:2, 6:4, 1:1, 4:6, 2:8) içeren 0,3 M okzalik asit çözeltisinde üç tam çevrim alınarak karakterizasyon amaçlı elde edilen voltamogramlar Şekil 4 ve Şekil 5'te verilmiştir.

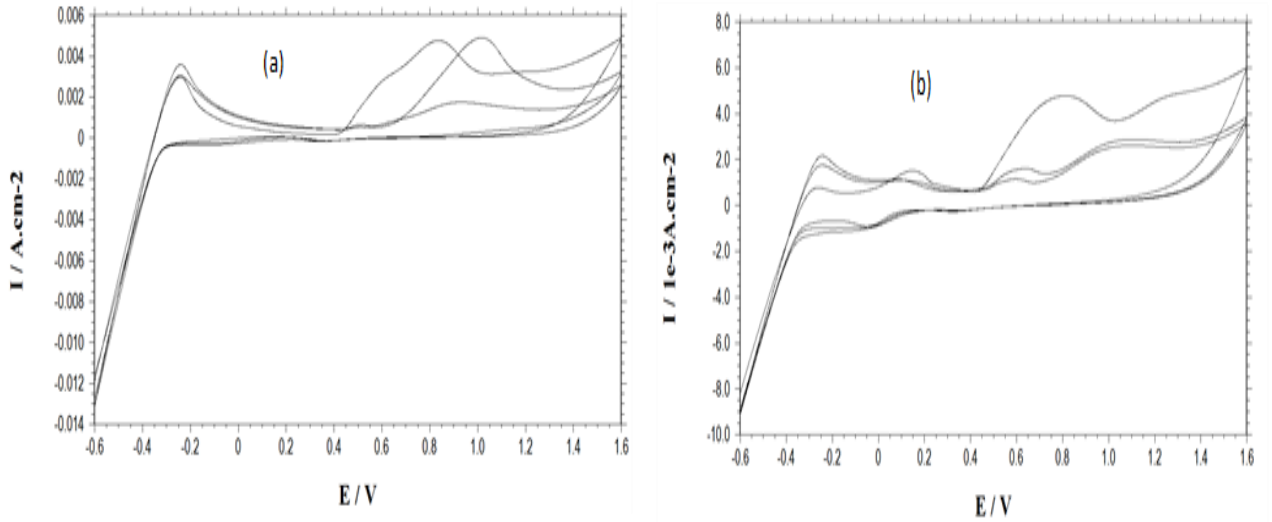


Şekil Hata! Belgede belirtilen stilde metne rastlanmadı.. Pt elektroda ait 0,08 M pirol , 0,02 M *o*-aminofenol ile 0,1 g kitosan(a) 0,06 M pirol, 0,04 M *o*-aminofenol 0,1 g kitosan (b) ve 0,05 M pirol , 0,05 M *o*-aminofenol ile 0,1 g kitosan(c) içeren 0,3 M okzalik asit çözeltilerinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar.

Voltamogramlar analiz edildiğinde voltamogramların monomer olarak sadece *o*-aminofenol içeren okzalik asit çözeltisindeki voltamograma (Şekil 3a) benzediği görülmektedir. Monomer olarak sadece pirol içeren voltamogramda (Şekil 3b) monomer oksidasyonu 0,6 V dolaylarında başlamışken, *o*-amino fenol ve pirol karışımı içeren çözeltilerde alınan bütün voltamogramlarda monomer

oksidasyonu, monomer olarak sadece *o*-aminofenol içeren çözeltide alınan voltamograma benzer şekilde 0,4 V civarında başlamaktadır. Bunun yanında monomer olarak sadece pirol içeren çözeltide -0,6 V ile -0,2 V arasında ilk çevrimde görülen ve sonra sabitlenen hidrojen gazı çıkışına ait akım değişiminin sadece *o*-aminofenol içeren çözeltide alınan voltamogramda ve monomer karışımı içeren çözeltilerde alınan voltamogramlarda sonraki çevrimlerde de devam ettiği görülmektedir. Bu durum *o*-aminofenol monomerinin kompozit oluşumunda pirol monomerinden daha etkin olduğunu göstermektedir. Ayrıca *o*-aminofenol monomerinin polimerizasyon hızının pirol monomerinin polimerleşme hızından daha yavaş olduğu şeklinde de yorumlanabilir.

