



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİ (PİROL-KO-o-AMİNO FENOL) / KİTOSAN KOMPOZİTİNİN
KİMYASAL VE ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Şirin DURAN

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY
TEMMUZ-2019



T.C.

HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİ (PİROL-KO-o-AMİNO FENOL) / KİTOSAN KOMPOZİTİNİN
KİMYASAL VE ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Şirin DURAN

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
TEMMUZ-2019**

03.06.2018

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Şirin DURAN

ÖZET

POLİ(PİROL-KO-o-AMİNO FENOL)/KİTOSAN KOMPOZİTİNİN KİMYASAL ve ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ ve TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada, poli(pirol-ko-o-aminofenol)/kitosan kompozit örnekleri o-aminofenol ve pirol monomerlerinin farklı mol oranlarındaki (pirol:o-aminofenol) 8:2, 6:4, 4:6 ve 8:2) çözeltilerde kimyasal (toz şeklinde) ve elektrokimyasal (Platin elektrot yüzeyinde ince film şeklinde) yöntemlerle sentezlenmiştir. Her iki yöntemle sentezlenen kompozit örnekleri FT-IR, çözünürlük testleri, ¹H-NMR, DSC, SEM analizleri ve dönüşümlü voltametri teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Kimyasal yöntemle sentezlenen kompozit örneklerinin çözünürlük testi sonuçlarına göre; pirol oranı arttıkça kompozitin çözünürlüğünün azaldığı görülmüştür. Hem kimyasal hem de elektrokimyasal yöntemle sentezlenen kompozit örneklerinin SEM görüntüleri incelendiğinde monomer oranı değiştikçe kompozit örneklerinin yüzey yapısının değiştiği sonucuna varılmıştır. Elektrokimyasal olarak elde edilen kompozit filmlerinin dijital fotoğrafları o-aminofenol miktarı daha fazla olan kompozit örneklerin renklerinin pirol miktarı daha fazla olan kompozit örneklerinin renklerinden farklı olduğunu açıkça göstermektedir. O-aminofenol monomerinin miktarı arttıkça renk açılmaya başlamıştır. Kimyasal yöntemle sentezlenen kompozit örneklerinin dönüşümlü voltamogramlarının saf DMF'de alınan voltamograma göre daha yüksek akım değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Buna göre elektrokimyasal açıdan yüksek kararlılıkta oldukları ve iyi bir redoks davranışı gösterdikleri 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 platin elektrot yüzeyinde sentezlenen 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. Kimyasal olarak sentezlenen kompozit örneklerine ait DSC termal analiz sonuçlarına göre pirol oranı yüksek olan kompozit örneklerinin termal kararlılığının pirol oranı az olan kompozit örneklerinin termal kararlılığından daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

2019, 69 sayfa

Anahtar Kelimeler: Pirol, o-aminofenol, kitosan, kompozit

ABSTRACT

THE CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF POLY(PYRROLE-CO-*o*-AMINOPHENOL)/CHITOSAN COMPOSITE AND INVESTIGATION OF THERMAL PROPERTIES

In this study, poly(pyrrole-co-*o*-aminophenol) / chitosan composite samples were synthesized by chemical (as powder) and electrochemical methods (on platinum electrode surface as thin film) in solutions of different molar ratios (pyrrole:*o*-aminophenol; 8:2, 6:4, 4:6 and 2:8) of *o*-aminophenol and pyrrole monomers. Composite samples were characterized by FT-IR, solubility tests, ¹H-NMR, DSC, SEM analysis and cyclic voltammetry techniques. According to the solubility test results of the composite samples synthesized by chemical method; it was observed that the solubility of the composite decreased as the pyrrole ratio increased. When the SEM images of the composite samples synthesized by both chemical and electrochemical methods were examined, it was concluded that the surface structure of the composite samples changed as the monomer ratio changed. Digital photographs of the electrochemically obtained composite films clearly show that the color of the composite samples with the higher *o*-aminophenol content is different from the color of the composite samples with the higher pyrrole content. As the amount of *o*-aminophenol monomer increased, color began to lighten. It was observed that the cyclic voltamograms of the composite samples synthesized by chemical method had higher current values than the voltamograms obtained in pure DMF. Accordingly, it is concluded that they have high electrochemical stability and exhibit good redox behavior. When the electrochemical behavior of the composite films coated on the platinum electrode surface was checked, it was observed that there were no significant current changes in the forward and reverse scans on the cyclic voltamograms. According to this result, it was determined that composite films synthesized on platinum electrode surface had high electrochemical stability. Furthermore, the high capacitive current values observed on the voltamogram of the composite sample with the highest pyrrole content (8:2) showed that the electrochemical stability of this composite film was the best. According to DSC thermal analysis results of the chemically synthesized composite samples, it was concluded that the thermal stability of the composite samples having high pyrrole ratio was better than the thermal stability of the composite samples having low pyrrole ratio.

2019,69 pages

Key Words: Pyrrole, *o*-aminophenol, chitosan, composite

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde tezin konu seçiminde, değerli zamanını bana ayıran, karşılaştığım her türlü sorun ile ilgili gönül rahatlığı ile değerli fikirlerine her daim başvurabildiğim, çalışmalarımın gerçekleştirilmesi sırasında bana bilgi birikimi ile gelecekteki hayatımda da katkıları olacağını düşündüğüm ve bu anlamda beni yönlendiren, sabrı ile çalışmamın yazılması sırasında yardımlarını ve desteklerini benden esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Sülyman YALÇINKAYA'ya saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımı gerçekleştirirken görüş, bilgi ve desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Cahit DEMETGÜL ve Sayın Doç. Dr. Neslihan BEYAZIT'a; Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Kimya Bölüm Başkanlığı ve Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne; çalışmalarım boyunca bana her türlü desteği gösteren, her zor zamanımda yanımda olan dostum Müge MİRİOĞLU'na; manevi desteklerinden dolayı İbrahim FİLAZİ'ye; öğrenim hayatım boyunca sabır, saygı, sevgi ve güveni ile beni destekleyen, her anlamda bana katkılar sunan, bugüne başarı ile gelmemi sağlayan eşim Safi DURAN'a; bir yaşından itibaren lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca üniversiteden eve dönüşümü sabırla gözleyen kızım Ada DURAN'a; manevi desteklerini hayatımın her evresinde bana bahşeden babam Bereket TUT, annem Şamiye TUT ve kardeşlerime;

Tüm içtenliğim ile saygılarımı ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
KISALTMALAR DİZİNİ.....	IX
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	6
3. MATERYAL VE YÖNTEM	20
3.1. Materyal.....	20
3.1.1. Kullanılan Kimyasal ve Malzemeler	20
3.1.2. Kullanılan Elektrot Çeşitleri	21
3.1.3. Kullanılan Cihazlar	21
3.2. Yöntem	22
3.2.1. Kimyasal Yöntemle Kompozit Sentezi.....	22
3.2.2. Elektrokimyasal Yöntemle Kompozit Film Sentezi	25
3.2.3. Karakterizasyonda Yapılan Analizler	27
3.2.3.1. Çözünürlük Testleri:.....	27
3.2.3.2. FTIR Analizleri	28
3.2.3.3. ¹ H-NMR Analizleri	28
3.2.3.4. DSC Analizleri	28
3.2.3.5. SEM Analizleri.....	28
3.2.3.6. Dönüşümlü Voltametri.....	28
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	29
4.1. Kimyasal Sentez Analiz Sonuçları	29
4.1.1. FT-IR Analiz Sonuçları	29
4.1.2. Çözünürlük Testleri Sonuçları	34
4.1.3. ¹ H-NMR Analiz Sonuçları:	35
4.1.4. Kompozit Örneklerine Ait SEM Görüntüleri:	36

4.1.6. Kompozit Örneklerinin Elektrokimyasal Davranışları :	40
4.2. Elektrokimyasal Sentez Analiz Sonuçları	44
4.2.1. Kompozit Filmlerin Elektrokimyasal Sentezi.....	44
4.2.2. Kompozit Filmlerine ait FT-IR Analiz Sonuçları.....	51
4.2.3. Kompozit Filmlerine Ait SEM Görüntüleri.....	55
4.2.4. Kompozit Filmlerine Ait Dijital Fotoğraflar	56
4.2.5. KompozitFilmlerinElektrokimyasal Davranışları.....	58
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	62
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	69



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler.	20
Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar.	22
Çizelge 4.1. Poli(piról-ko-o-aminofenól)/kitosán Kompozit Örneklerinin Çözünürlük deney sonuçları.	34



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Polianilin homopolimer ve polianilin/kitosan kompozit örneklerinin sentez mekanizması.....	6
Şekil 2.2. Poli (o-aminofenol) (I), poli (o-toluidin) (II) ve kopolimerin (III) redoks tepkimeleri.....	7
Şekil 2.3. Poli(o-anisidin)/kitosan Kompozitinin Muhtemel Yapısı.....	9
Şekil 2.4. Sensör uygulamasında NE'nin muhtemel redoks mekanizması.	10
Şekil 2.5. PoAP'in oluşumunda OAP oksidasyonunun şematik gösterimi.	11
Şekil 2.6. Asidik ortamda kimyasal oksidasyon ile hazırlanan poli-o-aminofenol.....	12
Şekil 2.7. Poli (ATA-ko-OAP) kopolimerinin indirgenmiş ve oksitlenmiş formları.	13
Şekil 2.8. o-aminofenol polimerizasyon mekanizması.	14
Şekil 2.9. Kompozitin muhtemel yapısı.....	15
Şekil 2.10. Kitin(a) ve Kitosanın (b) Yapısı	16
Şekil 2.11. İkili birim imin bileşiğinin sentezi (H ₃ A).	17
Şekil 2.12. P(HEMA)/Kitosan Doğal Polimerinin yapısı	18
Şekil 2.13. PCL/kitosan/polipirol kompozitinin muhtemel yapısı.....	19
Şekil 4.1. Kitosana ait FT-IR spektrumu (Yalçinkaya 2013).....	29
Şekil 4.2. Kopolimer ve 5:5 oranındaki kompozit örneğine ait FT-IR spektrumları	31
Şekil 4.3. 8:2 ve 6:4 oranındaki kompozit örneklerine ait FT-IR spektrumları.....	32
Şekil 4.4. 4:6 ve 2:8 oranındaki kompozit örneklerine ait FT-IR spektrumları.....	33
Şekil 4.5.Kopolimer ve 5:5 oranındaki kompozit örneğine aitDMSO-D ₆ ortamında alınan ¹ H-NMR spektrumları	35
Şekil 4.6.Kimyasal olarak elde edilen kompozitörneğin muhtemel yapısı.....	36
Şekil 4.7. Kopolimer ve 5:5monomermol oranlarındaki çözeltidehazırlanankompozit örneğine ait SEM görüntüleri.....	37
Şekil 4.8.8:2 ve 6:4monomermol oranlarındaki çözeltilerde kimyasal yöntemle hazırlanan kompozit örneklerine ait SEM görüntüleri.....	37
Şekil 4.9. 4:6 ve 2:8 monomer mol oranlarındaki çözeltilerde kimyasal yöntemle hazırlanan kompozit örneklerine ait SEM görüntüleri.....	37
Şekil 4.10. Kopolimer ve 8 : 2 monomer mol oranlarındaki çözeltide kimyasal yöntemle hazırlanan kompozit örneğine ait DSC diyagramları.....	39
Şekil 4.11. 5:5ve 2:8 monomermol oranlarındaki çözeltide kimyasal yöntemle hazırlanan kompozit örneklerine ait DSC diyagramları.....	40
Şekil 4.12. Saf DMF' de ve 5:5kompozit çözünmüş DMF çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. 100 mV/s tarama hızı.....	41
Şekil 4.13. 8:2 ve 6:4oranındaki kompozit örnekleri çözünmüş DMF çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. 100 mV/s tarama hızı	42
Şekil 4.14. 4:6 ve 2:8oranındaki kompozit örnekleri çözünmüş DMF çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. 100 mV/s tarama hızı	43
Şekil 4.15. Pt elektrotta 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	44
Şekil 4.16. Pt elektrotta ait 0,1 M o-aminofenol ile 0.1 g kitosan (a) 0.1 M pirol ile 0.1 g kitosan (b), 0,05 M o-aminofenol, 0,05 M pirol ile 0,1 g kitosan (c) içeren 0,3 M okzalik asit çözeltilerinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar	46
Şekil 4.17 (devam).Pt elektrotta ait 0,1 M o-aminofenol ile 0.1 g kitosan (a) 0.1 M pirol ile 0.1 g kitosan (b), 0,05 M o-aminofenol, 0,05 M pirol ile 0,1 g kitosan (c) içeren 0,3	

M okzalik asit çözeltilerinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar	47
Şekil 4.18. Pt elektrota 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) içeren 0,3 M okzalik asit çözeltilerinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar	48
Şekil 4.19. 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.....	48
Şekil 4.20. Farklı monomermol oranlarındaki çözeltilerde [8:2 (a), 6:4 (b) ve 5:5 (c)] 50 mV tarama hızı uygulanarak, platin elektrot yüzeyinde elde edilen kompozit örneklerinin film gelişimlerine ait voltamogramlar	49
Şekil 4.21. Farklı monomermol oranlarındaki çözeltilerde [4:6 (a), 2:8 (b)] 50 mV tarama hızı uygulanarak, platin elektrot yüzeyinde elde edilen kompozit örneklerinin film gelişimlerine ait voltamogramlar	50
Şekil 4.22. 5:5 monomer mol oranındaki çözeltilerde elektrokimyasal yöntemle hazırlanan kopolimer ve kompozit filmlerine ait FT-IR spektrumları.....	52
Şekil 4.23. 8:2 ve 6:4 monomer mol oranındaki çözeltilerde elektrokimyasal yöntemle hazırlanan kompozit filmlerine ait FT-IR spektrumları	53
Şekil 4.24. 4:6 ve 2:8 monomermol oranındaki çözeltilerde elektrokimyasal yöntemle hazırlanan kompozit filmlerine ait FT-IR spektrumları	54
Şekil 4.25. 5:5 monomermol oranındaki çözeltide hazırlanan kopolimer ve kompozit filmlerine ait SEM görüntüleri	55
Şekil 4.26. 8:2 ve 6:4 monomermol oranındaki çözeltide hazırlanan kompozit filmlerine ait SEM görüntüleri	55
Şekil 4.27. 4:6 ve 2:8 monomermol oranındaki çözeltide hazırlanan kompozit filmlerine ait SEM görüntüleri	55
Şekil 4.28. 5:5 monomermol oranındaki çözeltide hazırlanan kopolimer ve kompozit filmlerine ait dijital fotoğraflar	57
Şekil 4.29. 8:2 ve 6:4 monomermol oranındaki çözeltide hazırlanan kompozit filmlerine ait dijital fotoğraflar	57
Şekil 4.30. 4:6 ve 2:8 monomermol oranındaki çözeltide hazırlanan kompozit filmlerine ait dijital fotoğraflar	57
Şekil 4.31. Kaplamasız platin elektrota ait 0,1 M KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogram (tarama hızı; 100 mV/s)	59
Şekil 4.32. 8:2 ve 6:4 oranındaki çözeltilerde platin elektrot yüzeyine kaplanmış kompozit filmlerin 0,1 M KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı; 100 mV/s).....	59
Şekil 4.33. 5:5 ve 4:6 oranındaki çözeltilerde platin elektrot yüzeyine kaplanmış kompozit filmlerin 0,1 M KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı; 100 mV/s).....	60
Şekil 4.34. 2:8 oranındaki çözeltide platin elektrot yüzeyine kaplanmış kompozit filminin 0,1 M KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı; 100 mV/s).	61

KISALTMALAR DİZİNİ

KISALTMALAR

DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TGA	Termogravimetrik analiz
CV	Dönüşümlü Voltametri
FT-IR	Fourier Transformu Kızıl Ötesi Spektroskopisi
¹H-NMR	Proton-Nükleer Magnetik Rezonans
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
UV-Vis	Ultra Viyole-Görünür Bölge Spektrometresi
DMSO	Dimetil sulfoksit
DMF	Dimetil formamid
NMP	N-metil pirolidon

1. GİRİŞ

Küçük molekül ağırlıklı monomerlerin bir araya gelerek oluşturdukları tepkimelere polimerleşme tepkimesi denir ve polimerleşme tepkimesi sonucu oluşan büyük molekül ağırlıklı uzun zincirli yapılara polimer denir.

Polimerlerle metallerin üstün özellikleri bir araya getirilerek iletkenlik özelliği taşıyan polimerlerin elde edilmesi mümkün olmuştur. İletken Polimerler, elektronların polimerin zincirleri arasında ve içinde aktarılabilirdiği, elektrik uyarıcısının mükemmel bir şekilde kontrolünü sağlayan, çok iyi bir elektrik iletkenliğe, optik özelliklere sahip yapılardır. İletken polimerlerin büyük bir avantajı, kimyasal, elektriksel ve fiziksel özelliklerinin, antikorların, 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), korozyonu önlemeye yönelik (Bereket ve ark., 2009; Herrasti ve ark., 2005) kapasitör ve diot olarak, mikromakinalarda, elektrolüminisans cihazlarında, elektrik devrelerinde resistör olarak, elektromanyetik cihazlarda ve elektromanyetik girişim kalkanlarının kaplanması, yapay kas sistemlerinde (Balint ve ark., 2014; Guimard ve ark., 2007) ve buna benzer bir sürü alanda geniş bir yelpazede kullanım alanı bulunmaktadır (Pandey ve ark., 1993; Uzun ve ark., 2015; Poron ve ark., 2002).

İletken polimerler üzerindeki ilk çalışma yarı iletken bir polimer olan poliasetilenin iletkenliğinin, iyodin buharı kullanılarak artırılmasıdır. Poliasetilen oksitlendiğinde iletkenliğinin 10 milyon kat arttığı görülmüştür.

Bu olaya “doping” adı verilmiştir ve polimerlerin iletkenliği için önemli bir işlemdir, çünkü iletken polimerler sadece bu işlemle yüksek iletkenlik kazanırlar. Daha sonra poliasetilenin sentezlenmesinin zor olması ve havada kararsız olması sebebi ile daha iyi bir iletken polimer arayışı başlamıştır. O zamandan beri poliheterosiklikler, hem

dayanıklı hem de yüksek iletkenliğe sahip bir iletken polimer ailesi olarak ortaya çıkmıştır. Bu ailenin araştırılan tüm iletken polimerleri (polipirrol, polianilin ve politiofenler) temsil etmektedir.

Muhtemelen en çok çalışılan konjuge polimer polipirroldür. Polipirrolün (PPy) en önemli özellikleri ise hava ve suya, kimyasal ve fizyolojik koşullara dayanıklı olması ve iyi derecede yüksek bir iletkenliğe sahip olmasıdır. PPy, sulu ortam (asitli ortam)dahil olmak üzere geniş bir çözücü yelpazesinde oda sıcaklığında büyük miktarlarda kolay bir şekilde sentezlenebilir. Farklı gözeneklere sahip geniş bir yüzey alanı ile üretilebilir ve biyoaktif moleküllerin dahil edilmesi yoluyla biyomedikal uygulamalar için daha uygun hale getirilmesi için kolaylıkla modifiyeedilebilir.

Poliprol, polianilin ve bunların türevleri, iletken polimerler arasında en çok incelenen iletken polimerler olmuştur (Borole ve ark., 2004). Poliprol filmler genellikle daha iyi iletkenlik gösterirler ve elektropolimerizasyon yöntemi ile polianilin türevleri açısından daha kolay sentezlenirler. Anilin türevlerinin polimer filmleri yüksek sağlamlık derecesi ve düşük geçirgenlik özelliği gösterir, ancak bunların sentezi polipirrolden daha zordur. Poliprol ve polianilin türevleri iyi elektrokimyasal özelliklere sahip olsa da, bazı pratik kullanımları düşük mekanik özellik ve termal özelliklerinden dolayı sınırlıdır

İletken polimerler kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenebilir (Ivanov ve ark., 2003). İletken polimerlerin kimyasal polimerleşme yöntemi ile elde edilmesi, diğer bir deyişle kimyasal polimerizasyon, monomerlerin bir yükseltgen madde varlığında doğrudan yükseltgenmesi ile gerçekleşir. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda çeşitli yükseltgen maddeler kullanılarak iletken polimerler sentezlenmiş ve elde edilen polimerlerin karakterizasyonu yapılmıştır (Yalçınkaya., 2008a). Kimyasal olarak elde edilen polimerlerin sentezinden yaygın olarak kullanılan yükseltgen maddeamonyumpersulfattır $[(NH_4)_2S_2O_8]$.Amonyum persulfatın yüksek standart indirgeme potansiyeline sahip olması, metal içermemesi ve indirgen maddelerle etkileşmemesipolimerizasyonda avantaj sağlamaktadır.Polimerleşme ortamı, yükseltgenin derişimi, ortamın sıcaklığı ve tepkime süresi kimyasal polimerizasyon sırasında polimerizasyonu etkileyen önemli faktörlerdir(Yalçınkaya, 2003).

Kimyasal sentez yönteminin uygulanması çok fazla miktarda kopolimer ya da kompozit elde etmeye avantaj sağlamaktadır. Kimyasal sentezle elde edilen örnekleroksidede durumda ve sentezin gerçekleştirildiği çözeltideki bazı iyonlardan da

içerir, dolayısıyla yüksek iletkenliğe sahiptir. Kimyasal yöntemlerle elde edilen polimerler erimez ve işlenemez ancak presleme ile belli şekillere sokulabilme özelliklerine sahiptirler. Polimerin süzülmesi, yıkanması ve kurutulması işlemlerinin zor olması ve kirlilik oluşmasına neden olması kimyasal yöntem ile polimer eldesine dezavantaj getirmektedir (Yalçınkaya, 2003).

Elektrokimyasal polimerleşme yöntemi başlama ve sonlanma adımı olarak iki adımda gerçekleşmektedir. Bu polimerleşme tepkimelerinin başlama ve sonlanma adımları iyi kontrol edilebilen yeni bir polimerleşme yöntemi sağlaması ve sahip olduğu elektrokimyasal stokiometriyle, iletken polimerin gelişmesini sağlaması şeklinde meydana gelmektedir.

Polianilin ve polipiroliçin araştırmacılar tarafından elektrokimyasal polimerizasyonun kullanılmasında en önemli etken elektrokimyasal polimerizasyonun kinetiği ve mekanizmasıdır. Bu sebeple film oluşumunun kinetiği ve kimyasal mekanizmasının iletken bir yüzeyde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bir sürü çeşit bileşik ile çalışılması sebebi ile belirli bir şema hazırlanamamaktadır. Ayrıca tüm çalışılan bileşikler için başlama basamağının bir katyon radikalinin oluşumuna neden olduğu kanıtlanmıştır. Bu da reaktif olan radikallerin denel koşullara, potansiyel değiştirme, akım yoğunluğu, sıcaklık, elektroduncinsi ve yüzeyin yapısına bağlı olarak davranışlarında değişiklik göstermeleri gibi bir dezavantaja sebep olmaktadır. Başlama basamağı, radikal oluşumundan sonra istenilen dimerizasyon reaksiyon basamağının gerçekleşmesi ve ardından radikal iyonlarının birleşmesi ya da katyon radikali ile nötral bir monomerin birleşmesi üzerinden zincir oluşmasıdır. Bu aşamada, farklı ürünlere ya da bozuk yapıda zincir oluşumuna neden olan paralel dimerizasyon reaksiyonları da gerçekleşir. Çözeltideki inaktif iyonlar radikal iyonların stabilizasyonunda etkilidir. Değişken potansiyel uygulama (tarama) genellikle sabit potansiyel uygulamaktan daha etkindir. (Yalçınkaya, 2008).

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 performansa 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). Üretiminin zor ve maliyetli olması, polimer esaslı olanların ısıya ve kimyasal etkenlere karşı dayanımının düşük olması, ayrıca kompozit malzemelerin geri dönüşümünün olmaması kompozitlerin ev aletleri, havasana yisi, inşaat sektörü, iş makineleri gibi bir çok alandaki malzemelerin üretiminde dezavantajlara sebep olduğu görülmektedir (Yıldızhan ve ark., 2008).

Son yıllarda iletken polimer / biyopolimer kompozitlerin sentezi üzerine bir dizi çalışma yapılmıştır (Yalçınkaya 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 (Yalçınkaya ve Çakmak., 2017).

Kitosan, kitinin N-deasetilasyonu ile elde edilen β -4,4-bağlı glukozaminden oluşan doğal bir polisakarittir. Kitosanın yapısında hidroksil ve amino gruplarının varlığı, özellikle yara iyileştirme uygulamalarında benzersiz biyolojik işlevler sağlamak için ve yeni özellikler oluşturmak için daha kolay yapısal modifikasyonları kolaylaştırır. Ayrıca toksisitesi olmayan ve antimikrobiyal doğaları, onu deri doku mühendisliği de dahil olmak üzere umut verici biyomedikal uygulamalar için mükemmel ve harika bir biyopolimer yapar. Bunlara ek olarak, kitosan pozitif yüklüdür ve hücre adhezyonunu harekete geçirir (Behera ve ark. 2017). Kitosanın kitin kaynaklı toksik olmayan özellikte olması ve çok sayıda hidrofilik fonksiyonel grup içeren hidrojellerde kullanılması, sentetik boyalar gibi polar organik moleküllerin adsorbsiyonu için etkilidir. Kitosan bazlı hidrojellerin atık sudaki boyalar için bir adsorban olarak birçok avantajı olmasına

rağmen, boyaların uzaklaştırılması ve hidrojellerin kimyasal kararlılığı gibi özellikler kitosanı pratik uygulamalarda sınırlamaktadır (Zhou ve Ark. 2017).

Kitosannötral ve alkali pH'da çözünmez, fakat glutamik asit, hidroklorik asit, laktik asit ve asetik asit gibi organik ve inorganik asitlerle suda çözünebilen formlara dönüşür. Kitosan filmler, kitosan çözeltisinin belli bir süre çapraz bağlayıcı çözeltisine batırılması ile çapraz bağlanmaktadır (Demetgül 2008). Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça, filmlerin su tutma kapasitesinin ve filmlerden etkin madde salınımının azaldığı gösterilmiştir. Kullanılan kitosanın molekül ağırlığına bağlı olarak filmlerin kalınlığı, su tutma kapasitesi ve buna bağlı olarak kitosan filmlerden etkin madde salınımı değişmektedir. Düşük molekül ağırlığına sahip kitosan ile kitosan-aljinat polielektrolit filmler hazırlandığında daha ince, su buharını daha az geçiren ve su tutma kapasitesi daha yüksek filmler elde edilmiştir.