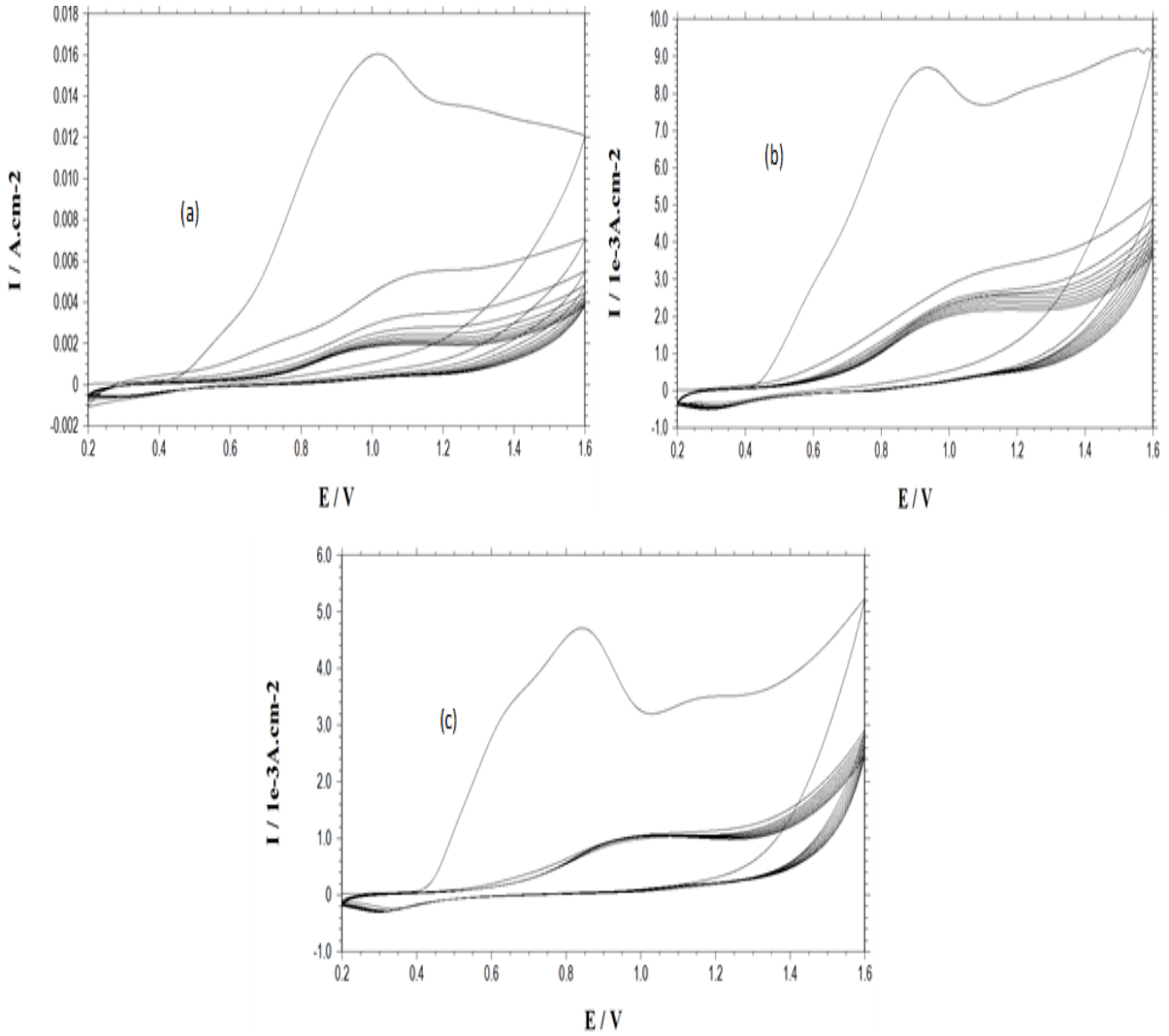
Monomer olarak sadece pirol içeren çözeltide alınan voltamogramda literatürde de bilindiği üzere polipirol yüksek potansiyelerde bozunduğu için (Tüken ve ark., 2004) çevrim alınırken 1 V değerine kadar potansiyel uygulanmıştır. Ancak yapılan deneysel çalışmalarda *o*-aminofenol monomerinin 1,6 V değerinden daha düşük potansiyelerde yüzeyde kayda değer bir film oluşturmadığını yani tamamen polimerizasyonun gerçekleşmediği belirlendi. Bu yüzden kompozit film oluşumu için aynı potansiyel değerine kadar uygulama yapılması gerekliliği ortaya konmuş oldu. Belirlenen bu sonuç uygulamada polipirole göre kompozit filmi ile film bozunmadan daha yüksek potansiyelerde çalışılabileceğini göstermektedir. Bu durum özellikle sensor uygulamalarında kompozit filminin polipirole göre destek materyal olarak daha avantajlı olduğunu ortaya koymaktadır.



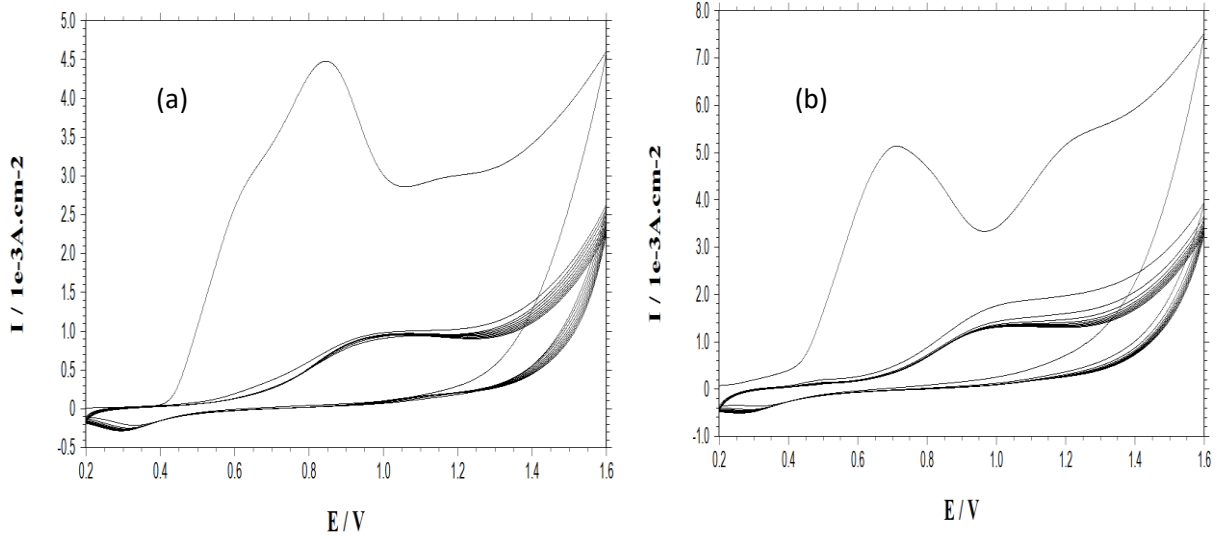
Şekil 5. Pt elektrota ait 0,04 M pirol, 0,06 M *o*-aminofenol ile 0,1 g kitosan(a), 0,02 M pirol, 0,08 M *o*-aminofenol ile 0,1 g kitosan(b) içeren 0,3 M okzalik asit çözeltilerinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar.