Termal kararlılık polimer malzemeler için uygulamada önemli bir parametredir. İletken polimerler kitosan'a göre daha zayıf termal özelliklere sahiptirler. Kitosanın yapıya katılmasıyla kompozit malzemelerin termal kararlılıklarının yüksek olacağı tahmin edilmektedir.

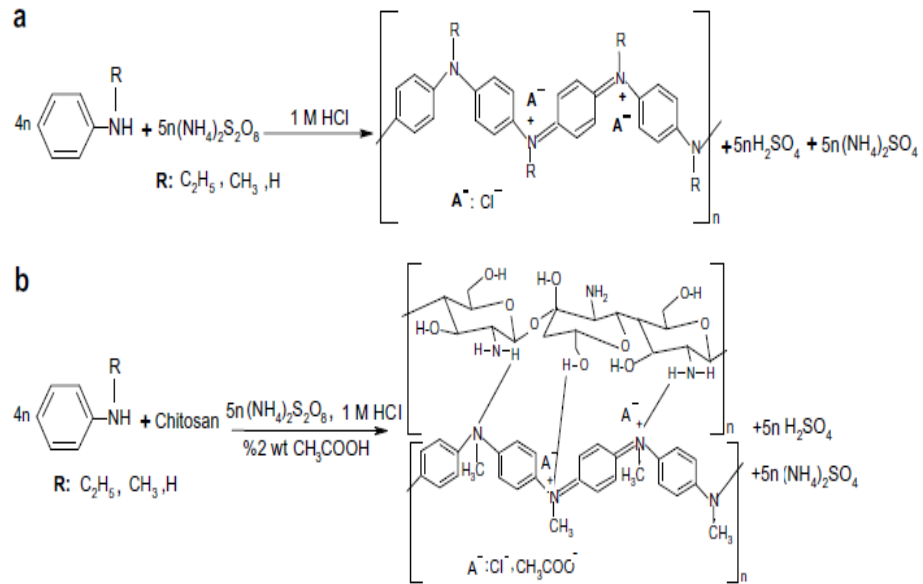
Hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak sentezlenecek kompozit örnekleri için pirol ve o-amino fenol monomerlerinin farklı oranları katılarak monomer oranlarının kompozit malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisinin incelenmesi bu çalışmanın temelini oluşturmaktadır.

Bu tezin amacı; iletken kopolimer oluşturabilecek pirol ve o-aminofenol monomerlerine kitosan gibi bir biyopolimer katılarak fiziksel ve kimyasal özellikleri geliştirilmiş iletken polimerlerin kullanıldığı uygulamalarda kullanılabilecek yeni bir iletken-biyoaktif kompozit malzeme hazırlamaktır. Bilindiği gibi iletken polimerler uygulama alanına bağlı olarak kimyasal yöntemle toz şeklinde ya da elektrokimyasal yöntemle bir metal yüzeyinde ince film olarak sentezlenebilmektedir. Bu çalışmada her iki yöntem kullanılarak iletken polimerlere alternatif uygulamaya yönelik toz şeklinde ve ince film şeklinde iletken polimer/biyopolimer kompozit malzeme hazırlanmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

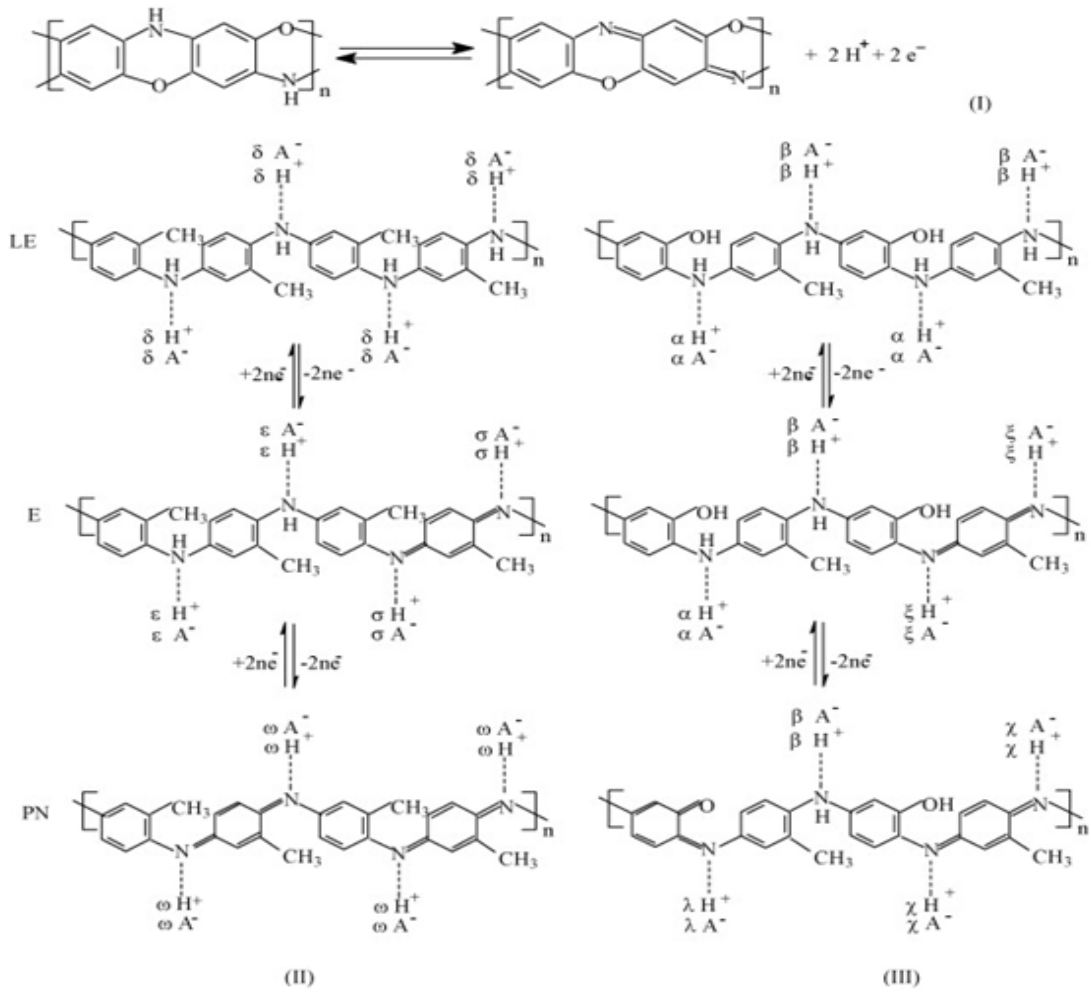
Holze (2006),İndiyum katkılı kalay oksit (ITO) kaplı cam ve altın elektrotlar üzerindeki monomerlerin asidik sulu çözeltilerinde hazırlanan, değişen derişim oranları ile anilin ve o-aminofenolün (OAP) elektroaktif kopolimerleri UV-vis ve Raman spektroskopisi ile çalışmıştır. Karakteristik UV-vis ve Raman özelliklerini tanımlamış ve elektrot potansiyeline bağımlılıklarını değerlendirmiştir. Spektroelektro kimyasal sonuçları incelediğinde, düşük OAP derişiminde polianilin bazlı kopolimerlerin oluşumunu, ancak monomer eklemesinde daha yüksek derişimde OAP ile birlikte kopolimer içine daha fazla OAP birimi bulunduğunu ortaya koymuştur. Spektroelektrokimyasal özelliklerin her iki homopolimerinkinden önemli ölçüde farklı olduğunu belirlemiştir.

Yavuz ve ark. (2009), Substitüe polianilin/kitosan kompozit örneklerini yükseltgeyici olarak amonyum persulfat kullanarak kimyasal yöntemle sentezlemişlerdir. Sentez sırasında öncelikle kitosanı % 2 ‘lik asetik asitte çözmüşlerdir. Toz halinde elde ettikleri kompozit örneklerinin karakterizasyon işlemlerini iletkenlik ölçümleri, SEM,TGA ve UV-vis, FT-IR spektroskopik tekniklerini, kullanarak gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 2.1. Polianilin homopolimer ve polianilin/kitosan kompozit örneklerinin sentez mekanizması

Yang ve ark. (2010), Poli (*o*-toluidin-ko-*o*-aminofenol) kopolimerinin elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonunu, FT-IR spektro-elektrokimyasal yöntemi kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Monomer ekleme oranının, 0,5 M H₂SO₄ sulu çözeltide elektrosentez sırasında kopolimerleşme hızını ve kopolimer özelliklerini kuvvetle etkilediğini öne sürmüşlerdir. Tarama hızının ve pH değerinin, elde edilen kopolimerin elektrokimyasal aktivitesi üzerindeki etkilerini de çalışmışlardır. *O*-toluidin / *o*-aminofenolün daha yüksek molar oranda sentezlenen kopolimer, geniş bir pH aralığında iyi elektriksel aktivite ve stabilite sergilediğini söylemişlerdir. *O*-toluidin ve *o*-aminofenolün kopolimerleşme mekanizmalarını çıkarmışlardır. İki monomerden, -NH- grupları vasıtasıyla kafa-kuyruk bağlantısı yoluyla oluşturdukları kopolimeri, poli (*o*-toluidin) ve poli (*o*-aminofenol)' den çok farklı özelliklere sahip yeni bir polimer olduğunu söylemişlerdir.



Şekil 2.2. Poli (*o*-aminofenol) (I), poli (*o*-toluidin) (II) ve kopolimerin (III) redoks tepkimeleri.

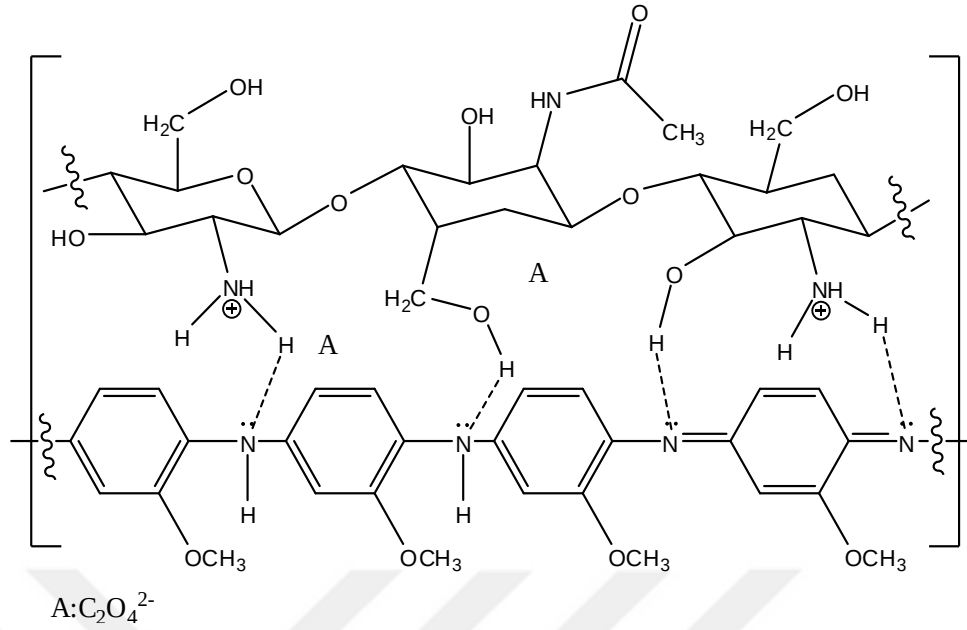
Yalçinkaya ve ark. (2010), Poli(pirrol-ko-o-anisidin-ko-o-toluidin) ter-polimer filmlerini sentezlemek için pirrol, o-anisidin ve o-toluidin monomerlerini kullanarak elektrokimyasal yöntemle yumuşak çelik elektrot üzerinde sentezlemişlerdir. Okzalik asit çözeltisiyle pirrol, o-anisidin ve o-toluidini 2:1:1 oranında kullanmışlar ve sentezledikleri ter polimeri FT-IR, UV-Vis, DSC ve SEM analizleri ile karakterize etmişlerdir. Sonuçta sentezledikleri ter polimer filminin ince bir film olduğunu ve kararlılığının yüksek olduğundan dolayı korozyona karşı elektrokatalitik uygulamalar gibi birçok uygulama alanı bulabileceğini saptamışlardır.

Karthikeyan ve ark. (2011), Polianilin/kitosan ve polipirrol/kitosan kompozitleri kimyasal yolla sentezlemişler ve sudaki florürü uzaklaştırmak için kullanmışlardır. Yaptıkları fizikokimyasal analizler sonucu florürün uzaklaştırılması işleminin endotermik olduğunu bulmuşlardır. Kompozitlerin uzaklaştırma işleminden önce ve sonra FT-IR, X-ray, SEM ve EDX analizlerini gerçekleştirerek karakterize etmişlerdir.

Yalçinkaya ve Çolak (2012), poli(anilin-ko-o-nitroanilin) kopolimerini kimyasal yöntemle HCl varlığında yükseltgeyici olarak amonyum persülfat kullanarak sentezlemişlerdir. Sentezledikleri kopolimeri Fe katalizörlüğünde 90-100°C aralığında indirgeyerek poli(anilin-ko-o-aminoanilin)'i elde etmişlerdir. Sentezledikleri kopolimerlerin karakterizasyonu için FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, DSC ve dönüşümlü voltametri yöntemlerini kullanmışlardır.

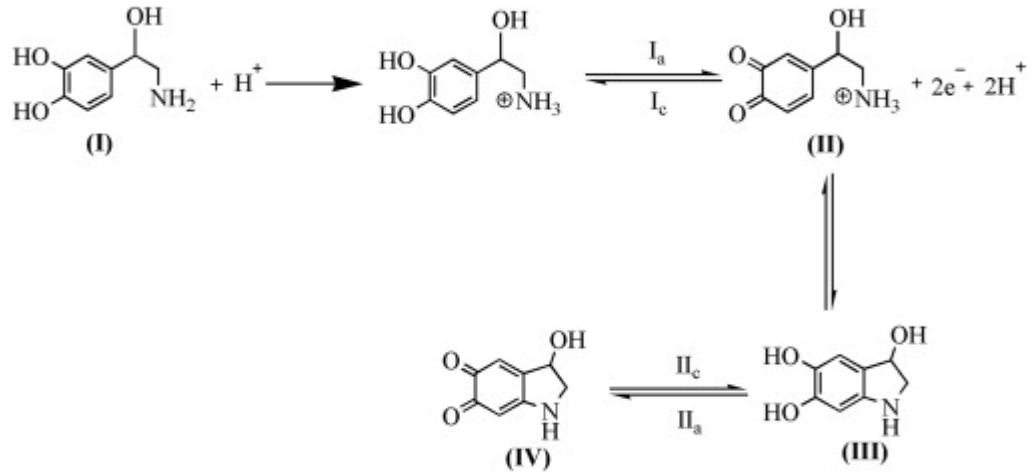
Şenel ve ark. (2012), polli(pirrol propilikasit)/Au kompozitini H₂AuCl₄ reaktifini kullanarak kimyasal yöntemle sentezlemişlerdir. Daha sonra glukoz oksidaz enzimini yüzeye immobilize ederek bir glukoz biyosensör elektrot hazırlamışlardır. pH 7.5 ortamında yaptıkları Dönüşümlü Voltametri (CV), EIS (elektrokimyasal impedans spektroskopik) çalışmaları ve amperometrik ölçümlerle, biyosensör elektrotun çalışabildiği doğrusal aralığı 1-18 mM ve gözlenebilirlik sınırını ise 0.05 mM olarak belirlemişlerdir.

Yalçinkaya (2013), platin ve yumuşak çelik elektrot yüzeyi kullanarak poli(o-anisidin)/kitosan kompozit filmini dönüşümlü voltametri tekniği ile elektrokimyasal olarak sentezlemiştir. Filmin karakterizasyonu için FT-IR, UV-Vis, dönüşümlü voltametri, SEM ve TGA yöntemlerini kullanarak kompozit filminin termal kararlılığının poli(o-anisidin)'in kararlılığından daha yüksek olduğunu saptamıştır.



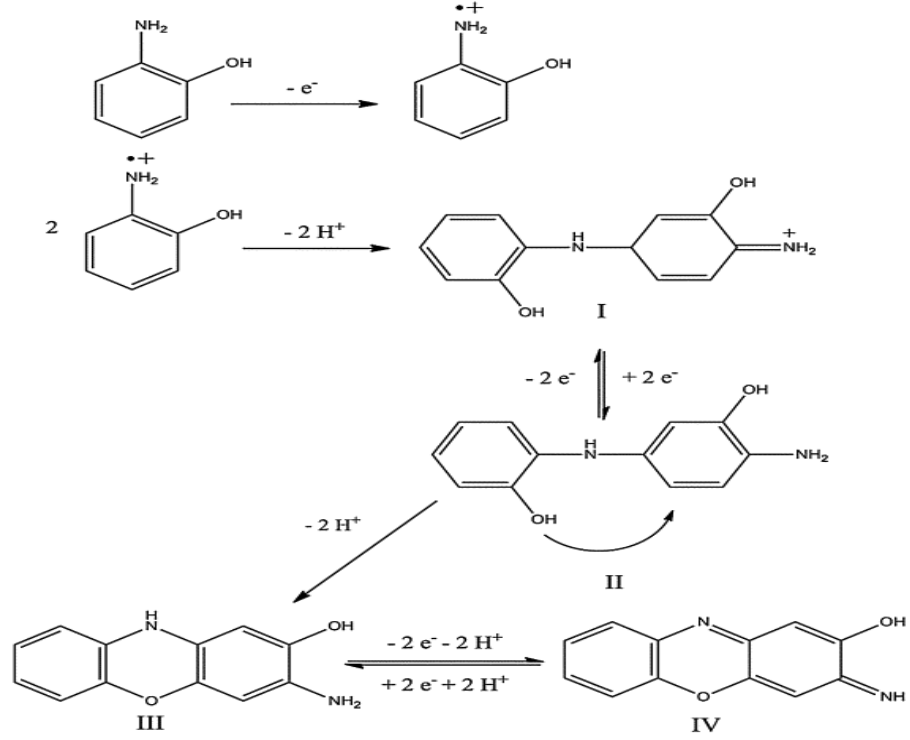
Şekil 2.3. Poli(o-anisidin)/kitosan Kompozitinin Muhtemel Yapısı

Chasta ve ark. (2014), Norepinefrin'in (NE) moleküler yapıda seçici olarak belirlenmesi için bir elektrokimyasal sensör geliştirmişlerdir. Camsı karbon elektrot yüzeyinde oluşturulan polimer filmini, NE' nin varlığında o-aminofenolün elektropolimerizasyonu ile hazırlamışlardır. Polimer filmini, atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), alan emisyon taramalı elektron mikroskopisi (FE-SEM), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve dönüşümlü voltametri (CV) ile karakterize etmişlerdir. Sensörün kare dalga voltametri tekniğini kullanarak pH 7.2 fosfat tamponunda ~198 mV potansiyelinde iyi tanımlanmış bir anodik pik gösterdiğini kanıtlamışlardır. Geliştirdikleri sensörün biyolojik uygulanabilirliğini, standart ekleme metodu kullanarak insan plazması ve idrar örneklerinde NE'nin tayininde kullanmışlardır. Önerilen sensörün benzer diğer biyolojik numunelere kıyasla NE için yüksek derecede seçicilik gösterdiğini belirtmişlerdir.



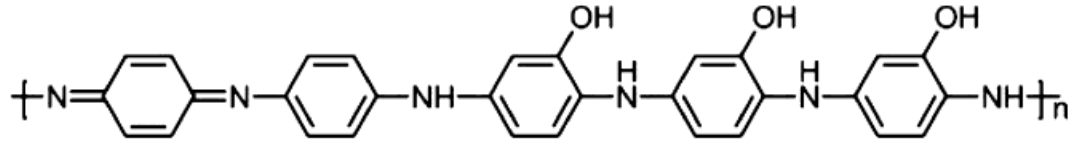
Şekil 2.4. Sensör uygulamasında NE'nin muhtemel redoks mekanizması.

Carbone ve ark. (2014), Poli (o-aminofenol) filmlerini elektrokimyasal yöntemle asidik çözeltide ($HClO_4$ 0.1M / $KClO_4$ 0,1 M, pH 1,1) dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak Pt elektrot yüzeyinde gerçekleştirmişlerdir. O-AP'ın elektrokimyasal oksidasyonunun mekanizmasını Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Elektrokimyasal Kuvars Kristal Mikrobalaansı (EQCM)) ve X-ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) teknikleri ile araştırmışlardır. Araştırmalarında 5, 8 ve 125 voltametrik döngüye kadar büyümüş polimerik tabakaların karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Deneysel bulgular doğrusal dimer miktarını tamamen azaltmanın gerekliliğini kanıtlamıştır. Aminofenoksazin ünitelerinin polimerleştirmeyi başlattığını ve daha sonra oksitlenmiş monomerlerin ilavesinin yavaş yavaş polimer zincirlerinin yayılımı için etkin bir yol haline geldiğini söylemişlerdir. 125 döngüden sonra yaklaşık 54-62 nm'lik bir kalınlık EQCM tarafından tahmin edilmiştir. XPS araştırması sonucunda, indüksiyon periyodunda lineer dimerlerin varlığını desteklediğini ve belirsiz bir şekilde sonlanmış filmin fenazin benzeri kapalı bir yapıya sahip olduğunu söylemişlerdir.



Şekil 2.5. PoAP'in oluşumunda OAP oksidasyonunun şematik gösterimi.

El-Ghaffar ve ark. (2015), Bu çalışmada, çeliğin korozyon koruması için poli-o-aminofenol içeren fosfat pigmentlerine dayanan anti-korozif hibrid epoksi / poliester ve poliester toz kaplama kompozitler oluşturmayı amaçlamışlardır. Bunun için iki aşamalı bir sentez yöntemi kullanmışlardır. İlk aşamada, amonyum peroksidisülfat kullanarak kimyasal oksidasyon işlemi vasıtasıyla, bazı fosfat pigmentleri (esas olarak Zn fosfat, Ca fosfat ve Ca-Zn fosfatlar) varlığında o-aminofenolün emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. İkinci aşamada, toz kaplama kompozitlerinin bileşimine çeşitli dozlarda fosfat pigmentleri ve diğer inorganik pigmentler ve dolgu maddeleri ile bağlayıcı olarak hibrid epoksi / poliester ve poliester dahil etmişlerdir. Hazırladıkları toz kaplama kompozitlerini soğuk haddelenmiş çelik panellere uygulamış ve fiziko-mekanik özellikler açısından incelemişler ve korozyona karşı koruma özellikleri için tuz püskürtme odasında 1000 saat süreyle değerlendirmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre toz kaplama kompozitlerinin çelik koruması için yüksek performanslı anti-korozif özellik gösterdiğini açıklamışlardır.



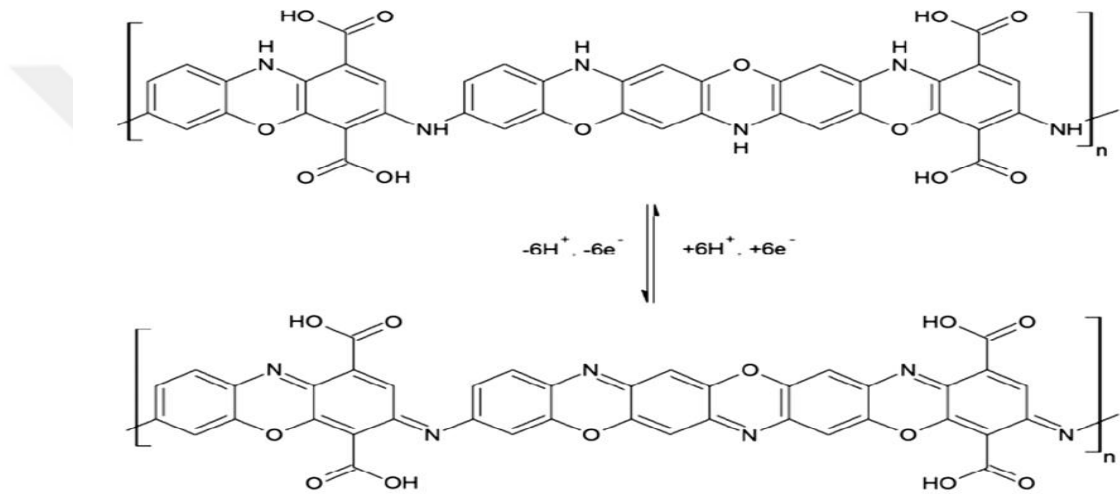
Şekil 2.6. Asidik ortamda kimyasal oksidasyon ile hazırlanan poli-o-aminofenol.

Abidi ve ark. (2016), Poli (2A-4TBP) poli (2-amino-4-ter-bütilfenol), polimerlerini hem elektrokimyasal hem de kimyasal oksidasyon yöntemlerini kullanarak sulu çözelti ortamında sentezlemişlerdir. Elde ettikleri materyallerin kimyasal yapıları ve redoks davranışları hakkında bilgi edinmek için çeşitli spektroskopik karakterizasyon teknikleri kullanmışlardır. Kimyasal polimerizasyon ürününün 16 monomer birime kadar bir oligomer karışımı olarak tarif edilebileceğini açıklamışlardır. O-Aminofenolden türetilen diğer polimerlere paralel olarak, fenoksazin halkaları da poli (2A- 4TBP) 'nin temel yapısını oluşturduğunu söylemişlerdir. Sonuç olarak kimyasal veya elektrokimyasal olarak sentezlenen malzemeler arasında önemli bir yapısal farklılık bulunmadığını ortaya koymuşlardır.

Turkaslan ve ark. (2016), Polifuran/kitosan (pfu/ch) kompozitlerin özelliklerini elektrokimyasal yöntemle potansiyel glikoz sensörleri olarak incelemişlerdir. Polifuran ve polifuran/kitosan kompozit filmlerini plazma yöntemi ile iridyum oksit elektrot üzerine kaplamışlardır. Hazırladıkları polifuran/ kitosan kompozit filmlerini FTIR spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Polifuran, kitosan ve polifuran/kitosan kompozit filmlerin SEM görüntülerini incelediklerinde Polifuran/ kitosan kompozit filmlerin yüzeylerinin polifuran'a göre daha granüler ve gözenekli yüzeyler olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca saf polifuran filminin glukoz oksidaz immobilizasyonu için stabil olmadığını bildirmişlerdir. Polifuran/kitosan kompozit filmlerin enzim sensörü olarak oldukça stabil olduğunu ve iyi immobilizasyon özellikleri gösterdiklerini tespit etmişlerdir. Glukoz oksidaz enzim elektrotlarını, fiziksel adsorbsiyon yöntemi ile polifuran ve polifuran /kitosan kompozit filmlerinin yüzeyine glukoz oksidaz varlığını karşılaştırmak amacı ile hazırlamışlardır. Hazırlanan polifuran/glukoz oksidaz enzim elektrotların glukozun tayininde kullanılabilir olduklarını amperometrik yöntem ile belirlemişlerdir. Araştırmaları sonucunda artan glukoz konsantrasyonuna bağlı olarak polifuran/kitosan film elektrotların tayin sırasında

akım değerlerinin arttığını yani elde edilen elektrotların iyi glüköz tayininde oldukça iyi sensör özelliği gösterdiklerini belirlemişlerdir.

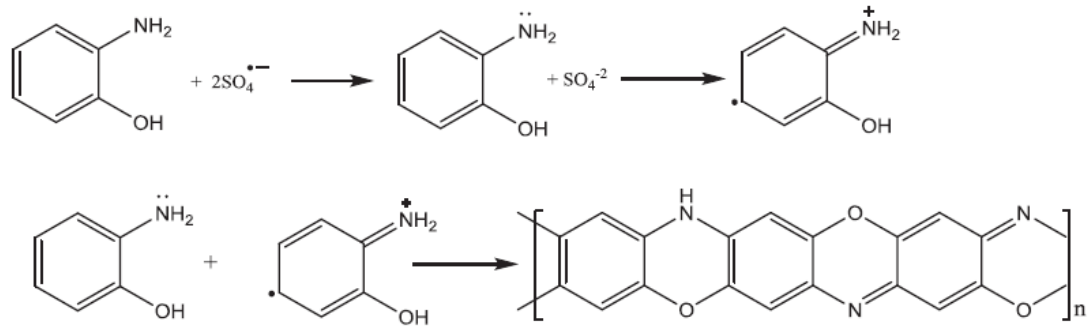
Abidi ve ark. (2017),Aminotereftalik asit (ATA) ve *o*-aminofenol (OAP) elektrokimyasal kopolimerizasyonunu asitli ortamda platin elektrotlar üzerinde gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri poli (ATA-ko-OAP)'ün, geniş bir potansiyel aralığında dönüşümlü olarak taranmasıyla depolanabileceğini ve oluşan kopolimeriniyi bir elektroaktiviteye sahip olduğunu söylemişlerdir. Kopolimerin karakterizasyonunu FTIR spektroskopisi ve XPS ile gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 2.7. Poli (ATA-ko-OAP) kopolimerinin indirgenmiş ve oksitlenmiş formları.

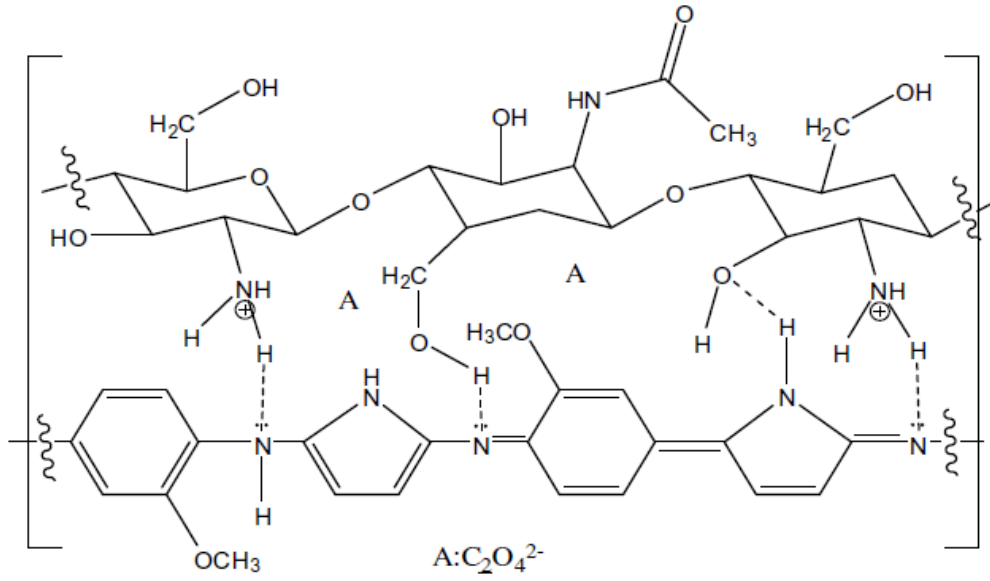
Zoromba ve ark. (2017),Poli (*o*-aminofenol) (POAP)'ü basit, hızlı, serbest tehlike çözücü, ekonomik yol ve çevre dostu yeşil bir yöntem olan mekanokimyasal katı hal polimerizasyonu (MCSSP) ile başarıyla sentezlemişlerdir. POAP, hazırlama işleminde çözücüler kullanılmaksızın geliştirilmiş harç öğütücü RM200 kullanılarak sentezlemişlerdir ve geleneksel yöntem olarak ara yüzey polimerizasyon yöntemi (IP) ile sentezlenen POAP ile karşılaştırmışlardır. İki teknik arasındaki karşılaştırma, Fourier dönüşümü kızıl ötesi spektrumları, ultraviyole görünür spektrumlar (UV-Vis), X-ışını kırınımı, termogravimetrik analiz, X-ışını spektroskopisi ile taramalı elektron mikroskopisi (SEM / EDX) ile analiz etmişlerdir. Analiz sonuçlarının, POAP sentezlemek için MCSSP ve IP yöntemi arasında iyi bir sonuç olduğunu ortaya koyduğunu söylemişlerdir. MCSSP yöntemi ile sentezlenen POAP, IP yöntemiyle

sentezlenen POAP'ın yüksek kristallliğiyle neredeyse aynı olduğunu belirtmişlerdir. İki yöntemle sentezlenen POAP çözeltisi (DMF) için enerji band aralığını (Eg) tespit etmişlerdir. Eg'nin, sırasıyla MCSSP ve IP yöntemi ile sentezlenen POAP için 1.74 eV ve 1.95 eV olduğunu bulmuşlardır. MCSSP veya IP yöntemi ile sentezlenen ince bir POAP filmi imal etmişlerdir. İnce filmin morfolojik ve optik özelliklerini SEM / EDX, AFM ve UV-Vis testi kullanarak araştırmışlardır. POAP ince filmin yarı iletken malzemeleri aralığında yer aldığını belirtmişlerdir.



Şekil 2.8. *o*-aminofenol polimerizasyon mekanizması.

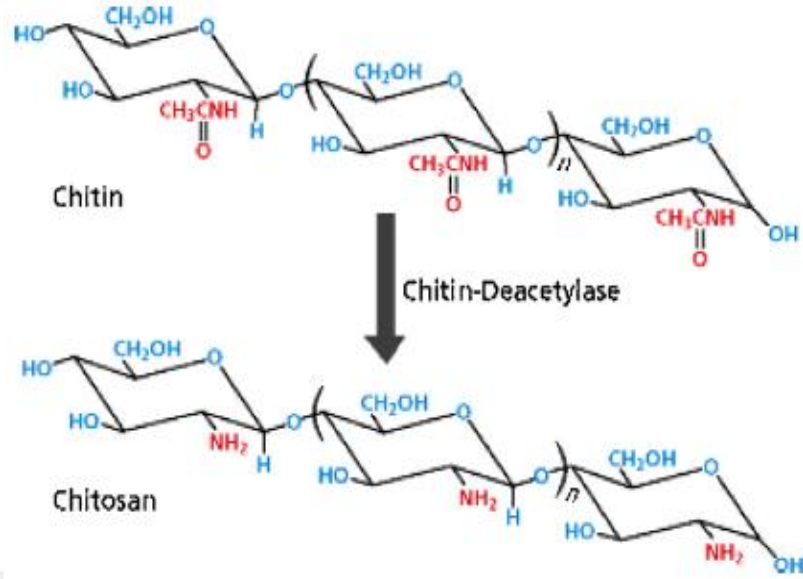
Yalcinkaya ve Çakmak. (2017), Bu çalışmada poli(pirol-ko-*o*-anisidin)/kitosan kompozit filmleri, çeşitli monomer oranı kullanarak (pirol: *o*-anisidin; 9:1, 7:3, 1:1, 3:7 ve 1:9) pirolveo-anisidin'in platin elektrot yüzeyinde film gelişimine etkisini incelemişlerdir. Kompozit filmlerin elektrokimyasal sentezini dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirmişlerdir. FT-IR, dönüşümlü voltametri, SEM ve dijital fotoğraf görüntüleri, TGA ve DSC teknikleri ile karakterize etmişlerdir. SEM sonuçlarında *o*-anisidin oranının artmasıyla birlikte kompozit parçacık boyutunun azaldığını ve filmlerin düzgün morfoloji oluşturma ihtimalinin arttığını söylemişlerdir. TGA sonuçlarında, 1:1 oranında kompozit filmin kopolimer ve 9:1, 1:9 kompozit filmlere kıyasla en yüksek bozunma sıcaklığı ve en düşük ağırlık kaybını (% 83) gösterdiğini kanıtlamışlardır. 1:1 kompozit filmin, kopolimer ve diğer kompozit filmlerden (9:1, 1:9) daha yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu söylemişlerdir. Ayrıca elektrokimyasal deneyler sonucunda 1:9 oranındaki filmin diğer oranlara göre daha iyi elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 2.9. Kompozitin muhtemel yapısı

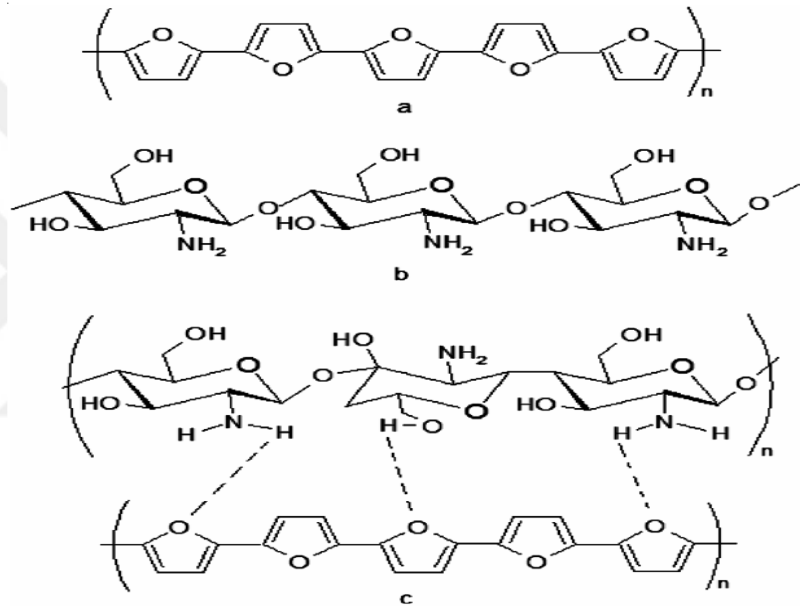
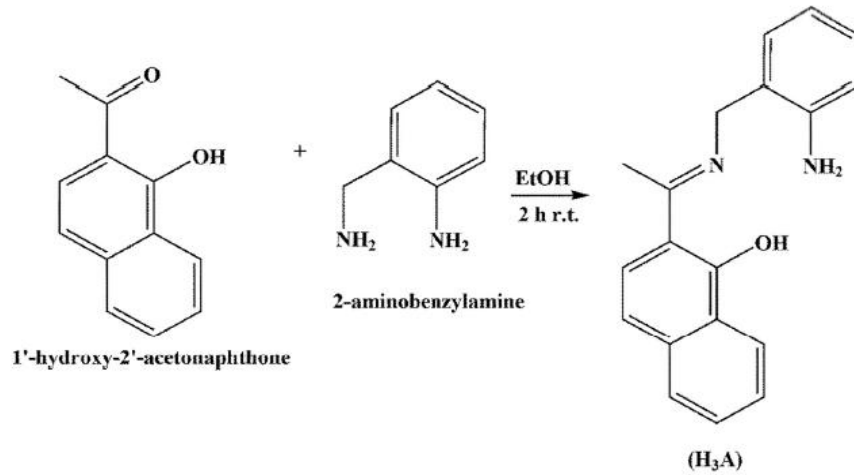
Mishra ve ark. (2017) Öncelikle kimyasal oksidatif kopolimerizasyon yöntemini kullanarak monomer mol oranı 1:1 olacak şekilde pirol ve anilin monomerlerinin kopolimerini hazırlamışlardır. Kopolimeri siyah toz halinde elde ettikten sonra kitosan biyopolimerine aşılama (grafted) işlemi gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri aş kopolimerini Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FT-IR) ve X-ray (XRD) kullanarak karakterize etmişlerdir. Bunun yanında yaptıkları termal analiz çalışmalarında pirol ve anilin kopolimerine göre ısı kararlılığı artırılmış yeni bir aş kopolimer oluşumu gözlemlemişlerdir. Son olarak aş kopolimerin iletkenliğini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlarla kopolimerin iletkenliğinin 330 K'de yaklaşık 0,4 S. cm⁻¹ olduğunu ve bu noktada iletkenliğin korunduğunu saptamışlardır.

Atay ve ark. (2017) çevre korumada fonksiyonel maddeler olarak adlandırılan kitosan ve türevleri ile çalışmışlardır. Bir akrilik reçineyi kitosan yardımıyla antibakteriyel kompozit malzemeye dönüştürmüşlerdir. Kitosanın farklı hallerini (katı hal ve kolloid hal) polimer matrislerine ayrı ayrı yerleştirip cam alt tabakaları kaplamışlardır. Elde ettikleri örnekleri FT-IR, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile karakterize etmişlerdir. Çalışma sonucunda kitosanın etkili bir antibakteriyel katkı maddesi olduğunu belirtmişler, ancak elde ettikleri kompozitinkitosandan daha iyi bir antibakteriyel özellik gösterdiği sonucuna varmışlardır.



Şekil 2.10. Kitin(a) ve Kitosanın (b) Yapısı

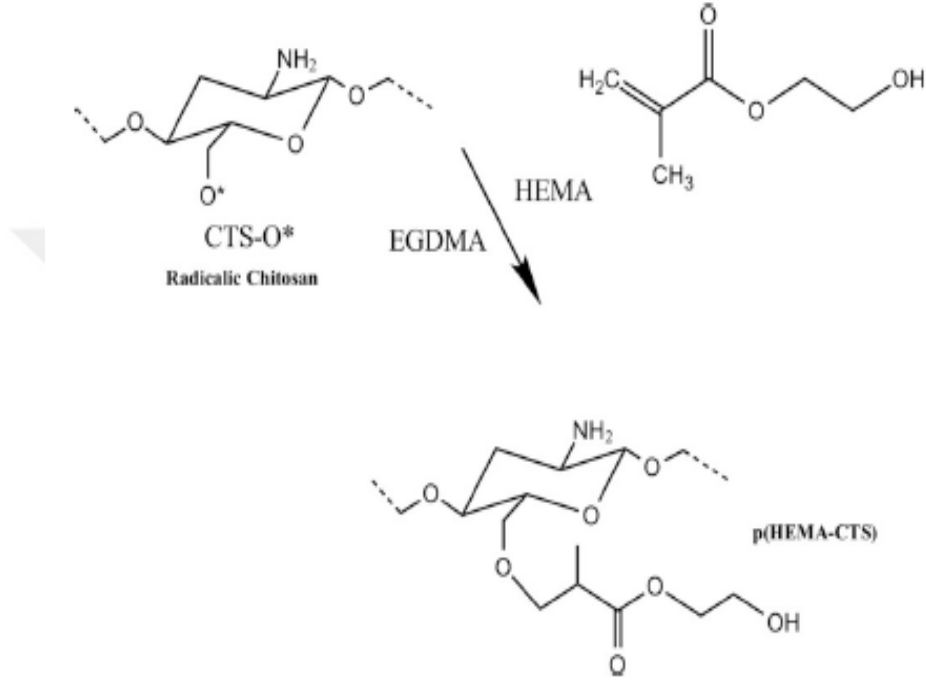
Çakmak ve ark. (2018), 2-Amino benzil amin bazlı Schiff tabanı ve Cu (II), Ni (II), Co (II) ve Fe (III) metal kompleksleri sentezlemişler ve yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle araştırmışlardır. Sentezledikleri metal komplekslerinin elektro polimerizasyonunu, grafit elektrot üzerinde elde etmişlerdir. Elektropolimerizasyon işlemini, destek elektrolit ortamı olarak 0,15 M LiClO₄ / asetonitril içinde dönüşümlü voltametri (CV) ile gerçekleştirmişlerdir. Polimer kaplı elektrotların karakterizasyonunu CV, SEM, EDX ve UV-Vis teknikleriyle yapmışlardır. Dopamin (DA), Katekol (CC), Sistein (Cys) ve Ürik Asit (UA) gibi bileşiklerin tayininde, Schiffbazı metal kompleksi ile modifiye edilmiş grafit elektrotların elektrokatalitik etkinliklerini araştırmışlardır. Bu çalışmaların sonucunda, Schiffbaz-Ni (II) modifiye grafit elektrodun katekol ve dopamin tayininde en iyi sonucu verdiğini göstermişlerdir.



Şekil 2.11. İkili birim imin bileşiğinin sentezi (H₃A).

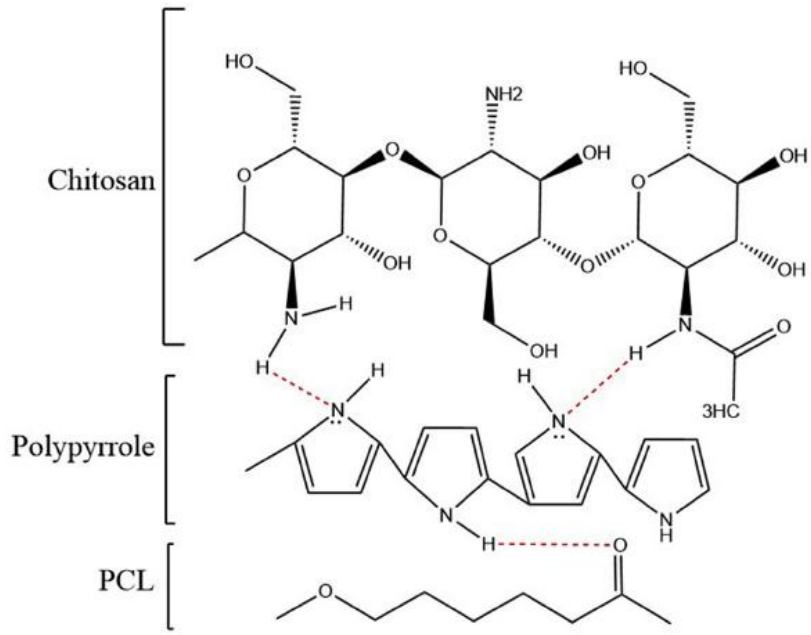
Inanan (2019), Bu çalışmada nano boyutta yapay-doğal kompozit örneğini yapay materyal olarak 2-hidroksietil metakrilat ve doğal materyal olarak kitosanı kullanarak sentezlemiştir. Daha sonra kompozit örneğine Cu(II) immobilizasyonu gerçekleştirerek metal-şelat materyali hazırlamıştır. Hazırladığı metalşelatmateryalininkarakterizasyon işlemlerini FTIR spektroskopisi,SEM (taramalı elektron mikroskopisi) ve TGA (termal gravimetrik analiz) yöntemleri kullanılarak gerçekleştirmiştir. Zaman, sıcaklık, pH, iyonik kuvvet, katalaz konsantrasyonu gibi parametrelerin immobilizasyon üzerine etkilerini ve optimum immobilizasyon koşullarını (75 dk. 0,1 mg p(HEMA-CTS)-Cu , pH:6,0 ve 25°C) belirlemiştir. Ayrıca yaptığı çalışmalarda immobilize edilmiş katalazın

başarı ile desorbe edilebileceğini ve p(HEMA-CTS)/Cu nano yapılarının katalaz immobilizasyonunda tekrar kullanılabileceğini tespit etmiştir. İmmobilize edilmiş katalaz aktivitesi için optimum pH' ı değiştirmezken optimum sıcaklığı 37 santigrat dereceden 25 santigrat dereceye değiştirerek katalazın kinetik parametrelerinin immobilizasyon ile değiştiğini saptamıştır. Sonuç olarak immobilize edilmiş katalazın fonksiyonel ve depolama stabilitelerini incelemiştir.



Şekil 2.12. P(HEMA)/Kitosan Doğal Polimerinin yapısı

Talebi ve ark. (2019); poli(kaprolaktan)/kitosan/polipirol (PCL/kitosan/polipirol) iletken kompozitini sentezlemişlerdir. Sentez çözeltisine artan oranda pirol eklediklerinde kompozitin yüzey yapısının değiştiğini ve yüksek pirol derişiminde porozitenin arttığını belirlemişlerdir. Bunun yanında pirol derişimi arttıkça elde ettikleri kompozit örneklerinin iletkenliğinin de arttığını bildirmişlerdir. Son olarak polipirolün E. Coli ve S. Aureus bakterilerine karşı kompozit örneğinin antibakterial özelliğini artırdığı sonucuna ulaşmışlardır.



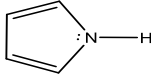
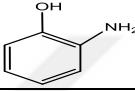
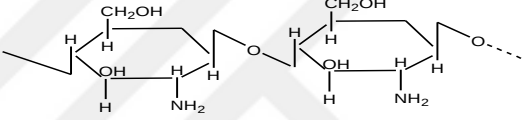
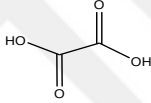
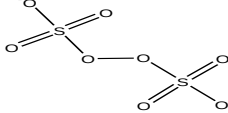
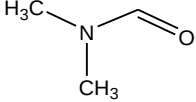
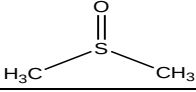
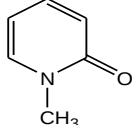
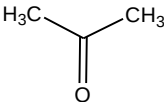
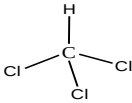
Şekil 2.13. PCL/kitosan/polipirol kompozitinin muhtemel yapısı

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal ve Malzemeler

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Yapısı	Marka
Pirol		Merck
<i>o</i> -Aminofenol		Merck
Kitosan		Merck
Okzalik asit		Merck
Hidroklorik Asit	$\text{H}-\text{Cl}$	Merck
Amonyum persülfat	NH_4^+  NH_4^+	Merck
Dimetil Formamit		Merck
Dimetil Sülfoksit		Merck
N-Metil pirolidon		Merck
Aseton		Merck
Kloroform		Merck
Asetik asit	CH_3COOH	Merck

o-Aminofenol: Monomer olarak kullanılmıştır.

Pirol: Monomer olarak kullanılmıştır.

Kitosan: Hazır olarak temin edilmiştir. Kompozit sentezinde kullanılmıştır.

Okzalik asit ($H_2C_2O_4$): Çözeltisi elektrokimyasal film sentezinde elektrolit ortam olarak kullanılmıştır.

Hidroklorik Asit (HCl): Çözeltisi kimyasal sentezde ortamın asidik olmasını sağlamak amacıyla kullanılmıştır.

Amonyum persülfat (APS): Kimyasal sentezde yükseltgeyici olarak kullanılmıştır.

DimetilFormamit(DMF): Çözünürlük testlerinde kullanılmıştır.

DimetilSülfoksit (DMSO): Çözünürlük testlerinde kullanılmıştır.

N-Metil pirolidon (NMP): Çözünürlük testlerinde kullanılmıştır.

Aseton: Çözünürlük testlerinde kullanılmıştır.

Kloroform: Çözünürlük testlerinde kullanılmıştır.

Asetik asit (CH_3COOH): Çözeltisi kimyasal sentezde kitosanın çözünmesi amacıyla kullanılmıştır.

Neşter: Kompozit örneklerini karakterizasyon işlemlerine hazır hale getirmek için platin elektrot yüzeyine kaplanan filmlerin platin yüzeyinden alınması amacı ile kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Elektrot Çeşitleri

Çalışma Elektrodu ve Karşıt Elektrot: Çalışma için platin elektrotlar hazırlanarak kullanılmıştır.

Platin Elektrotlar: 1 cm^2 yüzey alanına sahip platin elektrotlar karşı ve çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır.

Referans Elektrot: Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle yapılan sentez işlemlerinde ve elde edilen örneklerin karakterizasyon işlemlerinde kullanılan cihazlar ve marka/modelleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2.Kullanılan cihazlar.