Platin elektrot yüzeyinde farklı monomer mol oranları içeren çözeltilerde (pirol: *o*-aminofenol; 8:2, 6:4, 5:5, 4:6 ve 2:8) hazırlanan kompozit örneklerinin film gelişimlerine ait voltamogramlar Şekil 6 ve Şekil 7’de verilmiştir. Voltamogramlar incelendiğinde bütün voltamogramlarda ilk çevrimden sonra büyük bir akım düşüşü meydana geldiği görülmektedir. İlk döngüden sonra yüzeyde film oluşumunun başlaması ile akım düşüşü yavaşlamakta ve yüzeyde film gelişimi devam ederken bu

akım düşüşü giderek azalmaktadır. 20 tam döngü sonunda yüzeyde kalıcı ve yüzeyi homojen bir şekilde kapatan kompozit filmlerinin oluştuğu görülmektedir. Film gelişim voltamogramlarında dikkat çekici diğer önemli bir nokta ise; 0,2 V ile 0,6 V arasında ileri ve geri dönüşümlerde gözlemlenen akım değişimleridir. Bu akım değişimleri yüzeyde oluşan iletken kompozit filmlerinin redoks (yükseltgenme-indirgenme) davranışları ile ilgilidir. Kompozit filmlerin elektrokimyasal davranışlarını daha duyarlı bir şekilde incelemek için bu akım değişimlerinin gözlemlendiği potansiyel aralıkları (0,2 V-0,6 V) dikkate alınarak voltamogramlar elde edildi.



Şekil 6. Farklı monomermol oranlarındaki çözeltilerde [8.2 (a), 6:4 (b) ve 5:5 (c)] 50 mV/s tarama hızı uygulanarak, platin elektrot yüzeyinde elde edilen kompozit örneklerinin film gelişimlerine ait voltamogramlar.

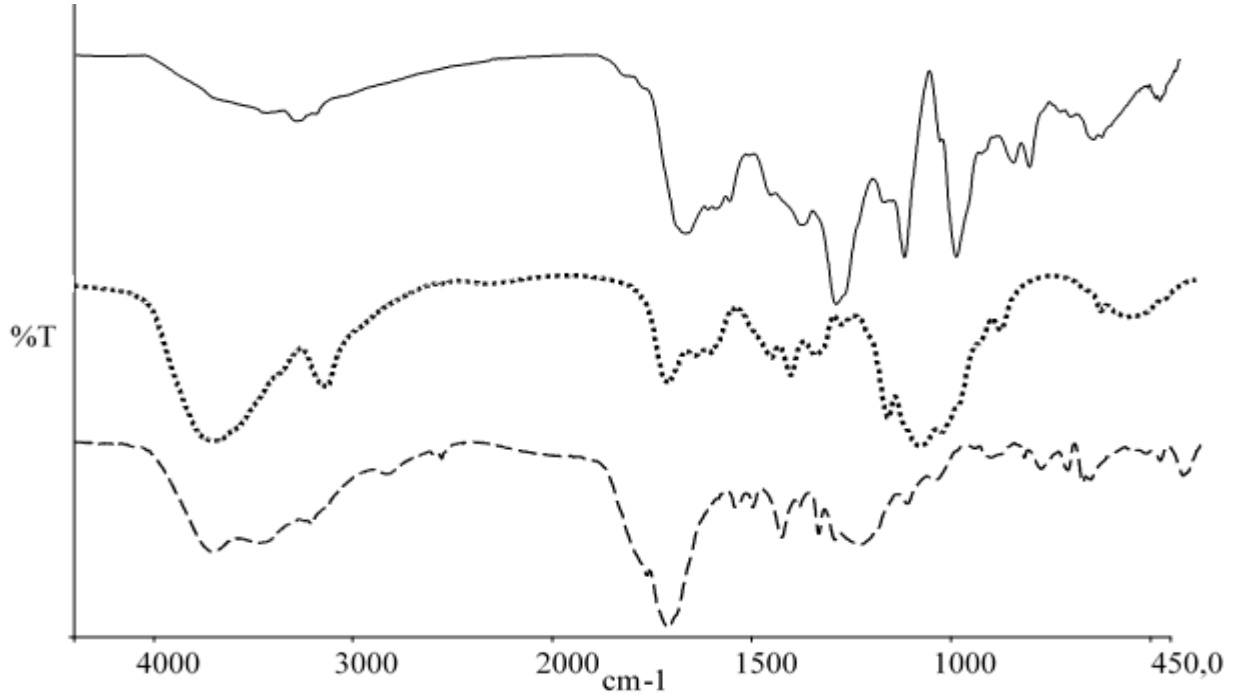


Şekil 7. Farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde [4:6 (a), 2:8 (b)] 50 mV/s tarama hızı uygulanarak, platin elektrot yüzeyinde elde edilen kompozit törneklerin film gelişimlerine ait voltamogramlar

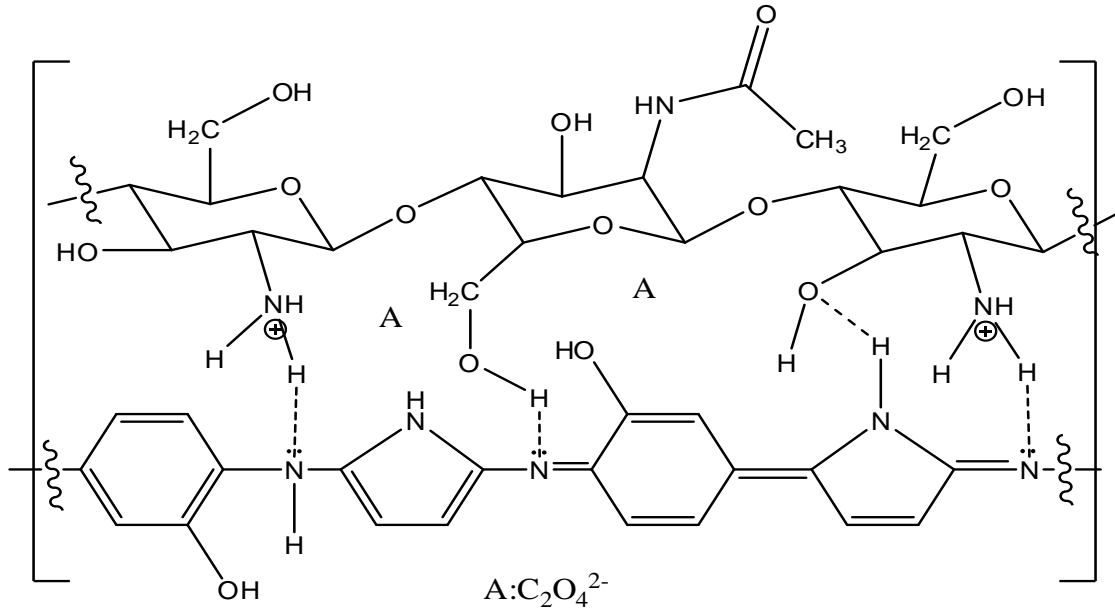
3.2. Kompozit Filmlerine Ait FT-IR Analiz Sonuçları

Kitosan, kopolimer (1:1) film ve kompozit (1:1) filmine ait FT-IR spektrumları Şekil 8’de verilmiştir. Kitosan ve kopolimer filmine ait spektrum kıyaslama amaçlı verilmiştir. Verilen üç spektrum kıyaslandığında ilk olarak ön plana çıkan farklılık kitosanın spektrumunda görülen 3380 cm^{-1} civarlarında ortaya çıkan N-H gerilmelerine ait keskin pikin kopolimer spektrumunda görülmezken kompozit filmine ve kitosana ait spektrumlarda çok belirgin bir şekilde ortaya çıkmasıdır. Bu pikin kopolimer spektrumunda görülmezken kitosan ve kompozit filminin spektrumlarında görülmüş olması kitosanın film sentezi sırasında yapıya katıldığını yani kompozitin oluştuğunu gösteren önemli bir kanıttır. Kompozit filminin oluşumuyla ilgili diğer önemli bir kanıt ise pirol ve o-amino fenol monomerlerinin yapısında bulunan ve 3200 cm^{-1} civarında ortaya çıkan molekül içi N-H gerilme titreşimlerine ait pikin hem kopolimerin hem de kompozitin spektrumunda ortaya çıkmasıdır. Kitosanın spektrumuna bakıldığında 1655 cm^{-1} civarında kitosanın asetil birimlerinden kaynaklanan karakteristik C=O gerilmelerine ait piki görülmektedir. Bu pik kompozit spektrumunda, kopolimere ait spektrumda görülen 1563 cm^{-1} ve 1582 cm^{-1} bölgesindeki benzenoid ve quonoid halkaların pikleri ile çakışarak kompozitin spektrumunda 1656 cm^{-1} dolaylarında daha geniş ve daha keskin bir pik olarak ortaya çıkmaktadır. Bu pikin kompozit spektrumunda kopolimer ve kitosan spektrumlarından farklı olarak bu şekilde ortaya çıkmış olması kompozit oluşumuna dair güçlü bir kanıt niteliğindedir. Bunun yansısı kitosanın 1320 cm^{-1} bölgesinde amino gruplarının C-N gerilmesine ait pik, 1150 cm^{-1} dolaylarında görülen β (1-4) glikozit köprüsünün spesifik bandı ve 1050 cm^{-1} dolaylarında ortaya çıkan C-O-C gerilme titreşimine ait pikin, kopolimerin spektrumunda görülmezken sırasıyla kompozit filminin spektrumunda 1316 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} ve 1050 cm^{-1} dolaylarında gözlenmiş olması kompozitin oluştuğunu teyit etmektedir. Sonuç olarak FT-IR analizleri kompozit filminin elektrokimyasal

yöntemle platin elektrot yüzeyinde oluştuğunu güçlü bir şekilde kanıtlamaktadır. FT-IR analiz sonuçları dikkate alındığında elektrokimyasal yöntemle sentezlenen kompozit filminin muhtemel yapısının daha önce kimyasal olarak sentezlenen ve literatürde verilen kompozit yapısına benzer şekilde olduğu belirlenmiştir (Yalçınkaya ve Duran; 2022). Elektrokimyasal olarak okzalik asit ortamında sentezlenen kompozit filminin muhtemel yapısı Şekil 9’da verilmiştir.