Cihaz Adı	Marka/Model
Isıticılı Manyetik Karıştırıcı	Heidolph MR 3001
Vakum Etüvü	Cryste
Sıcaklık, İletkenlik ve pH Ölçme Cihazı	Isolab
FTIR	Shimadzu IRAffinity-1S
Elektrokimyasal Analiz Cihazı	CHI 604 E
DSC	Mettler-Toledo
SEM	Jeol 5500 / Oxford Inca – X
¹ H-NMR	Bruker300 MhzUltrashield TM NMR
Ultrasonik Banyo	Kudos / SK321OHP

3.2. Yöntem

3.2.1. Kimyasal Yöntemle Kompozit Sentezi

Kimyasal yöntemle kompozit sentezinde ilk aşamada 250 ml’lik bir balonda 0,2 g kitosan % 2’lik asetik asitte magnetik karıştırıcı yardımı ile tamamen çözünene kadar karıştırılmıştır.Monomermol oranına göre (polipirol:o-aminofenol: 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8) belli bir derişimde hazırlanan (1M HCl’ de) 25 ml Pirol çözeltisi ve 25 ml (1M HCl’ de) o- aminofenol çözeltisi 50 ml ‘lik bir behere alınıp çözünene kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Bu işlemde sonra damıtma hunisine alınan 100 ml 0,1 M(1 M HCl ‘de) amonyum persulfat (NH₄)₂S₂O₈ (APS) çözeltisi yavaş yavaş damlatılarak karıştırmaya devam edilmiştir. Karıştırma işlemine 24 saatlik karıştırma işlemisonda, oluşan polimer (ya da kompozit) çökeleği süzgeç kâğıdında süzölmüştür. Monomer kalıntılarını uzaklaştırmak için çökelek saf su ile üç defa yıkanmıştır. Daha sonra 60–70 °C ‘de etüvde kurutulmuştur. Nem kapmasını önlemek amacı ile numune P₂O₅ yanında analiz için kullanıma kadar desikatörde bekletilmiştir.

a) Poli (pirol-ko-o-aminofenol) Kopolimer Sentezi

1 M HCl çözeltisinde hazırlanan 0,05 Mpirol ve 0,05 M o-amino fenol monomer çözeltilerinden 25’ er ml alınarak 250 ml’lik bir balona aktarılmıştır. Magnetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılmıştır. Daha sonra 1M 100 ml HCl kullanılarak hazırlanan APS çözeltisibir damıtma hunisine doldurularak balondaki çözeltiye yavaş yavaş

damlatılmıştır. Kopolimer örneğinin oluşumu için bir gün boyunca magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Elde edilen kopolimer örneği bir süzgeç kağıdından geçirilerek 3-4 defa saf su ile yıkandı ve kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen ürün P_2O_5 varlığında 60–70 °C’de etüvde kurutulmuştur. Oluşan kopolimer ürün süzgeç kağıdından alınarak bir tüpe aktarılıp desikatörde muhafaza edilmiştir.

b) Poli(pirrol-ko-o-aminofenol)/kitosan 8:2 Kompozit Sentezi

50 ml % 2’lik asetik asit çözeltisi 250 ml ‘lik bir balona alınmıştır. 0,2 g kitosan eklenerek magnetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve böylece ekitosanın çözünmesi sağlanmıştır. Toplam monomer derişimi 0,1 M olacak şekilde (0,08 M polipirrol ve 0,02 M o-aminofenol) 50 ml 1M HCl içerisinde çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan monomer çözeltileri daha önce asetik asitte çözünerek hazırlanan kitosanın üzerine eklendi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. 100 ml 1M HCl ile hazırlanan APS çözeltisi temiz bir damıtma hunisine alınmış ve karışımın üzerine yavaş yavaş damlatılmıştır. Bir gün boyunca magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Son olarak elde edilen kompozit ürün 3-4 defa saf su ile yıkanarak süzölmüştür .Daha sonra 60–70 ° C ‘ye ayarlanan etüvde kurutulmuştur ve desikatörde P_2O_5 varlığında analize kadar bekletilmiştir.

c) Poli(pirrol-ko-o-aminofenol)/kitosan 6:4 Kompozit Sentezi

250 ml ‘lik temiz bir balona 50 ml %2 ‘lik asetik asit çözeltisi ve 0,2 g kitosan alınmıştır. Magnetik karıştırıcı yardımı ile kitosan iyice çözünene kadar karıştırılmıştır. Toplam monomer derişimi 0,1 M olacak şekilde (0,06 M polipirrol ve 0,04 M o-aminofenol) 50 ml 1M HCl içerisinde çözeltiler hazırlanmıştır.Daha sonra asetik asitle hazırlanan çözeltiler kitosan içeren HCl çözeltisi içeren balona aktarılmıştır. Karışma işlemi devam ederken damıtma hunisine 100 ml 1M çözönmüş amonyum persölfat (APS) eklenmiştir. Damlatma hunisindeki amonyum persölfat (APS) çözeltisi balondaki karışma damlatılmıştır. Bir gün boyunca kompozit örneğinin oluşması amacı ile karışmaya bırakılmıştır.

Elde edilen kompozit örneği P_2O_5 varlığında $60-70^{\circ}C$ 'de etüvde kurutulduktan sonra tartımı alınan bir süzgeç kağıdı ile süzölmüştür. Kuruyan ürün süzgeç kağıdından alınıp temiz bir tüpte korunmuştur.

d) Poli(piröl-ko-o-aminofenöl)/kitosan 5:5 Kompozit Sentezi

250 mL 'lık bir balonda 50 ml %2 'lik asetik asit çözeltisinde magnetik karıştırıcı yardımı ile 0,2 g kitosan çözönmüştür. Toplam monomer derişimi 0,1 M olacak şekilde (0,05 M polipirol ve 0,05 M o-aminofenöl) 50 ml 1M HCl içerisinde çözeltiler hazırlanmıştır. Balon içindeki kitosanlı asetik asit çözeltisine eklenmiştir. Bir damıtma hunisine 1M HCl ile hazırlanan 100 mL 'lik amonyum persölfat (APS) doldurularak balondaki karışıma damlatılmıştır. Kompozitörün oluşumu için bir gün boyunca magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Elde edilen kompozitörün 3-4 defa yıkayarak tartımı alınmış bir süzgeç kağıdı ile süzöldükten sonra P_2O_5 varlığında $60-70^{\circ}C$ 'de etüvde kurutulmuştur. Oluşması beklenen kompozit ürün süzgeç kağıdından alınarak temiz bir tüp içinde muhafaza edilmiştir.

e) Poli(piröl-ko-o-aminofenöl)/kitosan 4:6 Kompozit Sentezi

50 mL % 2 'lik asetik asit çözeltisi ve 0,2g kitosan 250 mL 'lık bir balona alınarak magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Kitosan tamamen çözöndükten sonra toplam monomer derişimi 0,1 M olacak şekilde (0,04 M polipirol ve 0,06 M o-aminofenöl) 50 ml 1M HCl içerisinde çözeltiler hazırlanıp içerisinde kitosanın çözönmüş olduğu asetik asitin bulunduğu balona aktarılmıştır. Bir damıtma hunisine 1M 100 HCl ile hazırlanan amonyum persölfat (APS) çözeltisi alındı ve balondaki karışıma damlatılmıştır. Elde edilen kompozit ürün bir gün boyunca karıştırılmıştır. Tartımı alınan bir süzgeç kağıdı ile süzölmütür. Ürün 3-4 defa yıkandıktan sonra P_2O_5 varlığında $60-70^{\circ}C$ 'de etüvde kurutulduktan sonra süzgeç kağıdından alınarak temiz bir tüpte korunmuştur.

f) Poli(piröl-ko-o-amino fenöl)/kitosan 2:8 Kompozit Sentezi

50 ml % 2 lik asetik asit çözeltisi 250 mL 'lik temiz bir balona alınmıştır. 0,2 g kitosan eklenerek magnetik karıştırıcı yardımı ile kitosanın iyice çözünmesi sağlanmıştır. Toplam monomer derişimi 0,1 M olacak şekilde (0,02 M polipirrol ve 0,08 M o-aminofenol) 50 mL 1M HCl içerisinde çözelti hazırlanıp balondaki asetik asit ve kitosan karışımına eklenmiştir. Bir damıtma hunisine 100 ml 1M HCl 'de hazırlanmış amonyumpersülfat (APS) alınarak balondaki kompozit malzemesi üzerine damlatıldı. Bir gün boyunca kompozit örneğinin oluşabilmesi için karıştırma işlemine devam edilmiştir. Oluşan kompozit ürün P_2O_5 varlığında 60–70 °C 'de etüvde kurutulurak tartımı alınmış bir süzgeç kağıdı ile süzölmüştür. Kompozit ürün kuruduktan sonra süzgeç kağıdından alınıp temiz bir tüpe aktarılmıştır.

3.2.2. Elektrokimyasal Yöntemle Kompozit Film Sentezi

Dönüşümlü voltametri tekniğı kullanılarak üç elektrot yönteminden yararlanılmıştır. Karşıt ve çalışma elektrotu olarak platin levha (1 cm²), referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır. Çalışmaların özellikle Pt gibi inert bir elektrot yüzeyinde yapılmasının amacı ise, sentez sırasında anodik yönde çözünmesi kolay olan bir metalde, metalin çözünmesinden dolayı meydana gelecek akım değışiminin polimerizasyondan gelecek net akım değışiminin belirlenmesinde hatalara neden olacağı ve böylece elde edilen sonuçların sadece polimer mekanizması ile ilgili olamayacağı düşüncesidir.

Sentez işlemi toplam monomer derişimi 0,1 M olacak şekilde 0,3 M okzalik asit çözeltisinde gerçekleştirildikten sonra farklı tarama hızları uygulanarak film gelişiminde, en uygun tarama hızı belirlenerek her bir kompozit film gelişimi için uygun sayıda çevrim alınmıştır.

Pirolileo-aminofenol monomerlerinin kitosan ile kompozit sentezinde farklı monomer oranları (pirol/o-aminofenol) (8:2, 6:4, 5:5, 2:8,4:6) ile çalışılmıştır ve monomer oranının film gelişimine, filmin yüzey yapısına ve termal özelliklerine etkisi incelenmiştir.

a) Poli (pirol-ko-o-aminofenol) 5:5 Kopolimer Film Sentezi

50 mL ‘lik bir behere 0,3 M 50 mL okzalik asit çözeltisi, toplam monomer derişimi 0,1 M olacak şekilde 0,05 M polipirol ve 0,05 M o-aminofenol çözeltisi hazırlanmıştır. Magnetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra 3 tam döngü alınarak voltamogramlar elde edilmiştir. Son olarak çalışma elektrodu yakılarak temizlendi ve film gelişimi için 10 tam döngü alınmıştır. Elektrot yüzeyinde elde edilen kopolimer film etüvde 50 °C‘ de kurutulmuştur.

b) Poli (pirol-ko-o-aminofenol)/kitosan 8:2 Kompozit Film Sentezi

50 mL ‘lik bir behere 0,3 M 50 mL okzalik asit çözeltisi ve 0,1 g kitosan alındı ve magnetik karıştırıcı ile tamamen çözünmüştür. Toplam monomer derişimi 0,1 M olacak şekilde 0,08 M polipirol ve 0,02 M o-aminofenol çözeltisi hazırlanmıştır. Magnetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra 3 tam döngü alınarak karakterizasyon işlemi sonucu voltamogramlar elde edilmiştir. Daha sonra çalışmaelektrodu yakılarak temizlenmiş ve film gelişimi için 10 tam döngü alınmıştır. Elde edilen kompozit film 50° C ‘ de etüvde kurutulmuştur.

c) Poli(pirol-ko-o-aminofenol)/kitosan 6:4 Kompozit Film Sentezi

50 mL ‘ lil bir behere 0,3 M 50 mL okzalik asit çözeltisi ve 0,1 g kitosan alınmış ve karıştırılmıştır. Kitosan tamamen çözündükten sonra toplam monomer derişimi 0,1 M olacak şekilde 0,06 M polipirol ve 0,04 M o-aminofenol çözeltisi hazırlanmıştır. Karıştırıldıktan sonra karakterizasyon işlemi için 3 tam döngü alınarak. voltamogramlar elde edilmiştir. Daha sonra yakma işlemi ile çalışma elektrodu temizlenerek film gelişimi için aynı çözeltide 10 tam döngü alınmıştır. Elde edilen kompozit film 50 °C‘ ye ayarlanmış etüvde kurutulmuştur.

ç) Poli(pirol-ko-o-aminofenol)/kitosan 5:5 Kompozit Film Sentezi

50 mL ‘lik bir behere 0,3 M 50 mL okzalik asit çözeltisi ve 0,1 g kitosan eklendi ve tamamen çözünmüştür. Toplam monomer derişimi 0,1 M olacak şekilde 0,05 M polipirol ve 0,05 M o-aminofenol çözeltisi hazırlanmıştır. Magnetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan

sonra karakterizasyon için 3 tam döngü alınarak voltamogramlar elde edilmiştir. Bu işlemin ardından o çalışma elektrodu temizlenmiş ve film gelişimi için 10 tam döngü alınmıştır. Oluşan kompozit film 50 °C 'de etüvde kurutulmuştur.

d) Poli(piról-ko-o-aminofenol)/kitosan 4:6 Kompozit Film Sentezi

0,3 M 50 mL okzalik asit çözeltisi 50 mL 'lik bir behere alınmıştır. 0,1 g kitosan eklenmiş ve magnetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılarak kitosanın çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra toplam monomer derişimi 0,1 M olacak şekilde kitosan içeren 50 ml'lik okzalik asitle 0,04 M polipiról ve 0,06 M o-aminofenol çözeltisi hazırlanmıştır. Film karakterizasyonu için 3 tam döngü alınarak voltamogramlar elde edilmiştir. Çalışma elektrodu (Pt) yakılarak temizlendi ve film gelişimi için 10 tam döngü alınmıştır. Oluşan kompozit film etüvde 50 °C 'de kurutulmuştur.

e) Poli(piról-ko-o-aminofenol)/kitosan 2:8 Kompozit Film Sentezi

50 mL 'lik bir behere 0,3 M 50 mL okzalik asit çözeltisi ve 0,1 g kitosan alınmıştır. Magnetik karıştırıcı yardımı ile kitosanın çözünmesi sağlanmıştır. Bu işlemin ardından toplam monomer derişimi 0,1 M olacak şekilde 0,02 M polipiról ve 0,08 M o-aminofenol çözeltisi hazırlanarak karıştırmaya devam edilmiştir. Film karakterizasyonu için 3 tam döngü alınarak voltamogramlar elde edilmiştir. Çalışma elektrodu (Pt) yakılarak temizlenerek film gelişimi için 10 tam döngü alınmıştır. Kompozit film etüvde 50 °C 'de kurutulmuştur.

3.2.3. Karakterizasyonda Yapılan Analizler

3.2.3.1. Çözünürlük Testleri:

Kompozit örnekleri için su, dimetilformamit (DMF), kloroform, N-metil pirolidon (NMP), dimetilsülfoksit (DMSO), gibi, farklı çözücüler denenerek en iyi çözücü belirlenmeye çalışılmıştır.

3.2.3.2. FTIR Analizleri

Sentezlenen kompozit örneklerinin FTIR analizleri Shimadzu IRA finity-1S model FT-IR spektrometresi ile ATR yöntemi kullanılarak 400-4000 cm^{-1} de gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.3. ^1H -NMR Analizleri

Kimyasal olarak sentezlenen kopolimer ve kompozit örneklerinin ^1H -NMR analizleri çözücü olarak DMSO-D6 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örneklerin çözünürlük işlemleri ultrasonik banyo kullanılarak yapılmıştır. Analizler Bruker Advance III HD marka model NMR cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3.2.3.4. DSC Analizleri

DSC analizleri Mettler-Toledo DSC 1 star sistem Termal Analiz cihazı kullanılarak azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Analizler için yaklaşık 5-10 mg numune alınarak 0 ve 600 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında, dakikada 10 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık artış hızı ile termal değişimler tespit edilmiştir.

3.2.3.5. SEM Analizleri

SEM analizleri Jeol Scanning Electron Microscope-5500LV cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bütün kompozit malzemelerin yapısı ve yüzey morfolojisi incelenmiştir.

3.2.3.6. Dönüşümlü Voltametri

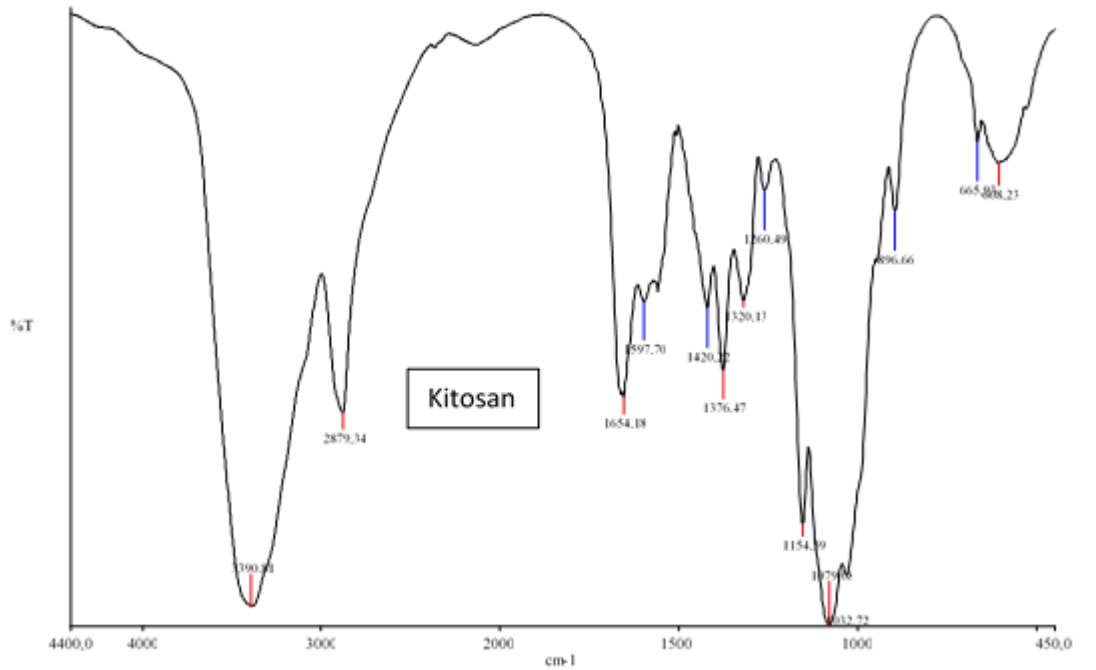
Kompozit filmlerin elektrokimyasal sentezinde ve elektrokimyasal kararlılığın belirlenmesinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Üç elektrot yöntemi uygulanmıştır. Çalışma ve karşı elektrot olarak 1 cm^2 yüzey alanına sahip platin elektrotlar, referans elektrot olarak da Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Kimyasal Sentez Analiz Sonuçları

4.1.1. FT-IR Analiz Sonuçları

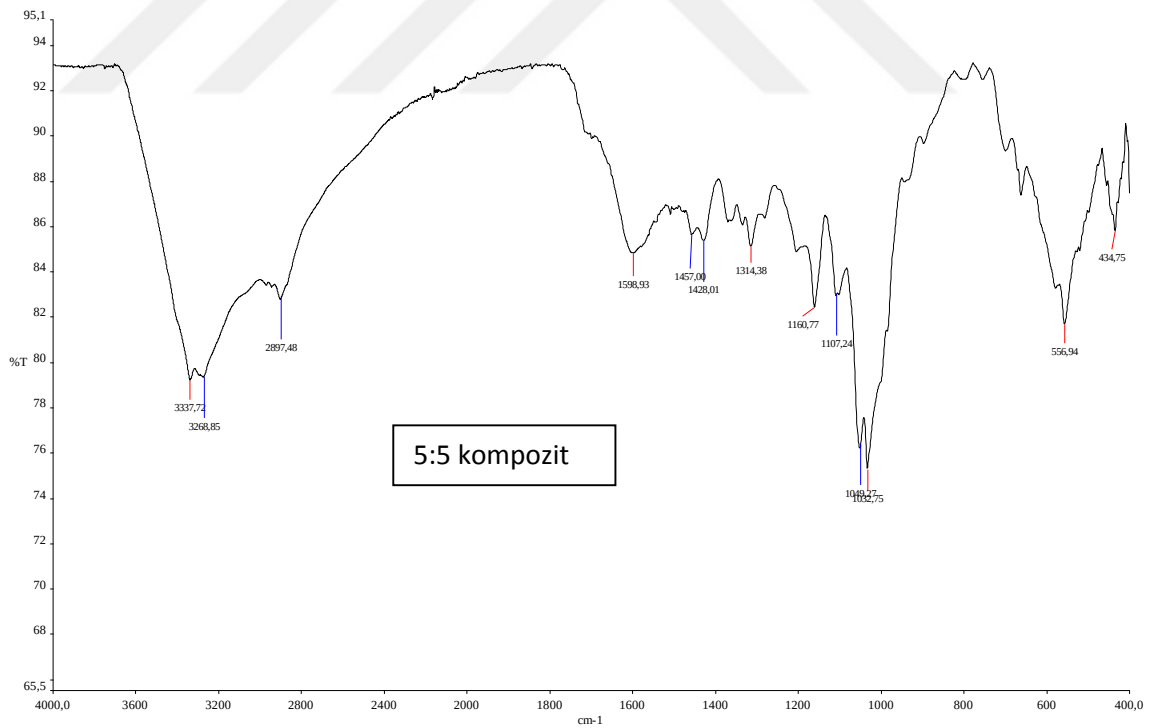
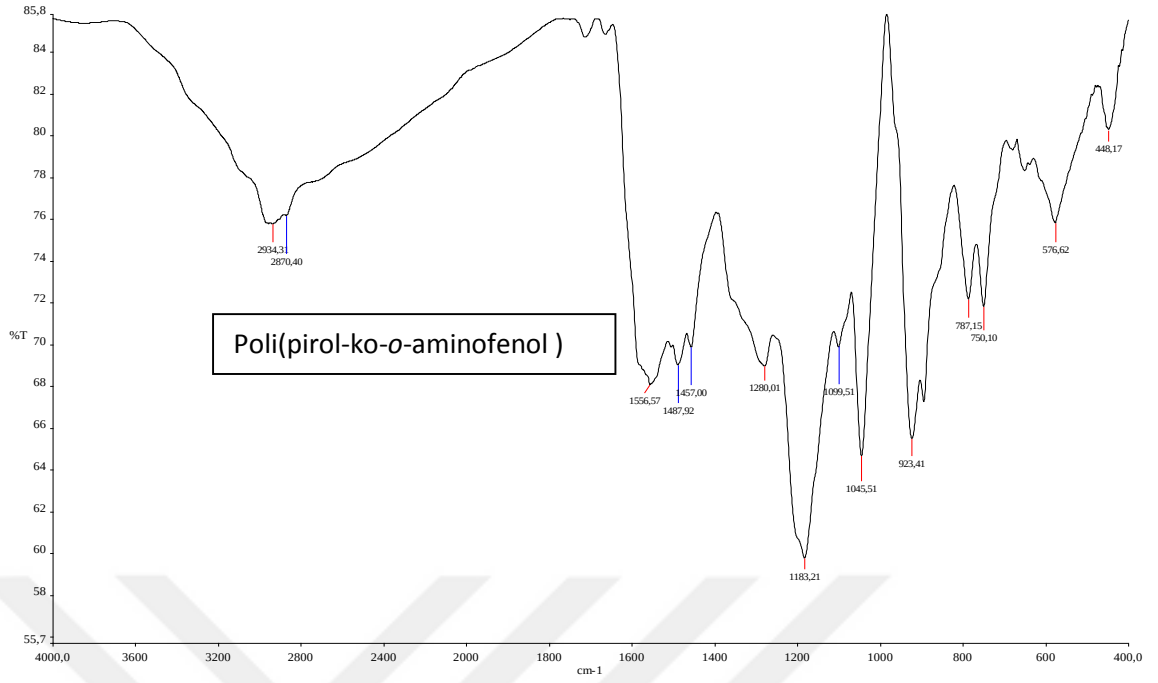
Kitosan, kimyasal olarak sentezlenen poli(pirol-ko-*o*-aminofenol) kopolimer ve 5:5 monomer mol oranında sentezlenen poli(pirol-ko-*o*-aminofenol)/kitosan kompozit, farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde (pirol: *o*-aminofenol; 8:2, 6:4, 4:6 ve 2:8) sentezlenen poli(pirol-ko-*o*-aminofenol)/kitosan kompozit örneklerine ait FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.1 Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’ te verildi.