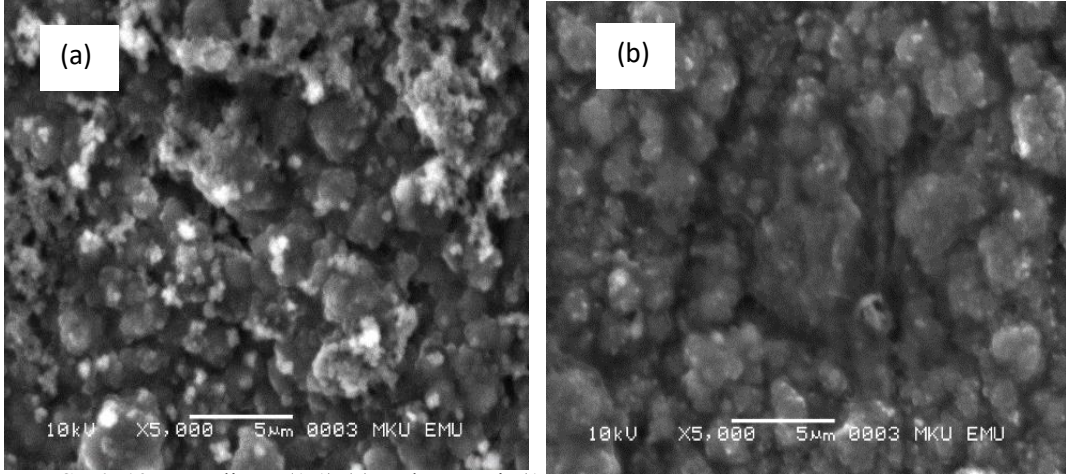
Şekil 8. Kopolimer (1:1) (—) ve kitosan (...) ve kompozit (1:1) (---) filmlerine ait FT-IR spektrumları



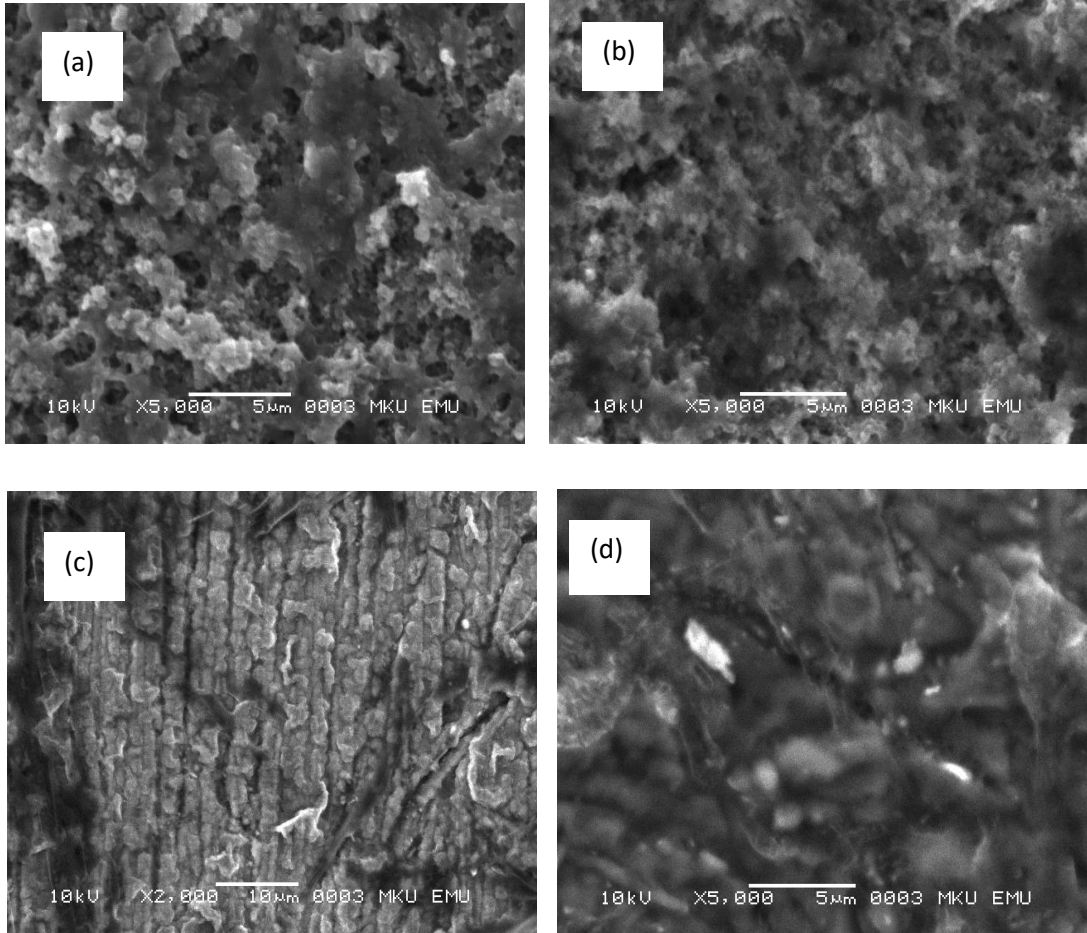
Şekil 9. Kompozit filminin muhtemel yapısı.

3.3. Kompozit Filmlerine Ait SEM Analiz Sonuçları

Elektrokimyasal yöntemle platin elektrot yüzeyine sentezlenen 5:5 monomer oranındaki poli (pirol-koo-aminofenol) kopolimer filmi ile farklı monomer oranlarındaki çözeltilerde sentezlenen kompozit filmlere ait SEM görüntüleri Şekil 10 ve Şekil 11’de verilmiştir.



Şekil 10. Kopolimer (1:1) (a) ve kompozit (1:1) (b) filmlerine ait SEM görüntüleri.



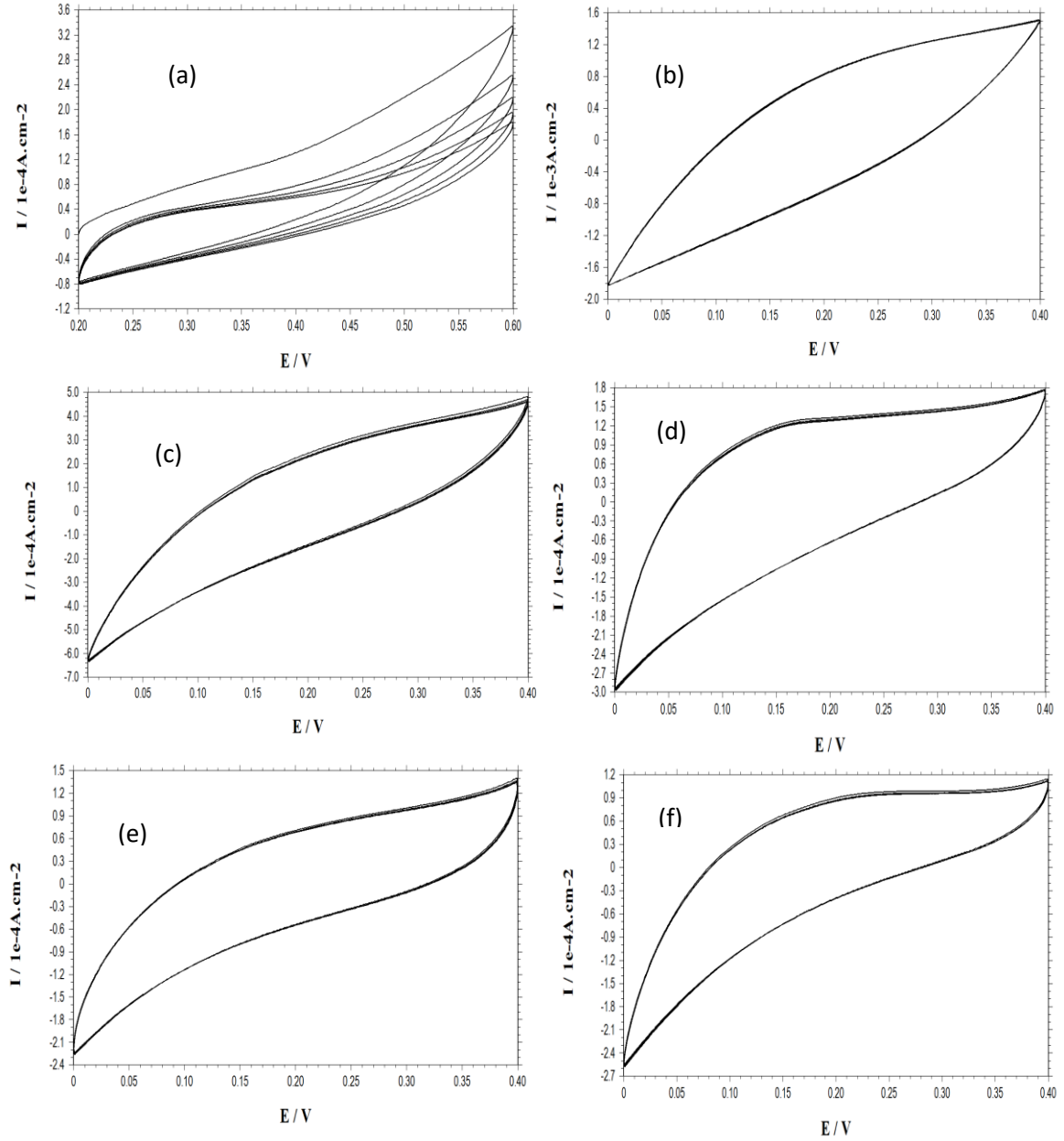
Şekil 11. Farklı monomer mol oranlarındaki [8:2 (a), 6:4 (b), 4:6 (c) ve 2:8(d)] çözeltilerde hazırlanan kompozit filmlerine ait SEM görüntüleri.