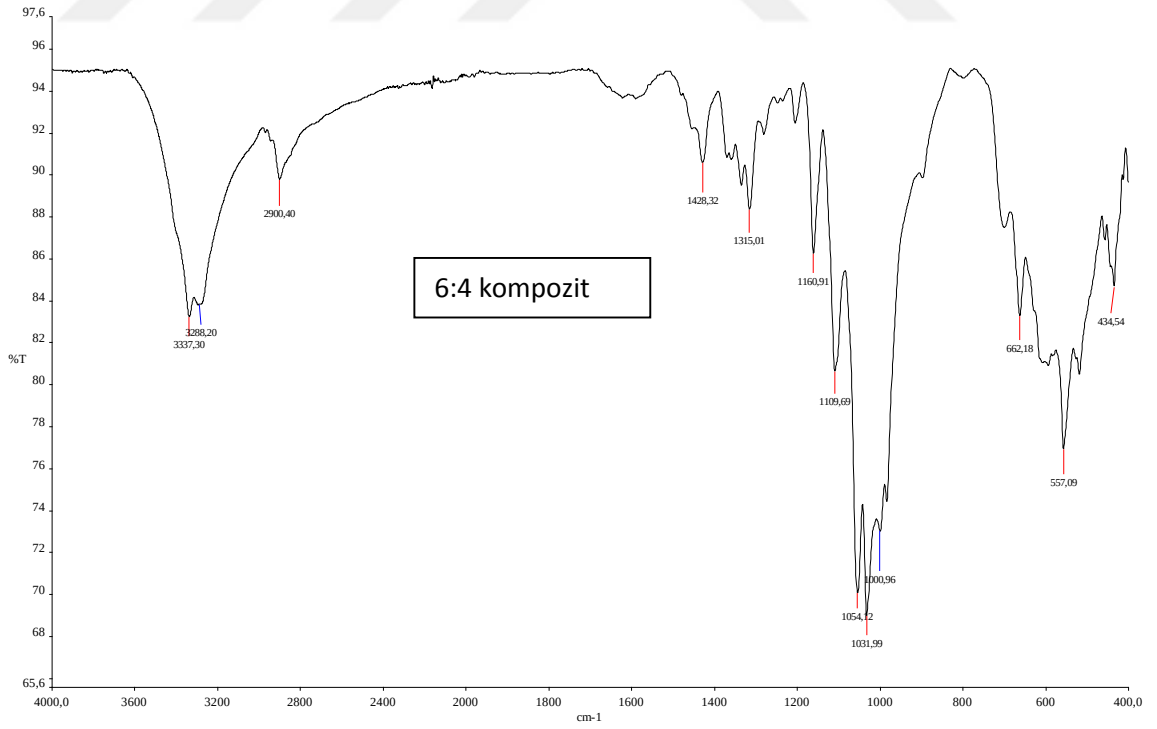
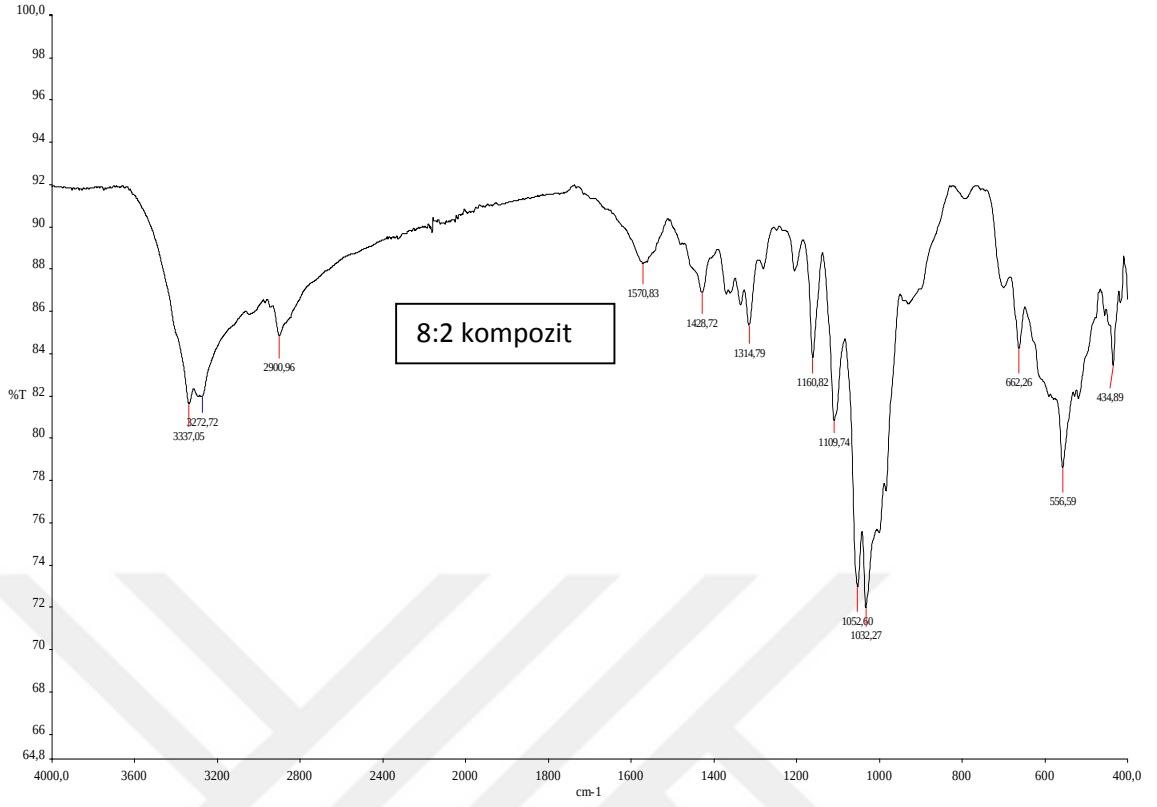
Şekil 4.1. Kitosana ait FT-IR spektrumu (Yalçinkaya 2013)

Spektrumlar incelendiğinde, kitosanın spektrumunda 3380 cm⁻¹ dolaylarında kitosanın yapısında bulunan amin gruplarına ait N-H gerilmeleri görülmektedir. Buna

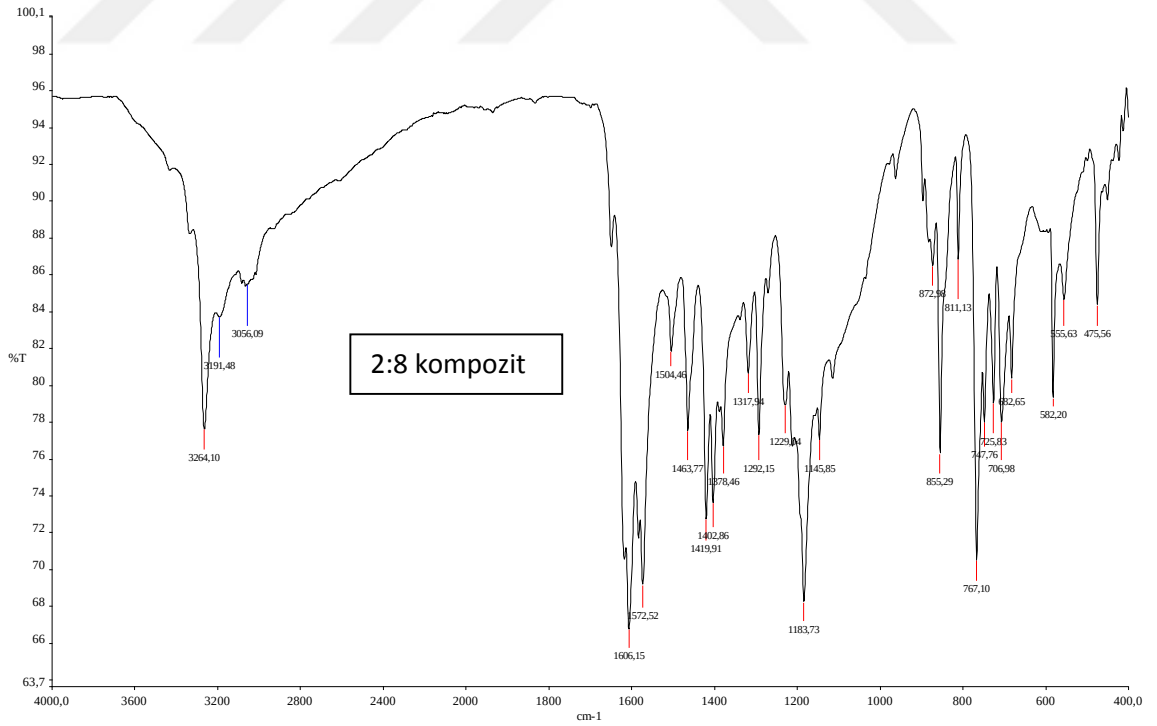
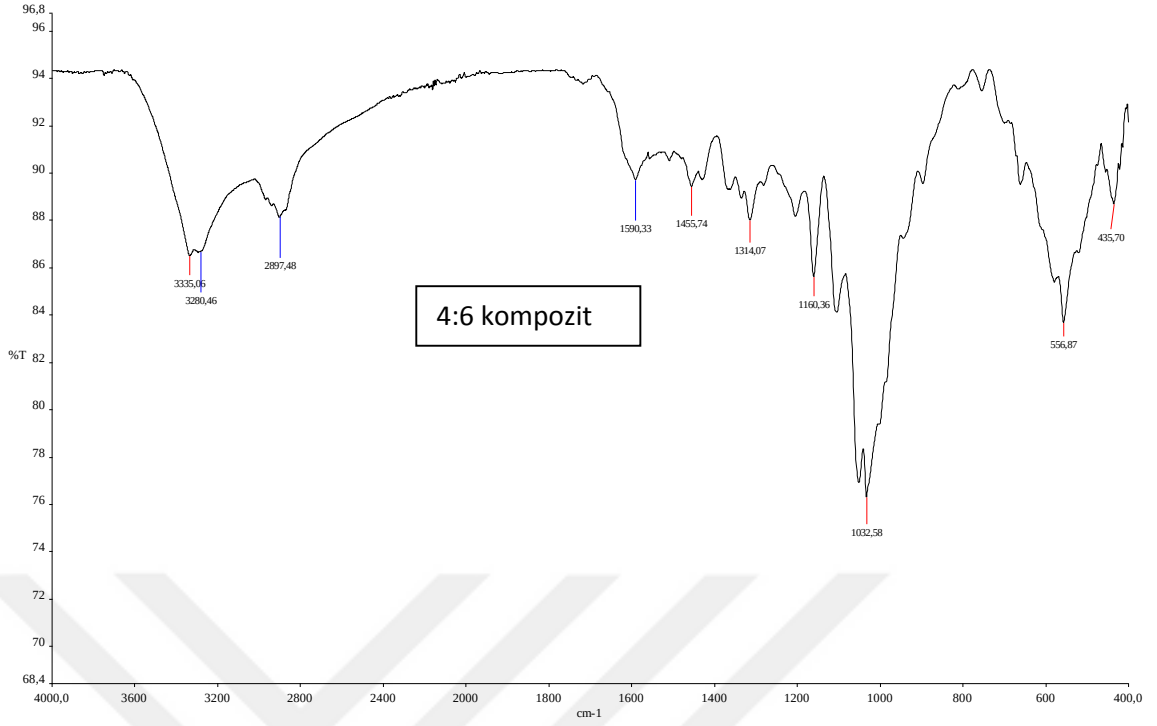
karşın kopolimerin spektrumunda 3270 cm^{-1} civarında kopolimerin yapısında bulunan N-H gerilmelerine ait bir pik gözlenmektedir. Kitosanın ve kopolimerin spektrumlarında görülen bu pikler kompozit örneklerine ait spektrumlarda net olarak iki omuz şeklinde ortaya çıkmaktadır(EsencanTürkaslanve ark., 2016). Bu piklerin kompozit örneklerinin spektrumlarında ortaya çıkması da kompozit oluşumuna dair çok önemli bir kanıt niteliğindedir. 1320 cm^{-1} dolaylarında gözlemlenen ve kitosanın yapısında bulunan amin grubunun C-N bağı titreşimlerine karşılık gelen karakteristik pikin (Mansouri ve ark., 2004) kopolimerin spektrumunda görülmemesine karşın, kompozit örneklerinin ve kitosanın spektrumlarında net bir şekilde gözlemlenmiş olması kompozitin oluştuğuna dair diğer önemli bir kanıttır. Bunun yanında, kitosan spektrumuna göre daha zayıf şiddette olsa da 1060 cm^{-1} civarında kompozit filmlerinin spektrumlarında görülen ve kitosanın yapısında bulunan C-O bağlarının titreşimlerine karşılık gelen pik, kopolimer spektrumunda gözlemlenmemektedir (Mansouri ve ark., 2004). Ayrıca Kitosanın yapısında bulunan $\beta(1-4)$ glikozit bağlarının gerilme titreşimlerine ait 1150 cm^{-1} civarında gözlemlenen karakteristik pik, kompozit örneklerinin spektrumlarında 1160 cm^{-1} dolaylarında görülmektedir (Tian ve ark., 2004). Kitosana ait bu pikinkompozit örneklerinin spektrumunda görülmesi, kitosanın kopolimer yapısına katıldığını yani kompozitin oluştuğu düşüncesini desteklemektedir. Bunun yanında kopolimerin spektrumunda görülen ve benzen halkasına ait olduğu bilinen 750 cm^{-1} ve 790 cm^{-1} civarında gözlemlenen piklerin kitosanın spektrumunda gözlenmezken kopolimer örneğinin ve kompozit örneklerinin spektrumlarında gözlemlenmesi kompozit oluşumuna dair bir başka önemli kanıt niteliği taşımaktadır. Sonuç olarak FT-IR analiz sonuçları kompozitin oluştuğunu güçlü bir şekilde kanıtlamaktadır.



Şekil 4.2. Kopolimer ve 5:5 oranındaki kompozit örneğine ait FT-IR spektrumları



Şekil 4.3. 8:2 ve 6:4 oranındaki kompozit örneklerine ait FT-IR spektrumları



Şekil 4.4. 4:6 ve 2:8 oranındaki kompozit örneklerine ait FT-IR spektrumları

4.1.2. Çözünürlük Testleri Sonuçları

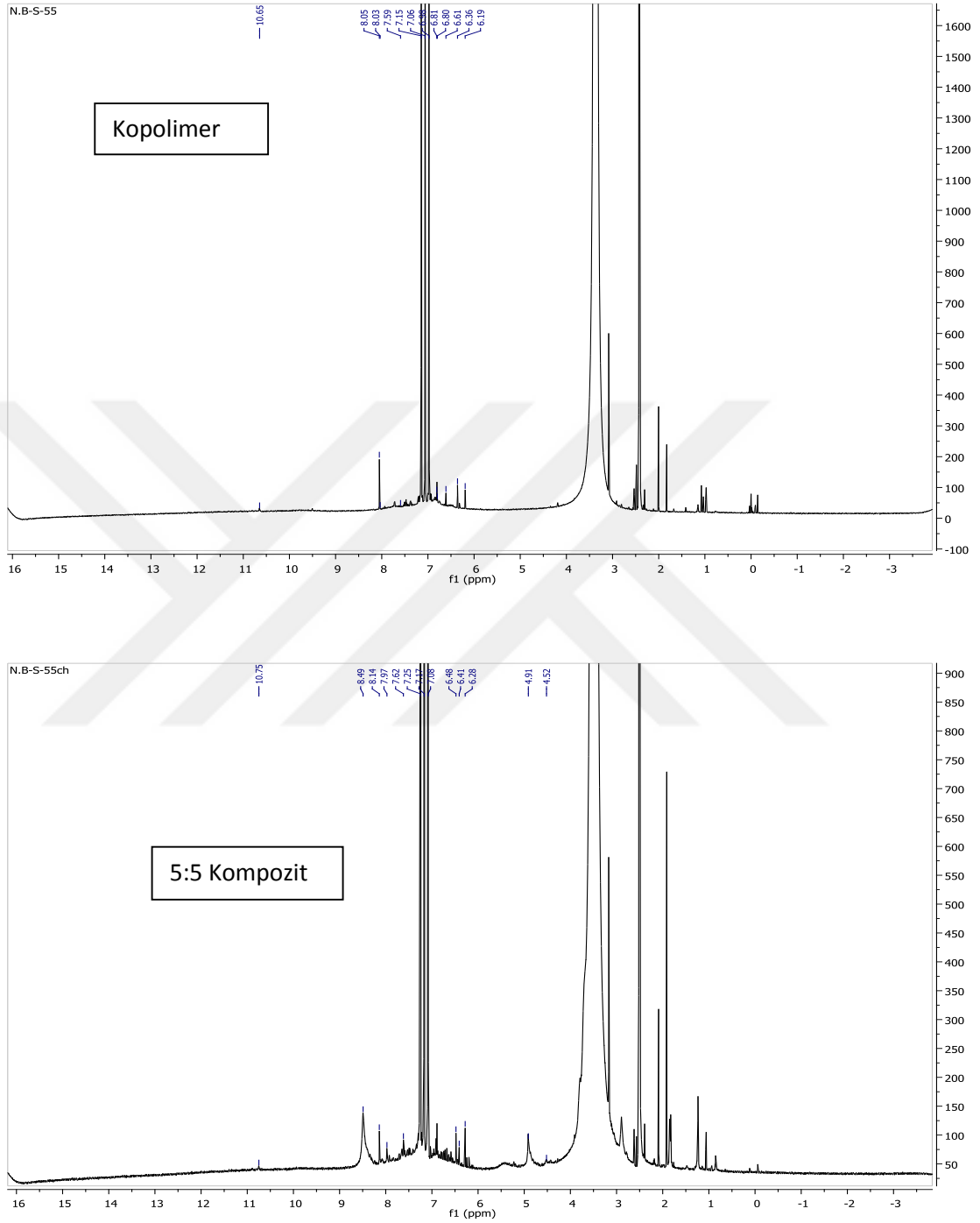
Farklı çözücülerde (DMSO, DMF, NMP, kloroform ve su) gerçekleştirilen çözünürlük testlerine ait sonuçlar çizelge 4.1’ de verilmiştir. Çözünürlük testleri sonucunda çözeltilerde oluşan renklenmeler ve farklılıklar gözlemlendi. Bunun yanında alınan örneklerin çözünen miktarları (Çözünürlük: > 0,2g/100mL → çözüldü; 0,1-0,2 g/100 mL → kısmen çözüldü; < 0,1g/100mL → az çözüldü) değerlendirildi. Çözünürlük testleri sonucunda kompozit örneklerinde pirol oranı arttıkça çözünürlüğün azaldığı görüldü. Kompozit örnekleri için en iyi çözücülerin DMSO ve DMF olduğu belirlendi.

Çizelge 4.1. Poli(pirol-ko-o-aminofenol)/kitosan Kompozit Örneklerinin Çözünürlük deney sonuçları

Örneğin rengi		Çözünürlük* ve çözelti rengi				
		DMSO	NMP	DMF	Kloroform	Su
5:5 Cp	Kahve	Çözüldü Siyah	Kısmen çözüldü Açık gri	Çözüldü Yeşil siyah	Az çözüldü Gri	Az çözüldü Mavi siyah
8:2 Cz	Siyah	Kısmen çözüldü Siyah	Az çözüldü Gri	Az çözüldü Gri	Az çözüldü Açık gri	Az çözüldü Açık gri
6:4 Cz	Siyah	Çözüldü Siyah	Kısmen çözüldü Yeşil siyah	Kısmen çözüldü Yeşil siyah	Az çözüldü Yeşil siyah	Az çözüldü Açık gri
5:5 Cz	Kahve	Çözüldü Siyah	Çözüldü Siyah	Çözüldü Siyah	Az çözüldü Sarı yeşil	Az çözüldü Açık gri
4:6 Cz	Kahve kırmızı	Çözüldü Siyah	Çözüldü Siyah	Çözüldü Siyah	Az çözüldü Sarı yeşil	Az çözüldü Açık gri
2:8 Cz	Kahve	Çözüldü Kahve siyah	Çözüldü Kahve siyah	Çözüldü kahve Siyah	Az çözüldü Sarı yeşil	Az çözüldü Gri

* **Çözünürlük:** > 0,2g/100mL → çözüldü; 0,1–0,2 g/100 mL → kısmen çözüldü; < 0,1g/100mL → az çözüldü.

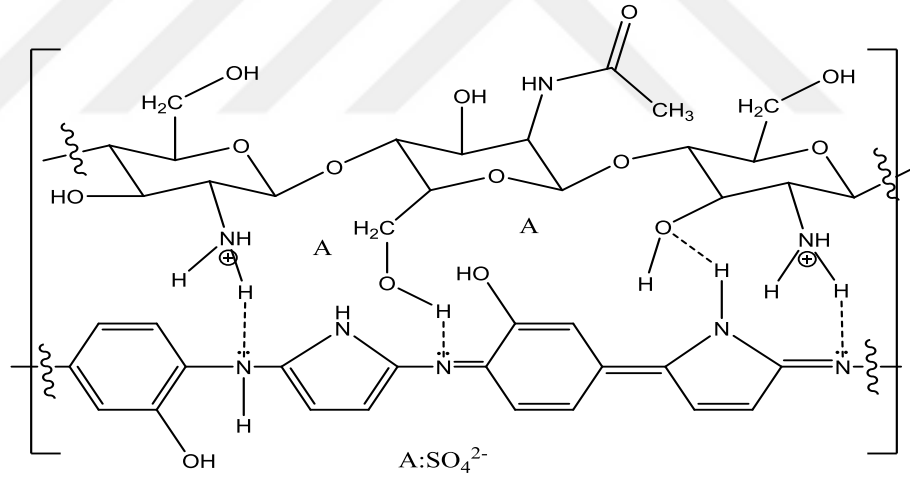
4.1.3. ^1H -NMR Analiz Sonuçları:



Şekil 4.5.Kopolimer ve 5:5 oranındaki kompozit örneğine aitDMSO- D_6 ortamında alınan ^1H -NMR spektrumları

Kopolimer ve 5:5monomer mol oranında hazırlanan kompozit örneğine ait ^1H -NMR spektrumları şekil 4.5' te verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde birbirlerinden oldukça farklı oldukları açıkça görülmektedir. Heriki spektrumda da 6-8 ppm arasında

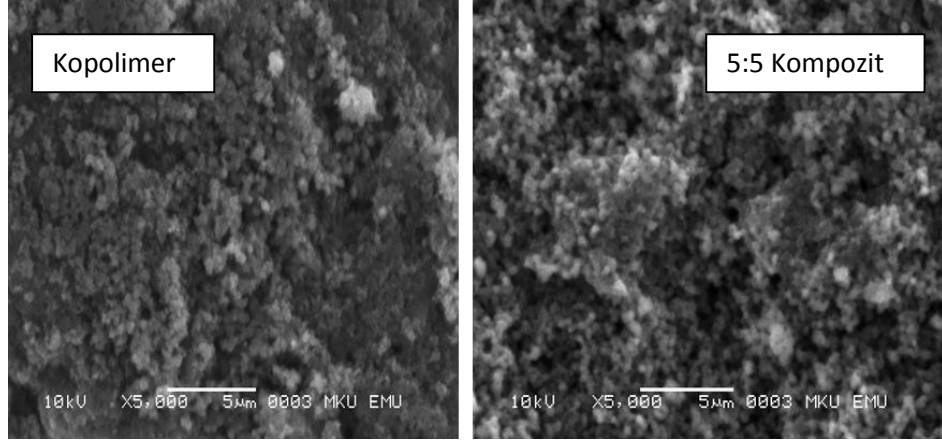
görülen çoklu pikler pirol ve aromatik halkalara aittir. Spektrumlarda farklılık olarak görülen en önemli pikler kopolimer spektrumunda olmayıp kompozitin spektrumunda görülen ve kitosanın karakteristik pikleri olduğu bilinen 2,1 ppm ($-\text{CH}_3$), 3,2 ppm (N-H) ve 4,8 ppm (N-H)' deki piklerdir. Bu pikler kitosan iskeletinde bulunan N-asetilglukozamin birimlerine bağlı protonlara aittir (Mohammad R Kasaai 2010). Bu piklerin kopolimerin spektrumunda görülmezken kompozitin spektrumunda görülmesi kompozitin oluştuğunu güçlü bir şekilde kanıtlamaktadır. Kopolimer ve kompozit spektrumlarında 6 ppm civarında gözlemlenen ve aromatik halkaya bağlı OH gruplarına ait olduğu bilinen pik kopolimer ve kompozit oluşumunun $-\text{NH}_2$ grupları üzerinden gerçekleştiğini ve $-\text{OH}$ gruplarının çoğunlukla serbest halde kaldığını gösteren önemli bir kanıt niteliğindedir (El-Ghaffar ve ark. (2015)). Kopolimerin spektrumunda olmayıp kompozitin spektrumunda 8,5 ppm de görülen pikin kompozit oluşumundan kaynaklanan molekül içi etkileşimlerden (O...H) kaynaklanmaktadır (Erdik., 2015). FT-IR ve ^1H -NMR sonuçları dikkate alındığında sentezlenen kompozit örneklerine ait muhtemel yapı şekil 4.6' da verilmiştir.



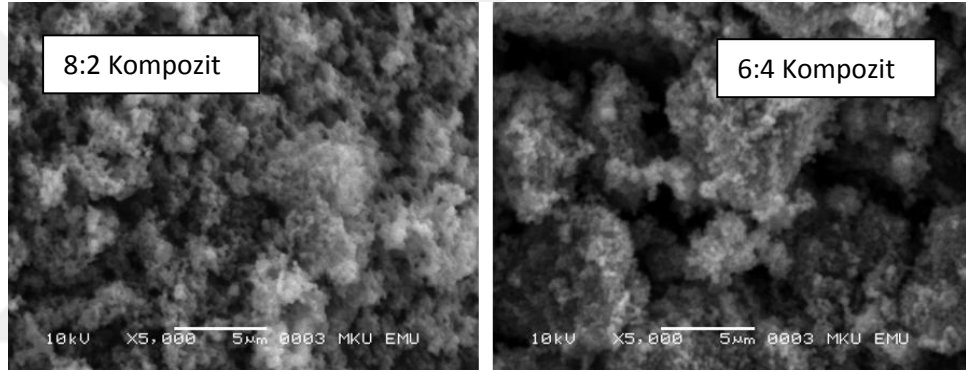
Şekil 4.6. Kimyasal olarak elde edilen kompozitörneğin muhtemel yapısı

4.1.4. Kompozit Örneklerine Ait SEM Görüntüleri:

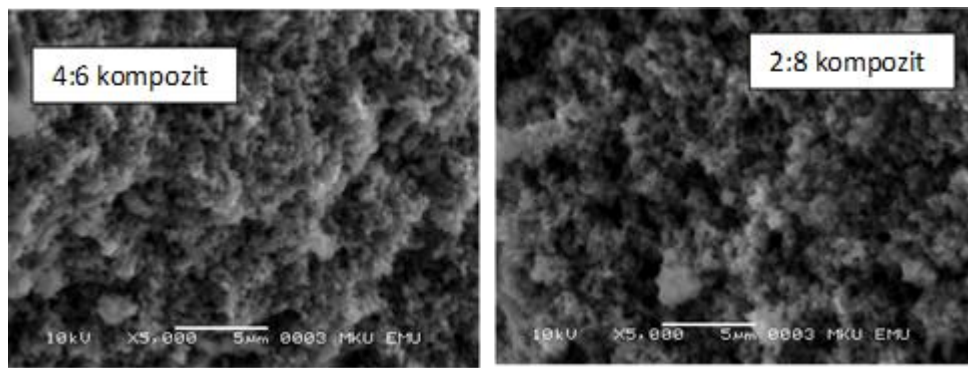
Kimyasal olarak sentezlenmiş poli(pirol-ko-o-aminofenol) kopolimer ve farklı monomer oranları içeren (pirol:o-aminofenol; 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8) çözeltilerde sentezlenen kompozit örneklerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Kopolimer ve 5:5 monomer mol oranlarındaki çözeltide hazırlanan kompozit örneğine ait SEM görüntüleri.