Verilen görüntüler genel olarak incelendiğinde öncelikle kopolimer filmine ait SEM görüntüsünün kompozit filmlerin SEM görüntülerinden oldukça farklı olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Kopolimer filminin yüzey yapısına bakıldığında birbirine geçmiş düzensiz kürelerden oluşmuş bulut yapısında olduğu göze çarpmaktadır. Farklı monomer mol oranlarında sentezlenen kompozit filmlerin görüntüleri incelendiğinde ise kopolimer filmdeki görüntünün aksine karmaşık olmayan, daha düzenli ve daha az gözenekli yapılar görülmektedir (Talebi ve ark., 2019). Kopolimer filminin düzensiz ve bulutumsu yapısının kitosanın kopolimer yapısına katılması ile yani kompozit oluşumundan sonra daha düzenli ve daha az gözenekli yapıdaki filmlere dönüştüğü görülmektedir. Ayrıca kompozit filmlerine ait SEM görüntüleri kendi aralarında kıyaslandığında o-aminofenol miktarı az olan kompozit filmlerinin yapılarında o-aminofenol miktarı daha fazla olan kompozit filmlere göre yüzeydeki gözeneklerin daha küçük bir yapıda olduğu görülmektedir. Bunun yanında kompozit filmlerin yapılarının birinden farklı olmasına karşın Şekil 11’de verilen 4:6 oranındaki poli(pirrol-ko-o-aminofenol)/ kitosan kompozit filminin SEM görüntüsünün diğerlerine göre daha dikkat çekici önemli bir farklılık gösterdiği görülmektedir. Bu orandaki kompozit filminin diğer kompozit filmlere göre yapısının sıralı ve istiflenmiş şeritlere benzediği ve bu yapıya istinaden 4:6 oranındaki poli(pirrol-ko-o-aminofenol)/kitosan kompozit filminin diğer bütün oranlardaki kompozit filmlerinin yapısına göre daha bariz bir farklılık gösterdiği söylenebilir. SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlar kitosanın yapıya katılması ile (kompozit oluşumu) ve monomer mol oranı değişikçe elde edilen filmlerin yüzey yapılarının oldukça farklı olduğunu ortaya koymaktadır.

3.4. Kompozit Filmlerin Elektrokimyasal Davranışları

Kıyaslama amaçlı olarak kaplamasız platin elektrotun ve platin elektrot yüzeyinde sentezlenen kompozit filmlerin dönüşümlü voltamogramları 0,1 M KCl çözeltisinde 100 mV tarama hızında alınmış ve Şekil 12’de verilmiştir. Elde edilen kompozit filmlerine ait dönüşümlü voltamogramların potansiyel aralığı sentez sırasında elde edilen voltamogramlar dikkate alınarak belirlenmiştir. Bilindiği gibi bir metal yüzeyine kaplanmış iletken polimer filmlerinin elektrokimyasal olarak kararlı olduğunu söyleyebilmek için bir elektrolit çözeltisinde belli bir potansiyel aralığında alınan dönüşümlü voltamogramında ileri ve geri çevrimlerde akım değişimi gözlenmemelidir (Yalçinkaya ve Çolak, 2012). Akım değerlerinde meydana gelen akım değişimleri (yani yükselme veya düşüşler) filmin elektrokimyasal kararlılığının istenilen düzeyde olmadığını veya mevcut kararlılığının kaybedilmeye başladığını ve dolayısıyla filmin bozulduğunun bir göstergesidir. Bunun yanında iyi bir redoks özelliği gösterdiği sonucuna varmak için de ileri ve geri çevrimler arasındaki kapasitif akım değerlerinin de yüksek olması gerekir. (Yalçinkaya ve ark., 2010). Voltamogramlara bakıldığında hepsinde akım değerlerinde önemli bir akım değişiminin olmadığı görülmektedir. Bu da bütün kompozit filmlerinin aslında önemli ölçüde elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğuna işaret

etmektedir. Bunun yanında voltamogramlar kendi aralarında kıyaslandıklarında akım değerlerinin en kararlı olduğu voltamogramın 8:2 oranındaki çözeltide hazırlanan kompozit örneğinin voltamogramı olduğu göze çarpmaktadır. Bu orandaki kompozit filminin voltamogramında kapasitif akım değerleri de yüksektir. Buna göre diğer kompozit örneklerin voltamogramlarında da akım değişimleri çok az olmakla birlikte 8:2 oranındaki kompozit filminin elektrokimyasal olarak en kararlı olduğu söylenebilir.



Şekil.12 Kaplamasız platin elektrot (a) ve farklı monomer oranlarındaki çözeltilerde [8:2(b), 6:4(c), 1:1(d), 4:6(e), 2:8(f)] hazırlanan kompozit filmlerine ait 0,1 M KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramlar (tarama hızı; 100 mV/s).

4. Sonuç

Kompozit örnekleri elektrokimyasal olarak üç elektrot yöntemi ile dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak farklı monomer mol oranları içeren çözeltilerde (pirol:o-aminofenol; 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8) platin elektrot yüzeyine ince film şeklinde sentezlenmiştir. Elde edilen kompozit filmlerinin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri, FT-IR ve SEM teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal olarak farklı monomer oranlarındaki çözeltilerde hazırlanan kompozit filmlerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde monomer mol oranı değişikçe elde edilen filmlerin yüzey yapılarının birbirlerinden farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Platin elektrot yüzeyine kaplanmış kompozit filmlerinin elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi için elde edilen dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde elektrokimyasal olarak diğer kompozit filmlerine göre en kararlı kompozit filminin 8:2 oranındaki çözeltide hazırlanan kompozit filmi olduğu sonucuna varılmıştır. Elektrokimyasal olarak platin elektrot yüzeyinde homojen bir ince film şeklinde elde kaplanan ve elektrokimyasal olarak kararlı olduğu belirlenen kompozit örnekleri çeşitli uygulamalarda örneğin; sensör uygulamalarında destek materyal olarak ya da aktif metallere (demir, bakır v.b) kaplanarak bu metallerin korozyondan korunmasına yönelik alternatif malzeme olarak kullanılabilir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Bu çalışma Şirin Duran'ın Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yapılan yüksek lisans tez konusundan üretilmiştir.