Şekil 4.8. 8:2 ve 6:4 monomer mol oranlarındaki çözeltiye kimyasal yöntemle hazırlanan kompozit örneklerine ait SEM görüntüleri



Şekil 4.9. 4:6 ve 2:8 monomer mol oranlarındaki çözeltiye kimyasal yöntemle hazırlanan kompozit örneklerine ait SEM görüntüleri

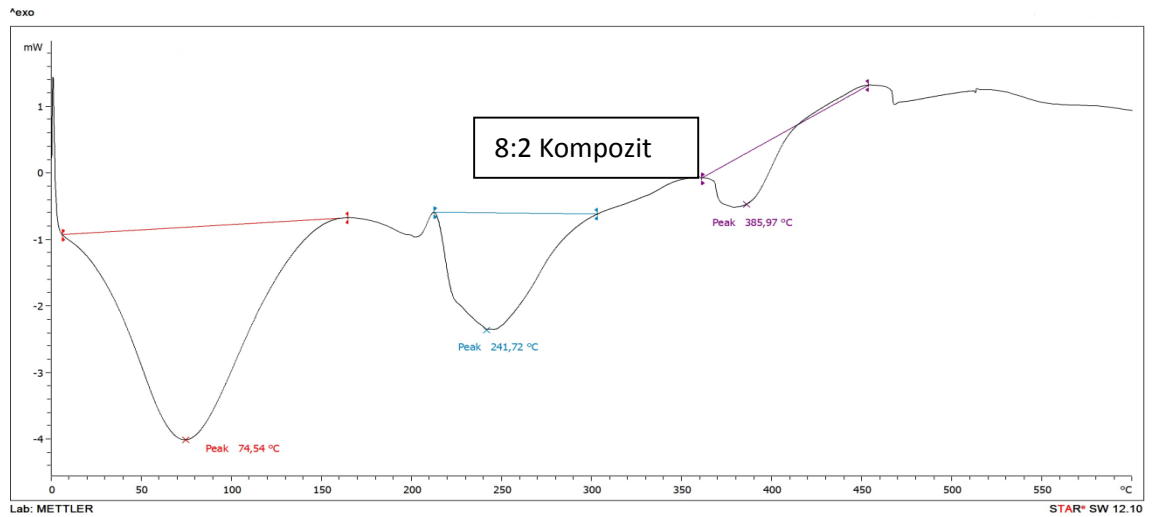
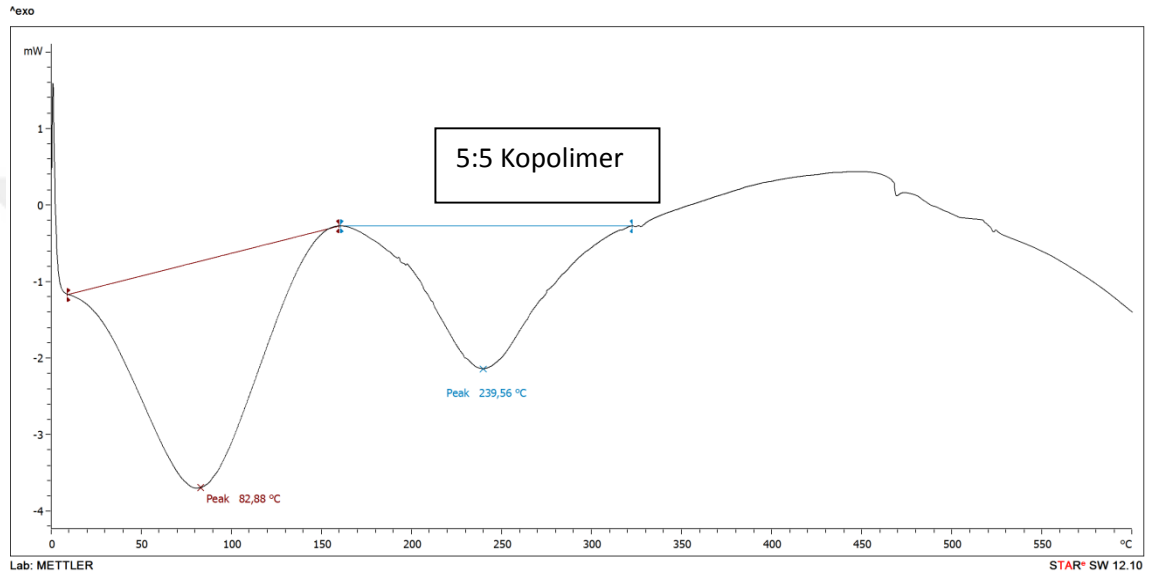
Verilen görüntüler incelendiğinde özellikle kopolimer örneğine ait SEM görüntüsünün kompozit örneklerine ait görüntülerden farklı olduğu açıkça görülmektedir.

Kompozit örneklerinin yapısı kopolimer örneklerinin yapısına göre bir araya gelmiş daha büyük yığın parçalar şeklindedir. Kopolimer yapısı düzenli küçük parçacıklar şeklinde bir yapı gösterirken, kitosanla etkileşimle birlikte yani kompozit oluşumundan sonra daha büyük parçalar şeklinde bulutumsu yapıların ortaya çıktığı görülmektedir. Bunun yanında kompozit filmlerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde ve kendi aralarında kıyaslandığında ise *o*-amino fenol oranı yüksek çözeltilerde (4:6, 2:8) hazırlanmış kompozit örneklerinin SEM görüntülerinde daha küçük gözenek yapısına sahip yapılar gözlenmiştir. Monomer oranları değiştiğinde bu yapıların istiflenme sıklıkları gözenek yapıları farklılık göstermiştir. Sonuç olarak; SEM görüntülerinden elde edilen veriler monomer oranı değiştiğinde kompozit örneklerinin yüzey yapısının değiştiğini açık bir şekilde ortaya koymaktadır.

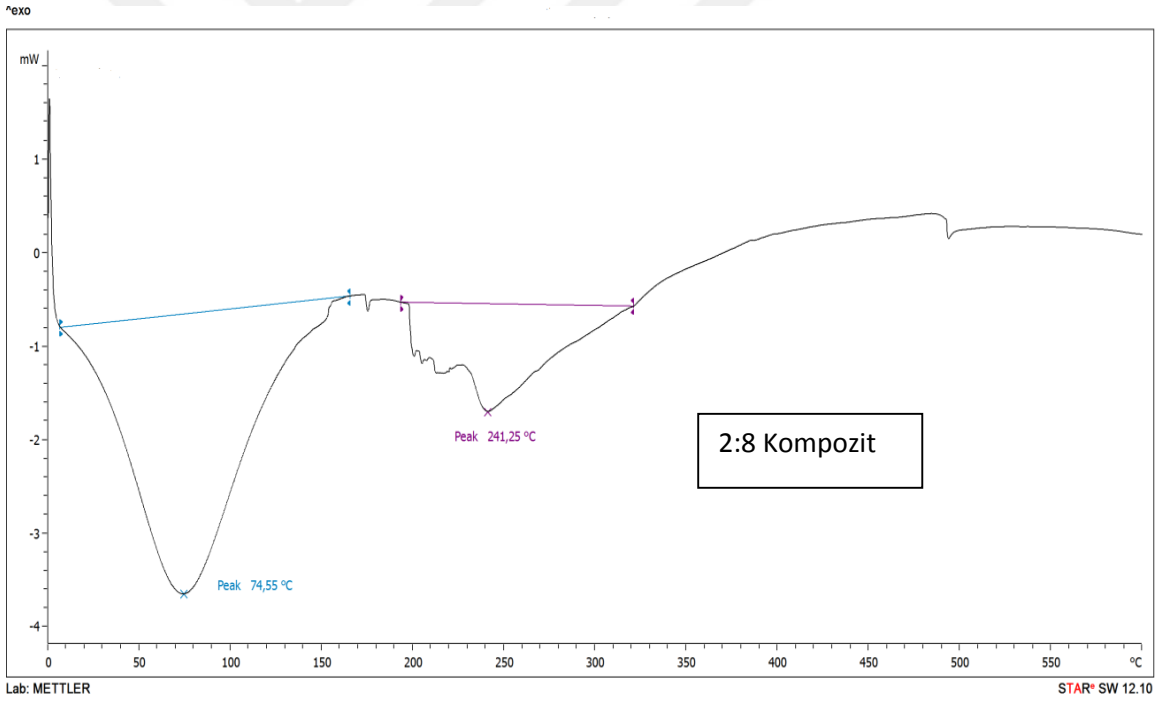
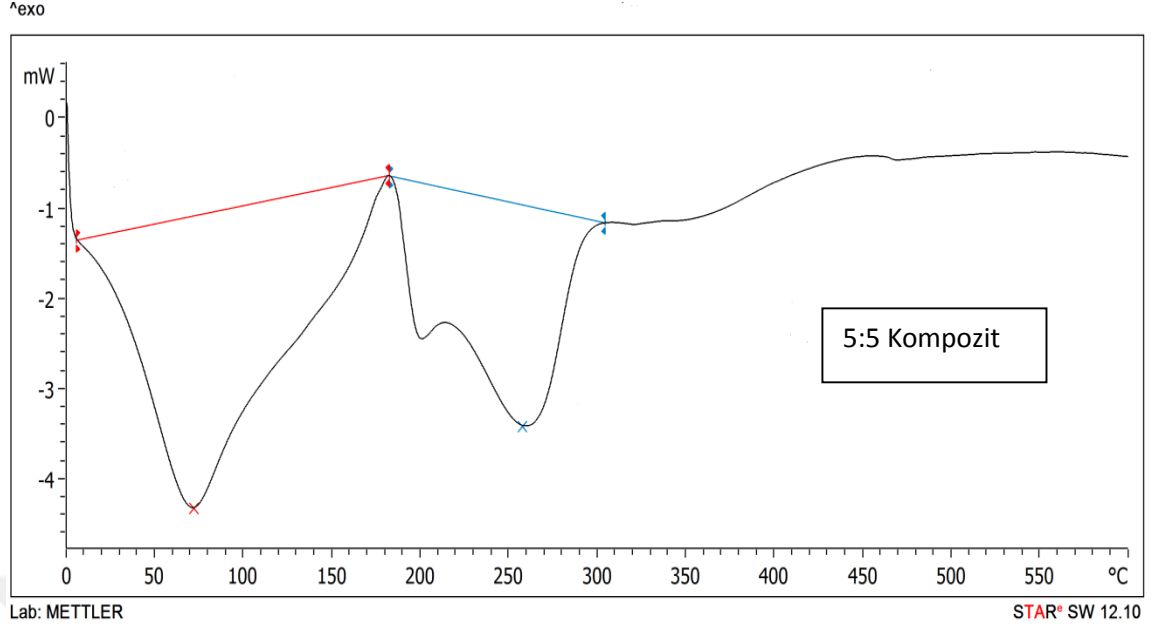
4.1.5 Kompozit Örneklerine Ait DSC Analiz sonuçları :

Farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde kimyasal olarak sentezlenen poli(piról-ko-*o*-aminofenol)/kitosan kompozit örneklerinin termal davranışları karakterizasyon amaçlı poli(piról-ko-*o*-aminofenol) kopolimerinin termal davranışları ile kıyaslanmıştır. Bunun için DSC termal analiz yöntemi kullanılmıştır. Poli(piról-ko-*o*-amino fenol) kopolimeri ile 8:2, 5:5, 2:8 monomer mol oranlarındaki çözeltilerde hazırlanan kompozit örneklerine ait DSC diyagramları Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’ de verilmiştir. Kopolimere ait diyagram ile kompozit örneklerine ait diyagramlar kıyaslandığında benzerlikler yanında farklılıklarda görülmektedir. Şekil 4.8’ de verilen kopolimere ait diyagram incelendiğinde 83 °C ve 240°C’ lerdeki tane geniş endotermik pik görülmektedir. Bu piklerden 83 °C ‘ de görülen polimer yapısında bulunan suyun yapıdan ayrılması ile ilgilidir (Jeevananda ve ark., 2004). Bu pik kompozit örneklerin diyagramlarında da yaklaşık olarak 75 °C’ de görülmektedir. Kopolimerin diyagramında 240 °C’ de görülen geniş pik ise kopolimer yapısının bozunmasından kaynaklanmaktadır. Bu pik aynı şekilde kompozit örneklerinin diyagramlarında da yaklaşık olarak 240 °C dolaylarında görülmektedir. Kopolimer ve kompozit örneklerinin diyagramlarında en önemli farklılık kopolimer örneğinin diyagramında olmadığı halde kompozit örneklerinin diyagramlarının hepsinde 193 °C dolaylarında görülen endotermik piktir. Bu pik kompozit oluşumunda kopolimer yapısına dahil olan kitosan birimlerinin bozunması ile

ilişkilidir. Bu pikin varlığı kompozit oluşumunu destekleyen önemli bir kanıttır. Kopolimer ve kompozit örneklerin diyagramları kendi aralarında karşılaştırıldığında sadece 8:2 oranındaki kompozit örneğinin diyagramında yaklaşık olarak 386 °C dolaylarında endotermik bir pik görülmektedir. Bu pikin pirol oranı en yüksek olan 8:2 oranındaki kompozit örneğinde görülmesi pirol oranı arttıkça pirol birimleri ile kitosan arasındaki etkileşimlerin arttığını ve dolayısıyla kompozitin termal kararlılığının da diğer örneklerin termal kararlılığından daha iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.10. Kopolimer ve 8 : 2 monomer mol oranlarındaki çözeltide kimyasal yöntemle hazırlanan kompozit örneğine ait DSC diyagramları

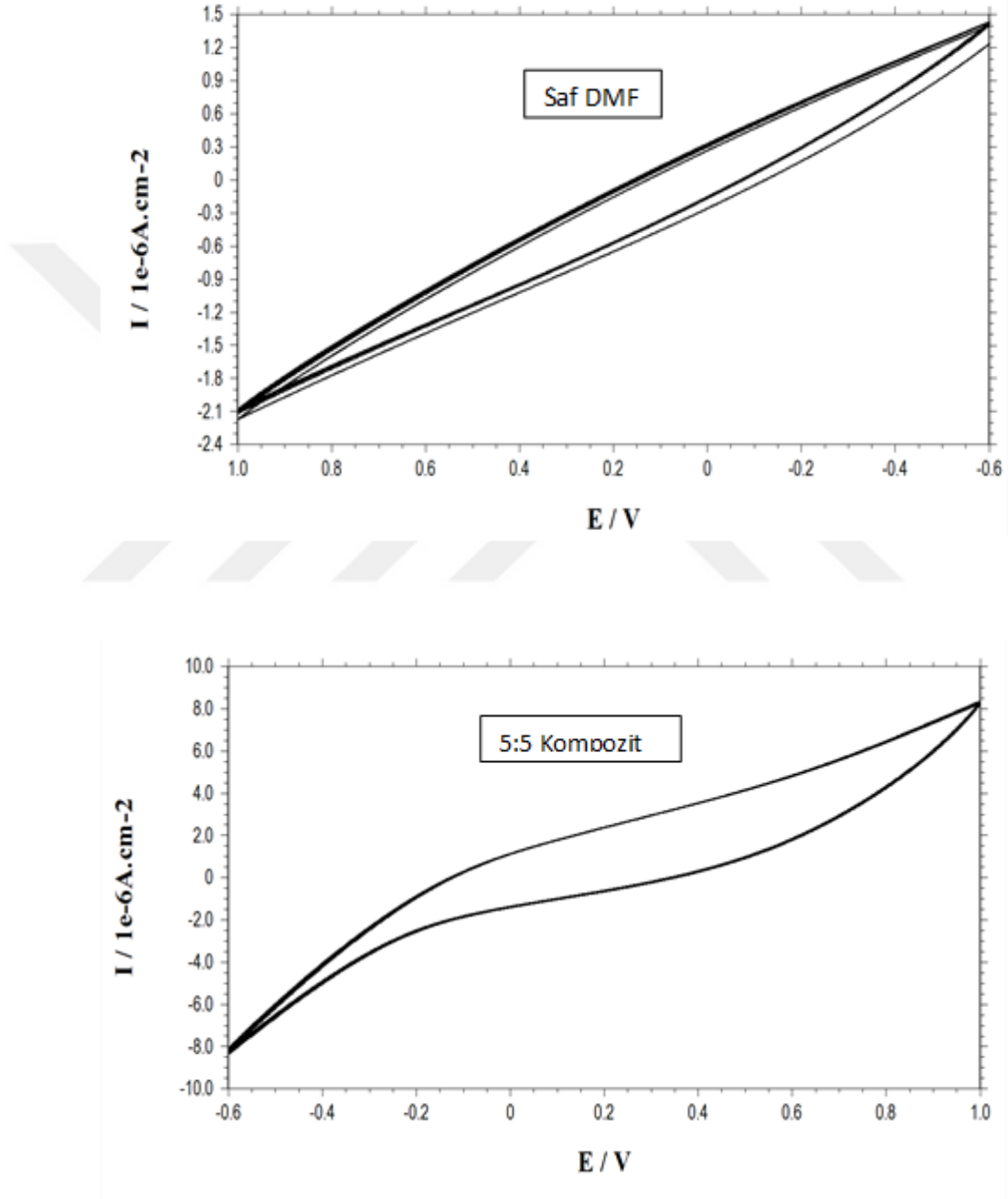


Şekil 4.11. 5:5ve 2:8 monomermol oranlarındaki çözeltide kimyasal yöntemle hazırlanan kompozit örneklerine ait DSC diyagramları

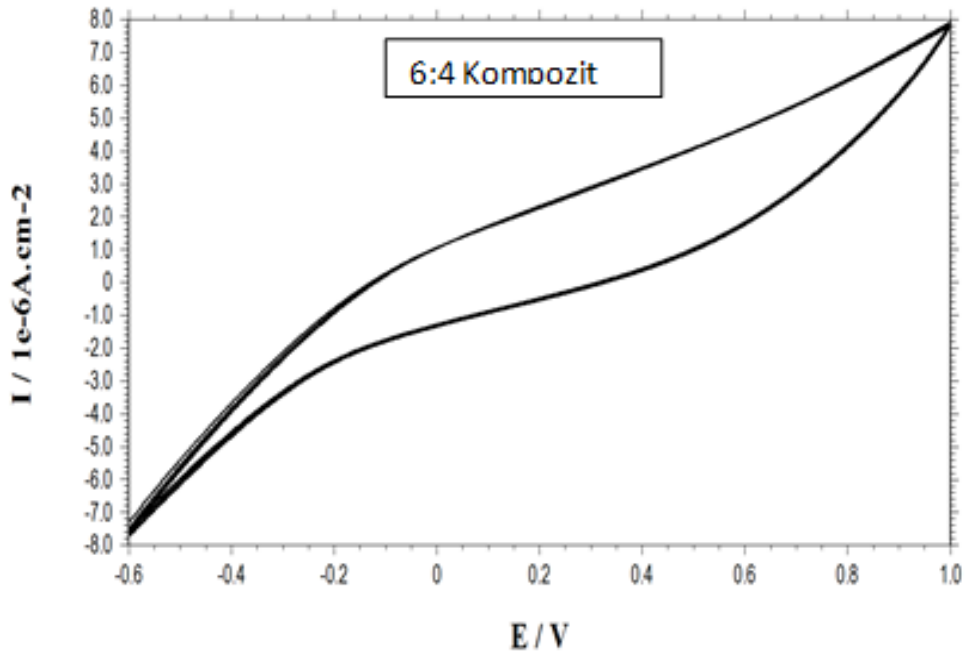
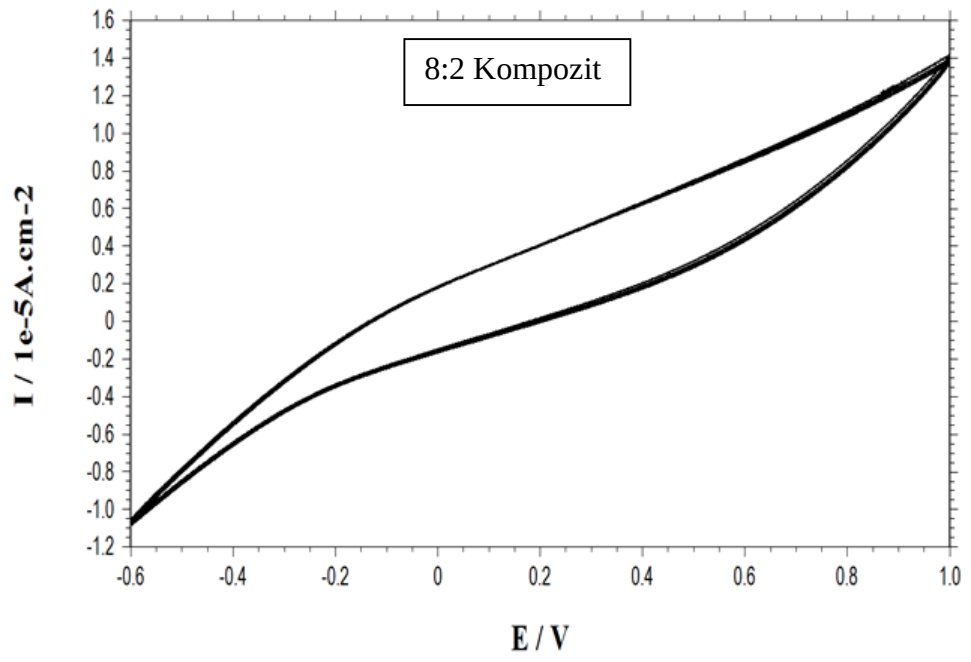
4.1.6. Kompozit Örneklerinin Elektrokimyasal Davranışları :

Kimyasal olarak hazırlanan kompozit örneklerinin elektrokimyasal davranışlarını incelemek amacı ile öncelikle iyi çözüldükleri bir çözücü olan DMF ortamında çözeltileri

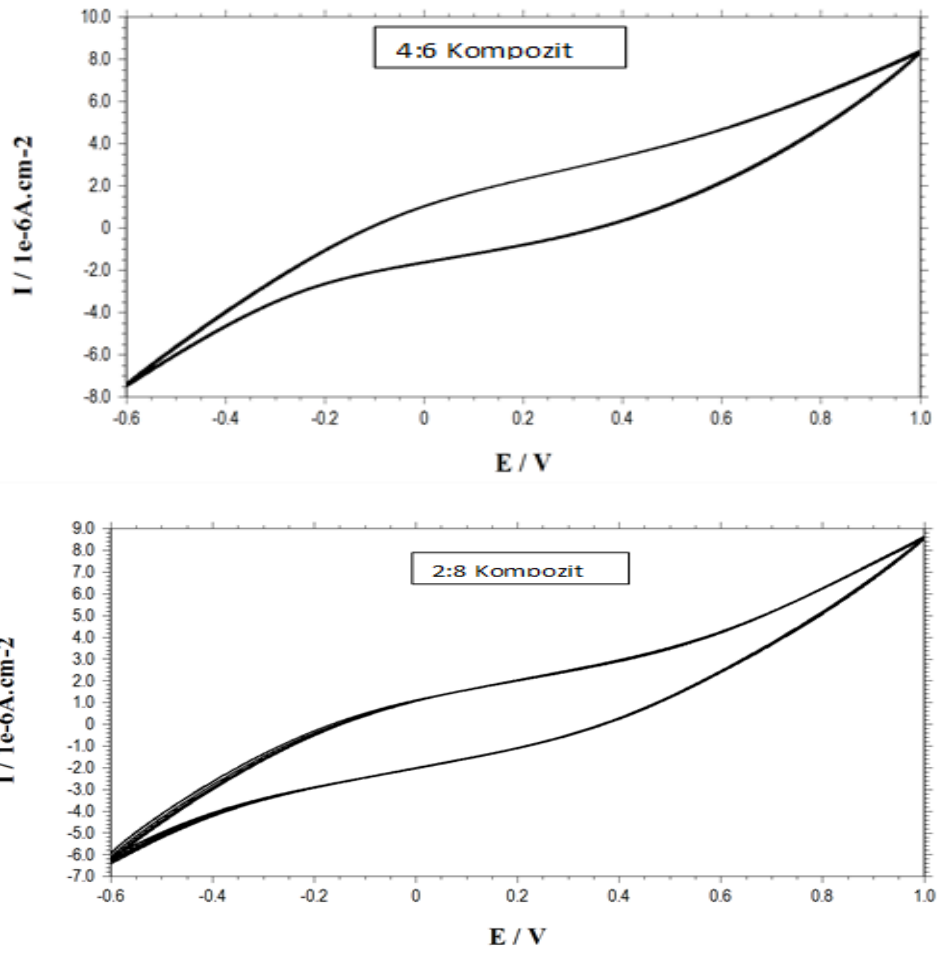
hazırlandı. Daha sonra hazırlanan çözeltilerde üç elektrot yöntemi kullanılarak dönüşümlü voltamogramları alındı. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de verildi. Kıyaslama amacı ile polimer çözünmemiş saf DMF içinde de dönüşümlü voltamogram elde edildi.



Şekil 4.12. Saf DMF’ de ve 5:5kompozit çözünmüş DMF çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. 100 mV/s tarama hızı



Şekil 4.13. 8:2 ve 6:4oranındaki kompozit örnekleri çözünmüş DMF çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. 100 mV/s tarama hızı



Şekil 4.14. 4:6 ve 2:8oranındaki kompozit örnekleri çözünmüş DMF çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. 100 mV/s tarama hızı

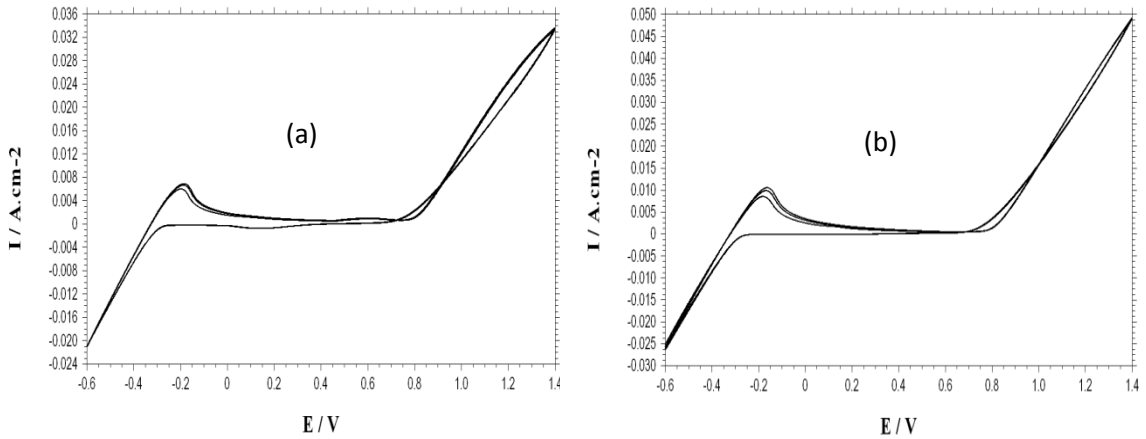
Bilindiği gibi bir iletken polimer elektro kimyasal kararlı ise çözeltisinde ard arda alınan dönüşümlü voltamogramlarda redoks davranışı sırasında (yükseltgenme-indirgenme) akım düşüşü gerçekleşmez. (Yalçınkaya ve Çolak 2012). Saf DMF’ de alınan voltamogram ile kompozit örnekleri çözünmüş DMF’ de alınan voltamogramlar kıyaslandığında Saf DMF’ de alınan voltamogramda her çevrim sonunda akım değerleri düşmektedir. Buna karşın bütün kompozit örneklerinin voltamogramlarında ise akım değerlerinin oldukça kararlı olduğu görülmektedir. Ayrıca diğer dikkate değer bir nokta ise kompozit örnekleri için alınan voltamogramlarda ileri ve geri dönüşümdeki kapasitif akım değerlerinin saf DMF’de alınan akım değerlerinden daha yüksek olmasıdır. Bu da kompozit örneklerinin iyi bir redoks davranışı gösterdiğini, redoks davranışı sırasında bozunmadıklarını ve dolayısı ile elektrokimyasal olarak oldukça kararlı olduklarını göstermektedir.

4.2. Elektrokimyasal Sentez Analiz Sonuçları

4.2.1. Kompozit Filmlerin Elektrokimyasal Sentezi

Kompozit filmlerin platin elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal sentez işlemleri dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirildi. Öncelikle karakterizasyon amaçlı 0.3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde -0,6-1,6 V potansiyel aralığında 3 tam döngü alınarak voltamogramlar elde edildi. Daha sonra yapılan denemelerde kompozit film gelişimi için uygun potansiyel aralığı 0,2-1,6 V olarak belirlendi. Film gelişimi için aynı çözeltide 25 tam döngü alındı.

Platin elektrot üzerine gerçekleştirilen iletken kompozit sentez mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için öncelikle platinin elektrot yüzeyine kompozit film sentezinde elektrolit ortamı olarak kullanılan çözeltideki elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi oldukça anlamlıdır. Bu sebepten dolayı Platin elektrodun elektrolit ortam olarak kullanılan 0,3 M okzalik asit çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.15a 'da verilmiştir. Voltamogram incelendiğinde, -0,3 V dolayında anodik yönde yüzeye adsorbe olan hidrojenin yükseltgenmesi ($H_2 \rightarrow H^+$) ile ilgili pik, geri çevrimlerde ise katodik yönde hidrojen çıkışına ($H^+ \rightarrow H_2$) ait pik görülmektedir. Ayrıca 0,8 V dolayında da hızlı bir akım artışı görülmektedir. Bu akım artışı oksijen gazı çıkışı ile ilgilidir (Tüken ve ark., 2004).



Şekil 4.15. 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

Kitosanın elektrolit ortamdaki davranışlarını belirlemek amacı ile 0,3 M okzalik asit ve 0,1 g kitosan içeren çözeltide üç tam çevrim alındı. (Şekil.4.15b) Elde edilen

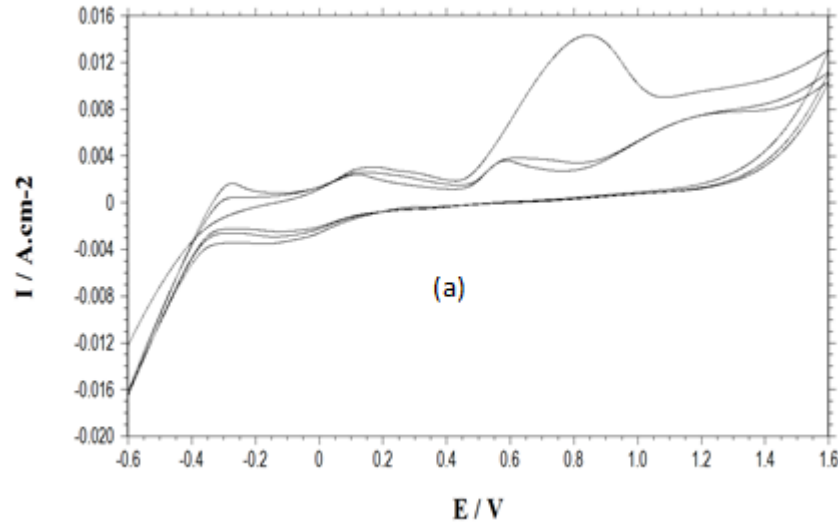
voltamogram analiz edildiğinde Pt elektrotun okzalik asit çözeltisindeki voltamogramına benzediği görülmektedir. Deney sırasında aynı şekilde elektrotların yüzeyinde şiddetli hidrojen ve oksijen gaz çıkışları gözlenmiştir. Bu durum kitosanın yeterince elektroaktif bir madde olmadığını ve dolayısıyla tek başına elektrokimyasal yoldan Pt elektrot yüzeyinde herhangi bir film oluşturamadığını açıkça göstermektedir.

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 4.16' te verilmiştir. O-Aminofenol içeren voltamogram (Şekil 4.16a) ile pirol içeren voltamogram kıyaslandığında birbirlerinden oldukça farklı olduğu görülmektedir. O-Aminofenol voltamogramında monomer oksidasyonunu 0,4 V civarında başlamışken pirol içeren voltamogramda (Şekil 4.16b) 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 çözeltide 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.

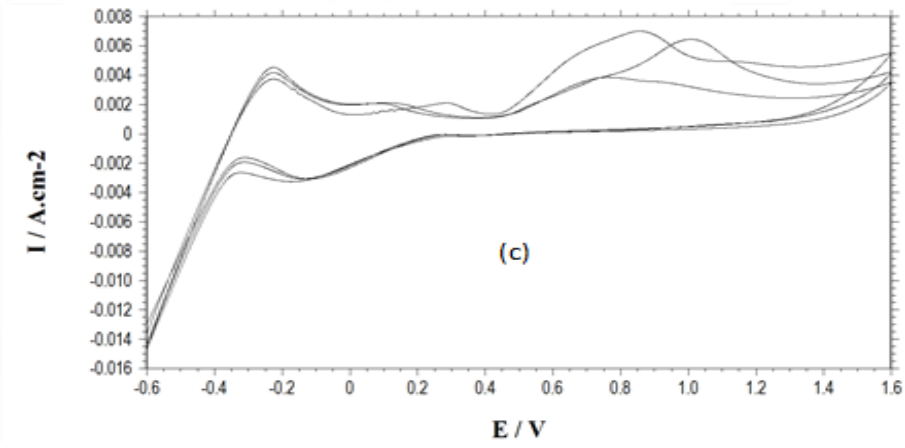
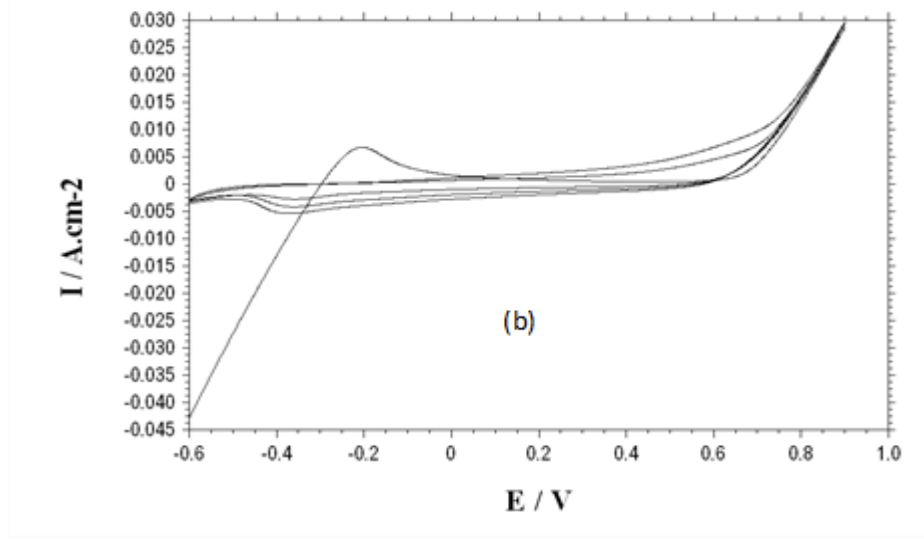
Farklı monomer mol oranları (pirol:o-aminofenol; 8:2, 6:4, 4:6, 2:8) içeren 0.3 M okzalik asit çözeltisinde üç tam çevrim alınarak elde edilen voltamogramlar Şekil 4.17 ve Şekil 4.18 'de verilmiştir. Voltamogramlar analiz edildiğinde voltamogramların monomer olarak sadece o-aminofenol içeren okzalik asit çözeltisindeki voltamograma (Şekil.4.14a) benzediği görülmektedir. Monomer olarak sadece pirol içeren voltamogramda (şekil 14b) 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 dedevam 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.

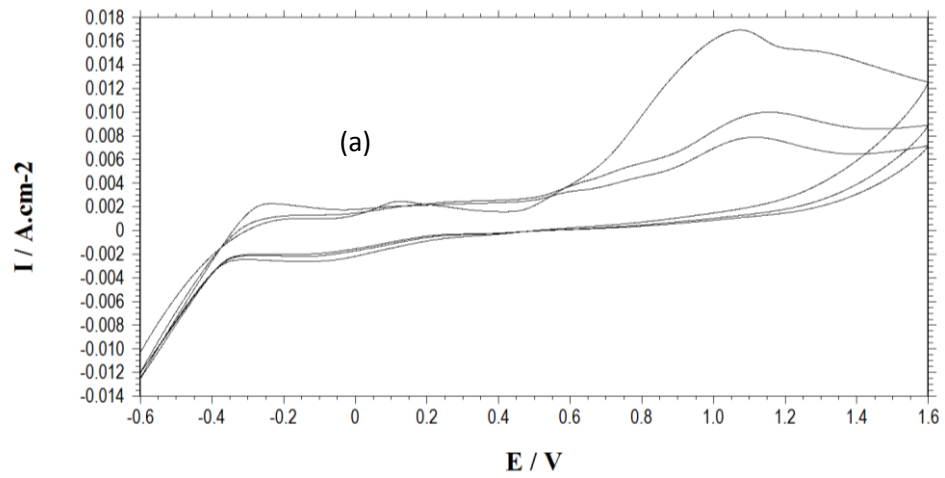
Monomer olarak sadece pirol içeren çözeltide alınan voltamogramda literatürde de bilindiği üzere polipirol yüksek potansiyellerde bozunduğu için (Tüken ve ark., 2004) çevrim alınırken 1 V değerine kadar potansiyel uygulanmıştır. Ancak yapılan deneysel çalışmalarda *o*-aminofenol monomerinin 1,6 V değerinden daha düşük potansiyellerde yüzeyde kayda değer bir film oluşturamadığını 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 potansiyellerde çalışılabileceğini göstermektedir. Bu durum özellikle sensor uygulamalarında kompozit filminin polipirole göre destek materyal olarak daha avantajlı olduğunu ortaya koymaktadır.

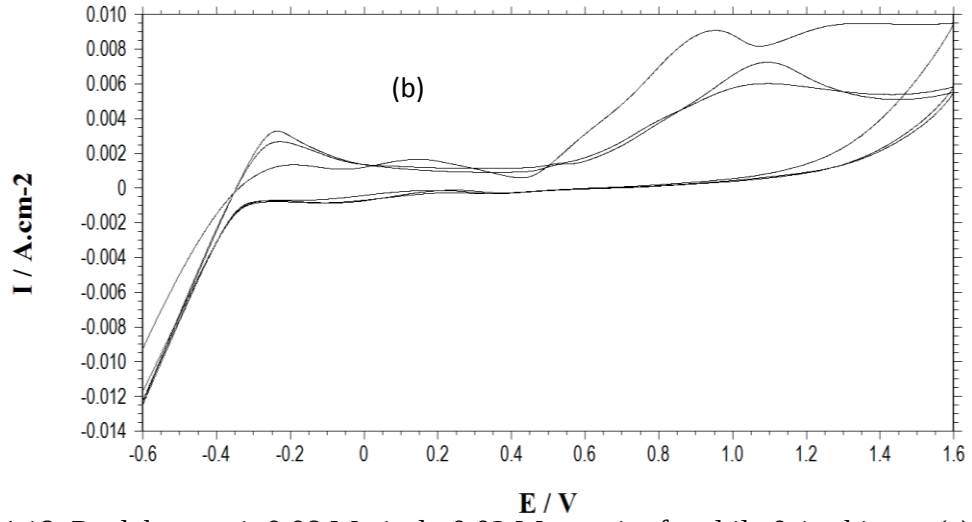


Şekil 4.16. Pt elektrota ait 0,1 M *o*-aminofenol ile 0.1 g kitosan (a) 0.1 M pirol ile 0.1 g kitosan (b), 0,05 M *o*-aminofenol, 0,05 M pirol ile 0,1 g kitosan (c) içeren 0,3 M okzalik asit çözeltilerinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar

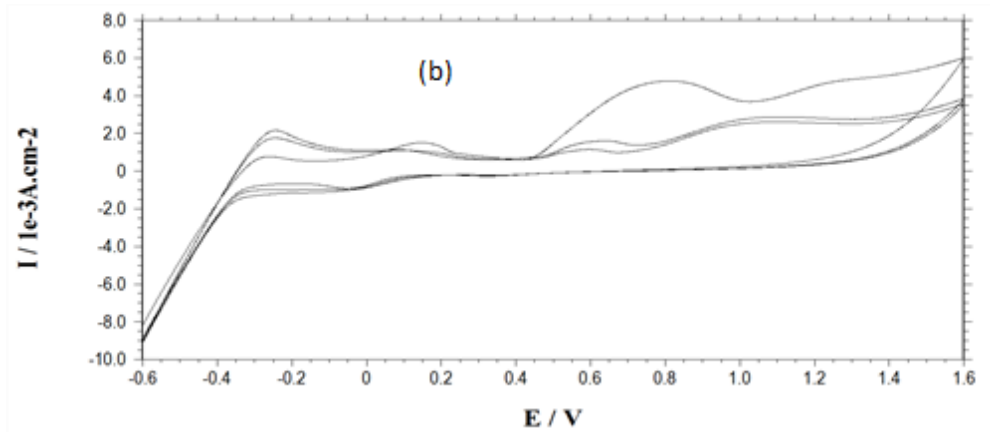
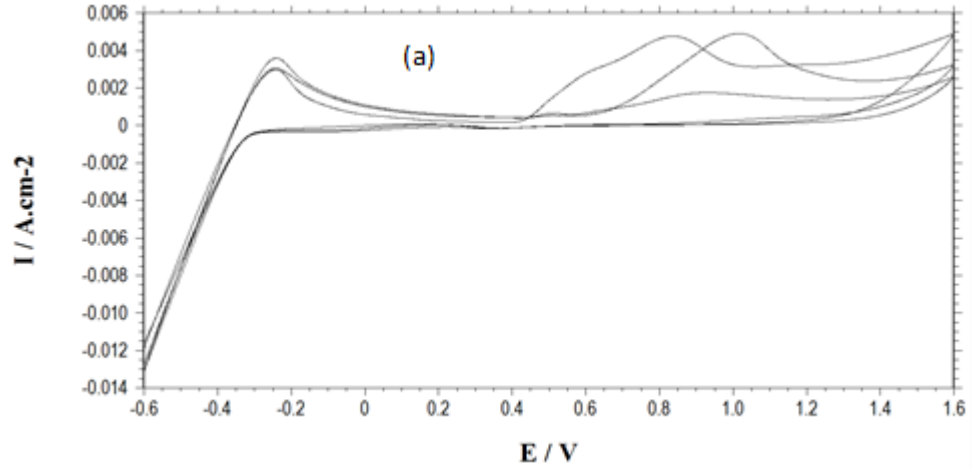


Şekil 4.17 (devam).Pt elektrota ait 0,1 M *o*-aminofenol ile 0,1 g kitosan (a) 0,1 M pirol ile 0,1 g kitosan (b), 0,05 M *o*-aminofenol, 0,05 M pirol ile 0,1 g kitosan (c) içeren 0,3 M okzalik asit çözeltilerinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar

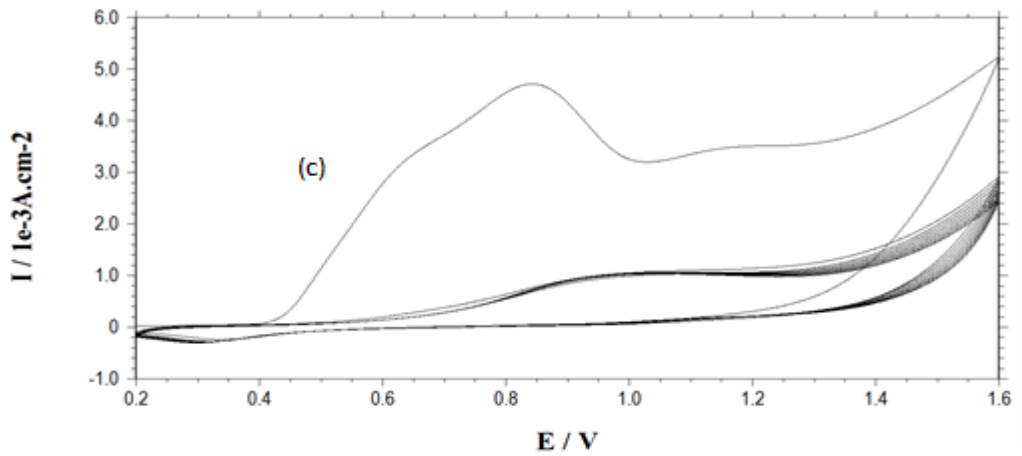
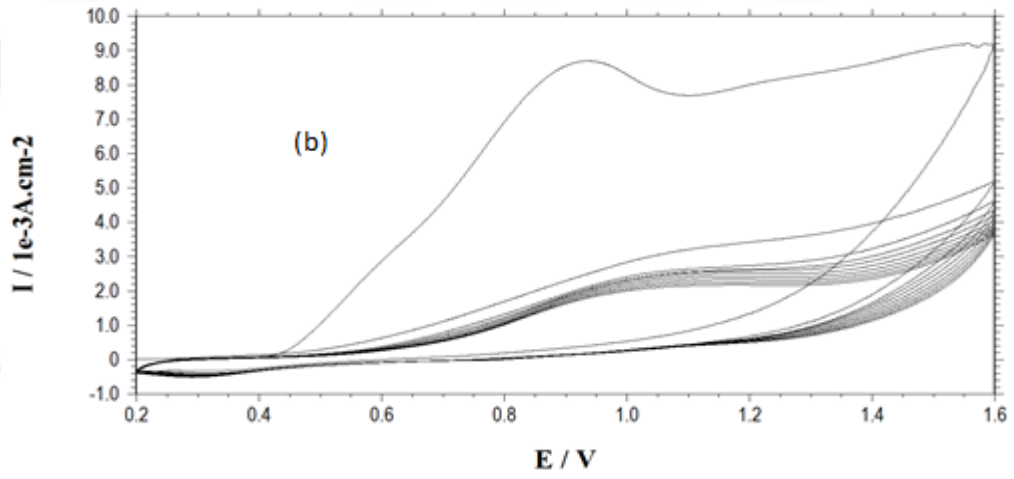
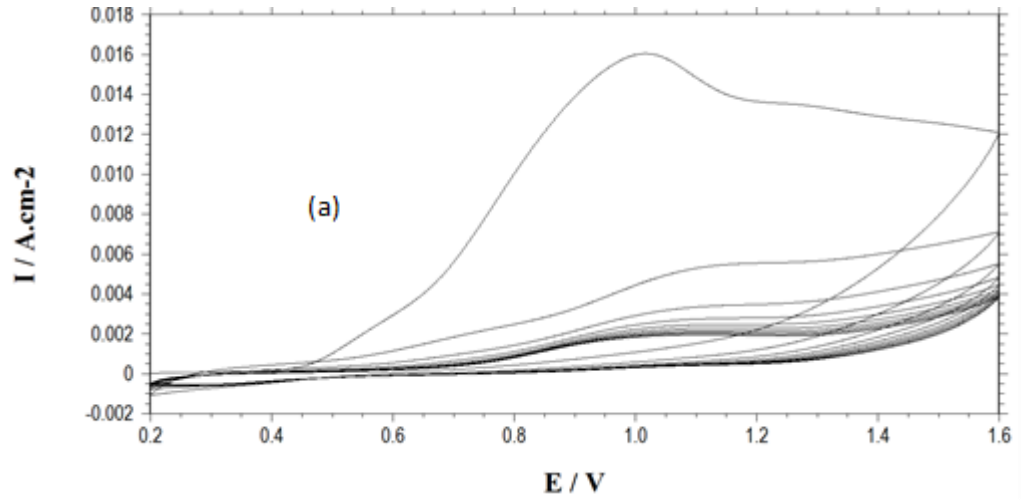




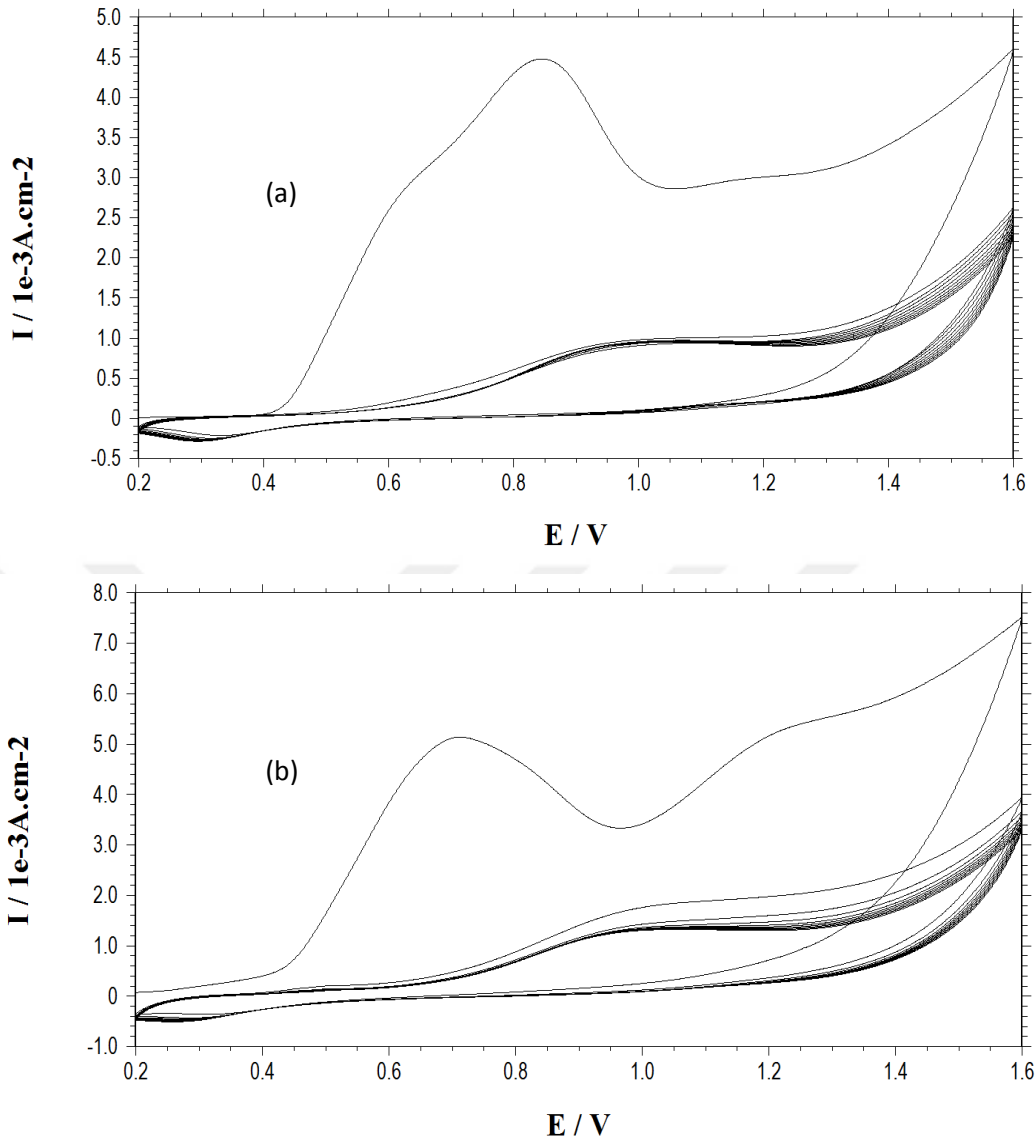
Şekil 4.18. Pt elektrota ait 0,08 M pirol , 0,02 M o-aminofenol ile 0,1 g kitosan(a) 0,06 M pirol, 0,04 M o-aminofenol 0,1 g kitosan (b) içeren 0,3 M okzalik asit çözeltilerinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar



Şekil 4.19. 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



Şekil 4.20. Farklı monomermol oranlarındaki çözeltilerde [8:2 (a), 6:4 (b) ve 5:5 (c)] 50 mV tarama hızı uygulanarak, platin elektrot yüzeyinde elde edilen kompozit örneklerinin film gelişimlerine ait voltamogramlar



Şekil 4.21.Farklı monomermol oranlarındaki çözeltilerde [4:6 (a), 2:8 (b)] 50 mV tarama hızı uygulanarak,platin elektrot yüzeyindeelde edilen kompozitörneklerininfilm gelişimlerine ait voltamogramlar

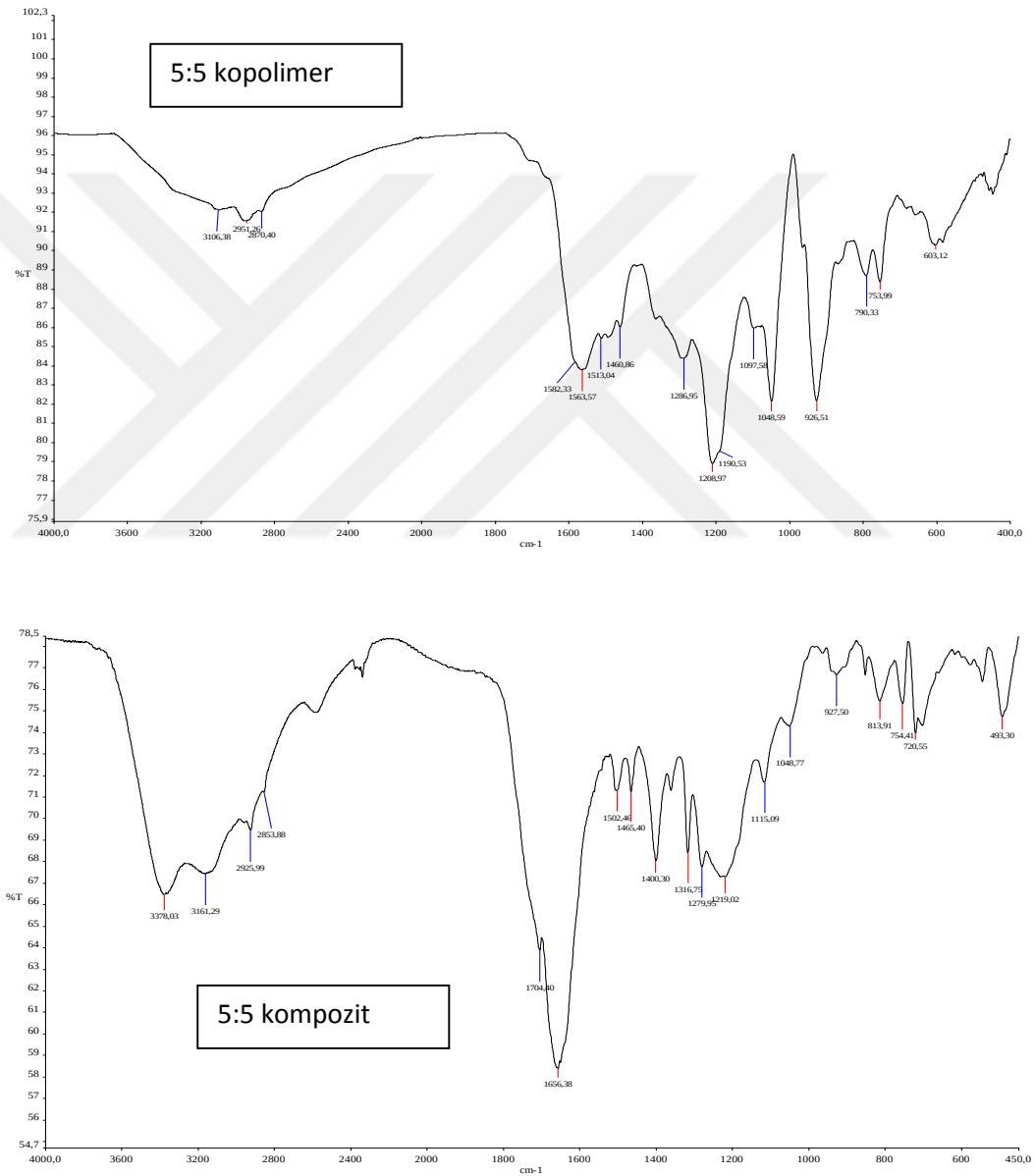
Platin elektrot yüzeyinde farklı monomer mol oranları içeren çözeltilerde (pirol: o-aminofenol; 8:2, 6:4, 5:5, 4:6 ve 2:8) hazırlanan kompozit örneklerinin film gelişimlerine ait voltamogramlar Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’ de verilmiştir. Voltamogramlar incelendiğinde bütün voltamogramlarda ilk çevrimden 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.