Kaynakça

- Amiri M., Pakdel Z., Bezaatpour A., Shahrokhian S. Electrocatalytic determination of sumatriptan on the surface of carbon-paste electrode modified with a composite of cobalt/Schiff-base complex and carbon nanotube. *Bioelectrochemistry* 2011; 81(2): 81-85.
- Baghayeri M., Zare EN., Hasanzadeh R. Facile synthesis of PSMA-g-3 ABA/MWCNTs nanocomposite as a substrate for hemoglobin immobilization: Application to catalysis of H₂O₂ *Materials Science and Engineering* 2014; 39(1): 213-220.
- Balint R., Cassidy NJ., Cartmell SH. Conductive polymers: towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomaterialia* 2014; 10(6): 2341-2353.
- Bereket G., Duran B. Anti corrosive properties of electrosynthesized poly(m-aminophenol) on copper from aqueous phenylphosphonic acid solution. *Progress in Organic Coatings* 2009; 64(1): 57-66.
- Chen C., Sun C., Gao Y. Application of electrosynthesized poly(aniline-co-p-aminophenol) as a catechol sensor. *Electrochimica Acta* 2009; 54(9): 2575-2580.

- Guimard NK., Gomez N., Schmidt CE. Conducting polymers in biomedical engineering. *Progress Polymer Science* 2007; 32(9): 876-921.
- Herrasti P., Recio FJ., Ocon P., Fatas E. Effect of the polymer layers and bilayers on the corrosion behavior of mild steel: comparison with polymers containing Zn microparticles. *Progress in Organic Coating* 2005; 54(4): 285-291.
- Hu DD., Shi QZ., Tang ZX., Fang Y., Kennedy JF. Co Salen immobilized on chitosan and its electrochemical behavior. *Carbohydrate Polymers* 2001; 45(4): 385-393.
- Huang X., Li M., Wang L., Zhu M., Menner A., Springer J. Synthesis and characterization of pyrrole and m-toluidine copolymers. *Synthetic Metals* 2001; 123(3): 435-441.
- Karthikeyan M., Sathesh Kumar KK., Elango KP. Batch sorption studies on the removal of fluoride ions from water using eco-friendly conducting polymer/bio-polymer composites. *Desalination* 2011; 267(1) : 49-56.
- Kumar AM., Suresh B., Das S., Obot IB., Adesina AY., Ramakrishna S. Promising bio-composites of polypyrrole and chitosan : Surface protective and in vitro biocompatibility performance on 316L SS implants. *Carbohydrate Polymers* 2017; 173(1):121-130.
- Mazumdar SK. *Composites manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering* 2002; New York.
- Poron A., Rannou P. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Progress Polymer Science* 2002; 27(1):135.
- Talebi A., Labbaf S., Karimzadeh F. A conductive film of chitosan-polycaprolactone – polypyrrole with potential in heart patch application. *Polymer Testing* 2019; 75(1): 254-261.
- Tüken T., Arslan G., Yazıcı B., Erbil M. The corrosion protection of mild steel by polypyrrole/polyphenol multilayer coating. *Corrosion Science* 2004; 46(11): 2743-2754.
- Uygun A., Öksüz L., Yavuz AG., Gulec A., Sen S. Characteristics of nanocomposite films deposited by atmospheric pressure uniform RF glow plasma. *Current Applied Physics* 2011; 11(2): 250-254.
- Uzun D., Balaban Gündüzalp A., Hasdemir E. Selective determination of dopamine in the presence of uric acid and ascorbic acid by N,N'-bis(indole-3-carboxaldehyde)-1,2-diaminocyclohexane thin film modified glassy carbon electrode by differential pulse voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2015; 747(15): 68-76.
- Yalçınkaya S., Demetgül C., Timur M., Çolak N. Electrochemical synthesis and characterization of polypyrrole chitosan composite on platinum electrode its electrochemical and thermal behaviors. *Carbohydrate Polymers* 2010; 79(4): 908-913.
- Yalçınkaya S., Çolak N. Synthesis and characterization of poly (Aniline-co-o-amino aniline). *Designed Monomers and Polymers* 2012; 15(2): 147–157.
- Yalçınkaya S., Çakmak D. Electrochemical synthesis of poly (pyrrole-co-o-anisidine)/chitosan composite films. *Journal of Molecular Structure* 2017; 1135(6): 32-43.

Yalçinkaya S., Çakmak D. Immobilization of CoII-(N,N'-bis(salicylidene)-2-aminobenzylamine) on Poly(pyrrole-co-o-anisidine)/Chitosan Composite Films: Application to Electrocatalytic Oxidation of Catechol. *Electroanalysis* 2021; 33(3): 755-765.

Yalçinkaya S., Duran Ş. Chemical synthesis and characterization of poly (pyrrole co o aminophenol) / chitosan composite. *Polymer Bulletin*, 2022; Baskıda.