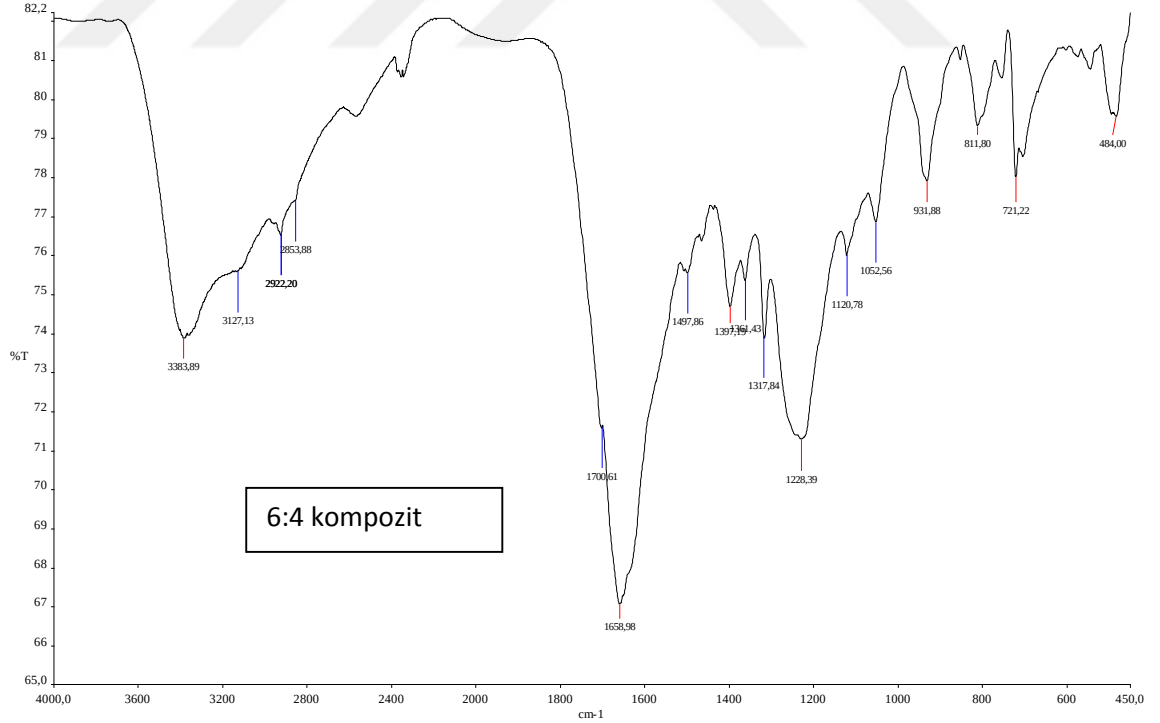
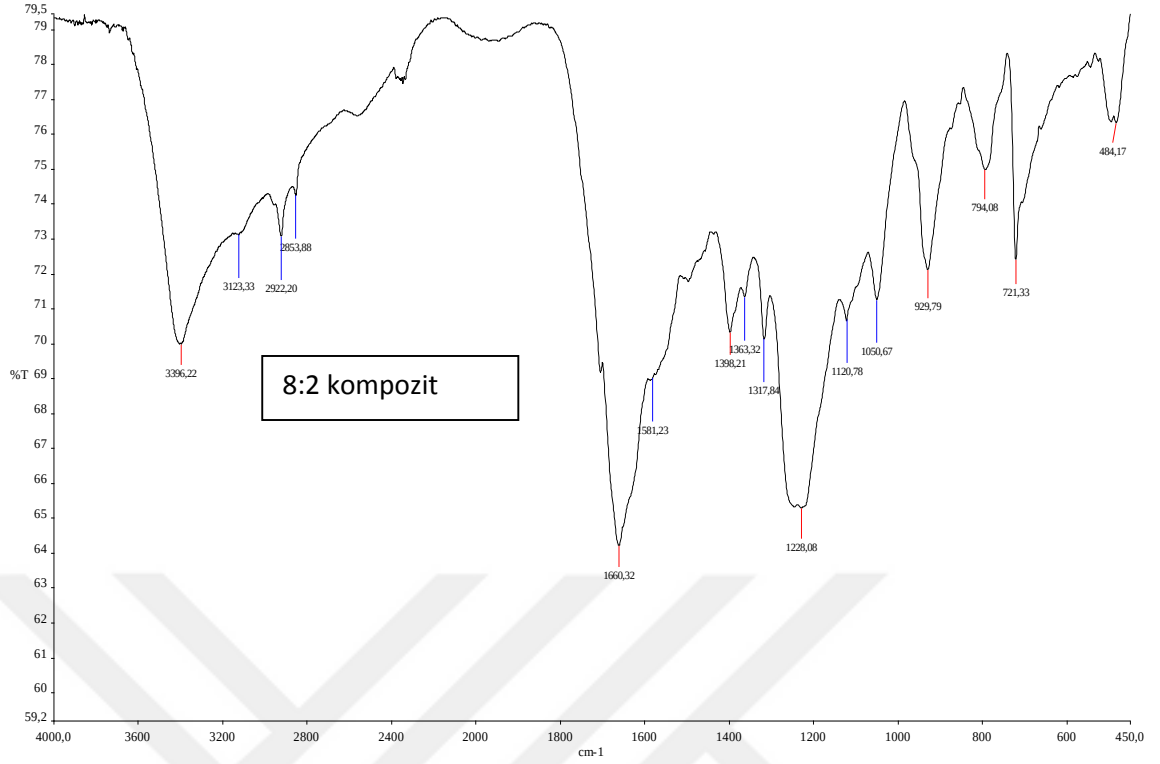
4.2.2. Kompozit Filmlerine ait FT-IR Analiz Sonuçları

Elektrokimyasal olarak sentezlenen kopolimer ve farklı monomer oranlarındaki çözeltilerde hazırlanan kompozit filmlerine ait FT-IR spektrumları Şekil 4.21, Şekil 4.22ve Şekil 4.23' te verilmiştir. Kompozit örneklerine ait spektrumlar, kopolimere ait spektrum ve Şekil 4.1' de verilen kitosana ait spektrumla kıyaslanmıştır. Spektrumlar kıyaslandığında ilk göze çarpan farklılık kitosanın spektrumunda görülen 3380 cm^{-1} dolaylarında ortaya çıkan N-H gerilmelerine ait keskin pikin kopolimer spektrumunda görülmezken kompozit örneklerine ait spektrumlarda ve kitosana ait spektrumda çok belirgin bir şekilde ortaya çıkmasıdır. Bu pikin kopolimer spektrumunda görülmezken kitosan ve kompozit örneklerinin spektrumlarında gözlenmiş olması kitosanın yapıya katıldığını yani kompozitin oluştuğunu gösteren önemli bir kanıttır. Kompozitin oluştuğuna dair diğer önemli bir kanıt ise pirol ve o-amino fenol monomerlerinin yapısında bulunan ve 3200 cm^{-1} dolaylarında ortaya çıkan molekül içi N-H gerilme titreşimlerine ait pikin hem kopolimerin hem de kompozitin spektrumunda gözlemlenmiş olmasıdır. Bunun yanında kitosanın spektrumunda 1655 cm^{-1} civarında görülen ve kitosanın asetil birimlerinden kaynaklanan karakteristik C=O gerilmelerinin kopolimerin spektrumunda görülmezken kompozit örneklerinin spektrumunda keskin bir pik şeklinde ortaya çıkması yine kompozit oluşumuna dair güçlü bir kanıt niteliğindedir. Kitosanın 1320 cm^{-1} deki amino gruplarının C-N gerilmesi, 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 pik, kopolimerin spektrumunda görülmezken sırasıyla kompozit örneklerinin spektrumlarında 1316 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} ve 1050 cm^{-1} dolaylarında gözlenmektedir. Kitosana ait bu piklerin kopolimer spektrumunda görülmezken kompozit

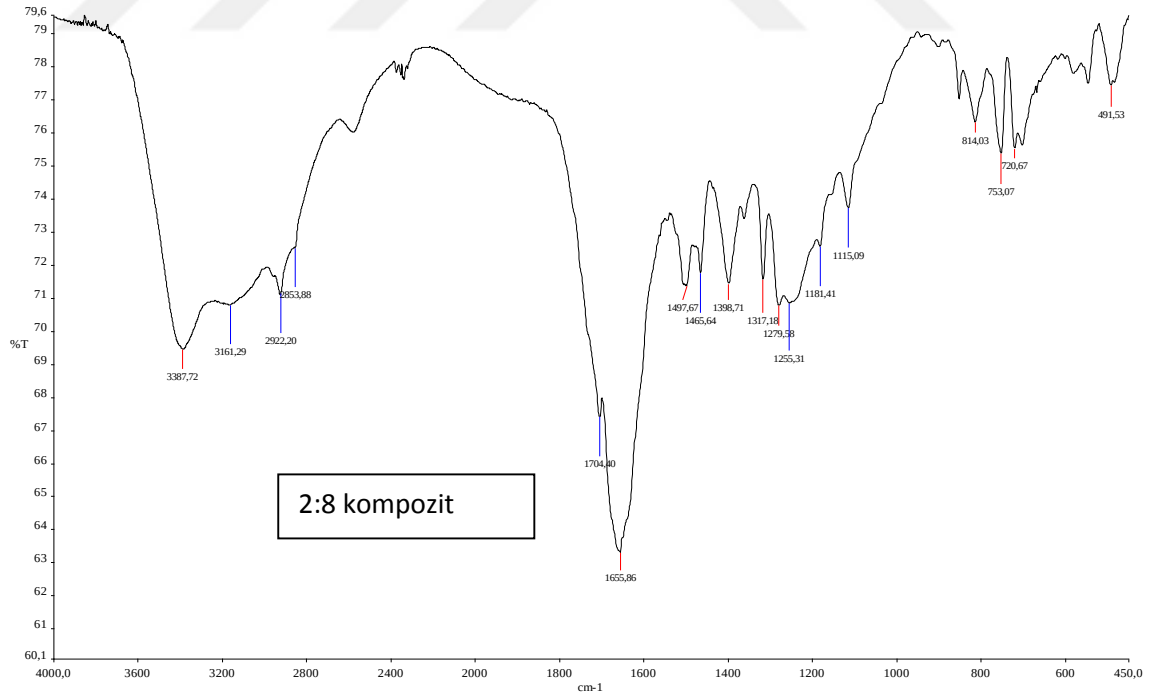
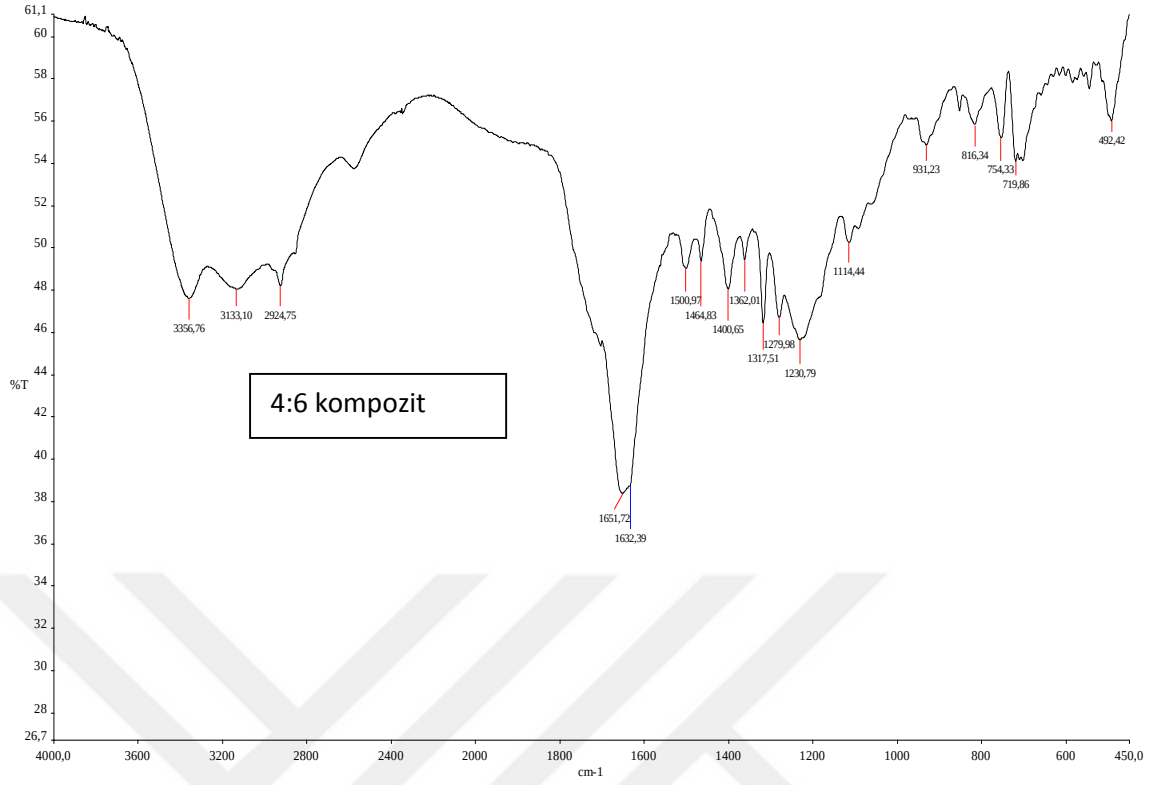
örneklerinin spektrumlarında görülmesi kompozitin oluştuğunu teyit etmektedir. Sonuç olarak FT-IR analizleri kompozit filmlerinin elektrokimyasal yöntemle platin elektrot yüzeyinde farklı monomermol oranlarında hazırlanan çözeltilerde oluştuğunu güçlü bir şekilde kanıtlamaktadır. FT-IR analiz sonuçları dikate alındığında elektrokimyasal yöntemle sentezlenen kompozit filmlerinin muhtemel yapısı Şekil 4.6' da verilen ve kimyasal olarak elde edilen kompozit örneğinin muhtemel yapısı ile aynı olduğu sonucuna varılmıştır. Tek farklılık ortamda mevcut olan iyon türüdür. (A: $C_2O_4^{2-}$)



Şekil 4.22. 5:5 monomer mol oranındaki çözeltilerde elektrokimyasal yöntemle hazırlanan kopolimer ve kompozit filmlerine ait FT-IR spektrumları

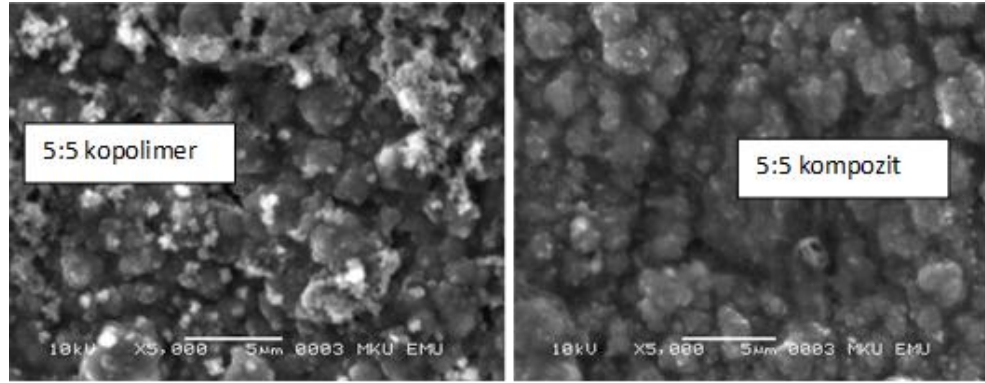


Şekil 4.23. 8:2 ve 6:4 monomer mol oranındaki çözeltilerde elektrokimyasal yöntemle hazırlanan kompozit filmlerine ait FT-IR spektrumları

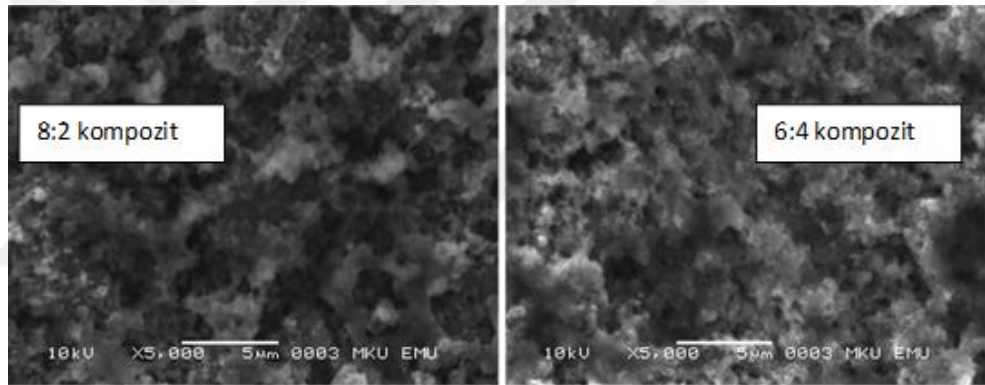


Şekil 4.24.4:6 ve 2:8 monomermol oranındaki çözeltilerde elektrokimyasal yöntemle hazırlanan kompozit filmlerine ait FT-IR spektrumları

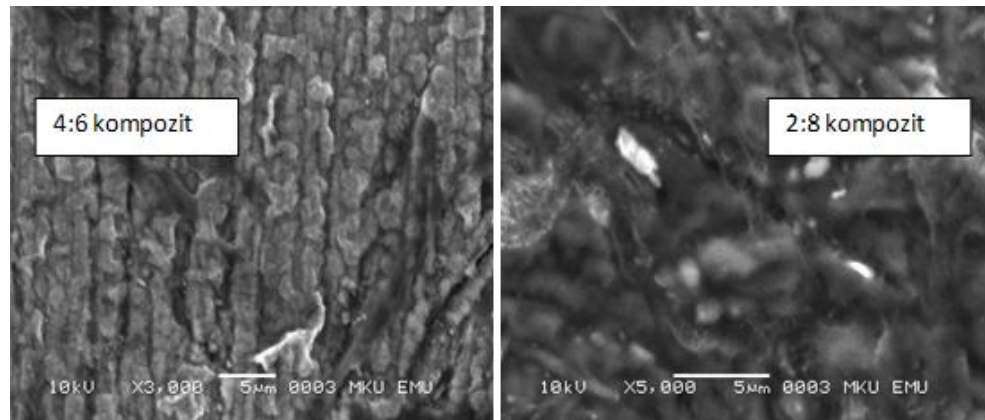
4.2.3. Kompozit Filmlerine Ait SEM Görüntüleri



Şekil 4.25. 5:5 monomermol oranındaki çözeltide hazırlanan kopolimer ve kompozit filmlerine ait SEM görüntüleri



Şekil 4.26.8:2 ve 6:4monomermol oranındaki çözeltide hazırlanan kompozit filmlerine ait SEM görüntüleri



Şekil 4.27.4:6 ve 2:8monomermol oranındaki çözeltide hazırlanan kompozit filmlerine ait SEM görüntüleri

Platin elektrot yüzeyine 0,3 M okzalik asit çözeltisinde elektrokimyasal yöntemle kaplanan 5:5 monomer oranındaki poli(piról-ko-o-aminofenol) kopolimeri ile yine aynı çözeltide farklı monomer oranları kullanılarak elde edilen poli(piról-ko-o-aminofenol)/kitosan kompozit filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.24, Şekil 4.25 ve Şekil 4.26 'da verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde kopolimere ait SEM görüntüsünün kompozit filmlere ait SEM görüntülerinden oldukça farklı olduğu görülmektedir. Kopolimer örneğinin yüzey yapısı incelendiğinde düzensiz olduğu gözle çarpmaktadır. Kompozit örneklerinde ise kopolimer örneklerindeki görüntülerin aksine karmaşık olmayan, daha düzenli ve daha az gözenekli yapılar görülmektedir. Kopolimer filminin düzensiz ve bulutumsu yapısının kitosanın yapıya katılması ile daha düzenli ve daha az gözenekli yapıdaki filmlere dönüştüğü gözlenmektedir. Ayrıca kompozit filmlerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde ve farklı monomer oranlarında hazırlanan kompozit filmler birbirleri ile 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 Şekil 4.26 'da verilen 4:6 oranındaki poli(piról-ko-o-aminofenol)/ kitosan kompozit filminin SEM görüntüsünde ise daha dikkat çekici önemli bir detay gözle çarpmaktadır. Bu orandaki kompozit filminin diğer kompozit filmlere kıyasla yapısının sıralı ve istiflenmiş şeritlere benzer şekilde olduğu görülmektedir. Bu yapıya istinaden 4:6 oranındaki poli(piról-ko-o-aminofenol)/kitosan kompozit filminin diğer bütün oranlardaki kompozit filmlerinin yapısına göre farklılık gösterdiği söylenebilir. SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara göre kitosanın yapıya katılması ile (kompozit oluşumu) ve monomer mol oranı değiştikçe elde edilen filmlerin yüzey yapıları oldukça farklılık göstermektedir.

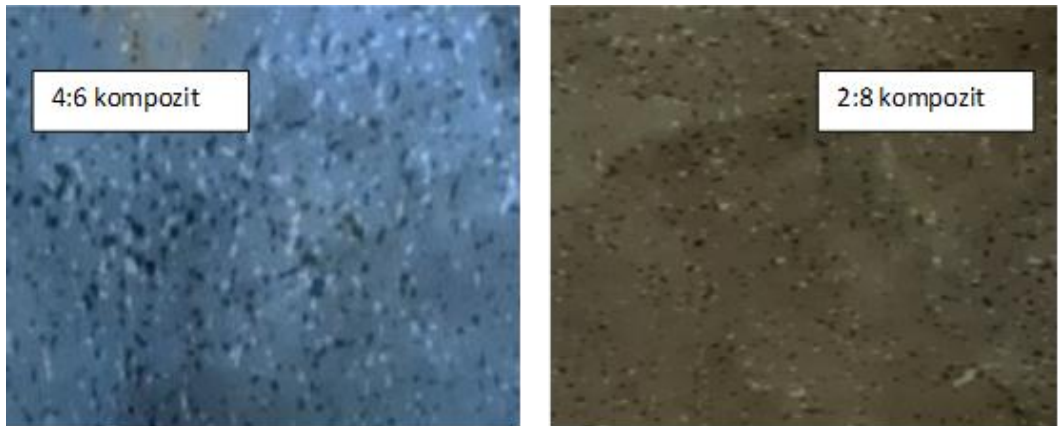
4.2.4. Kompozit Filmlerine Ait Dijital Fotoğraflar



Şekil 4.28. 5:5 monomermol oranındaki çözeltide hazırlanan kopolimer ve kompozit filmlerine ait dijital fotoğraflar



Şekil 4.29. 8:2 ve 6:4 monomermol oranındaki çözeltide hazırlanan kompozit filmlerine ait dijital fotoğraflar



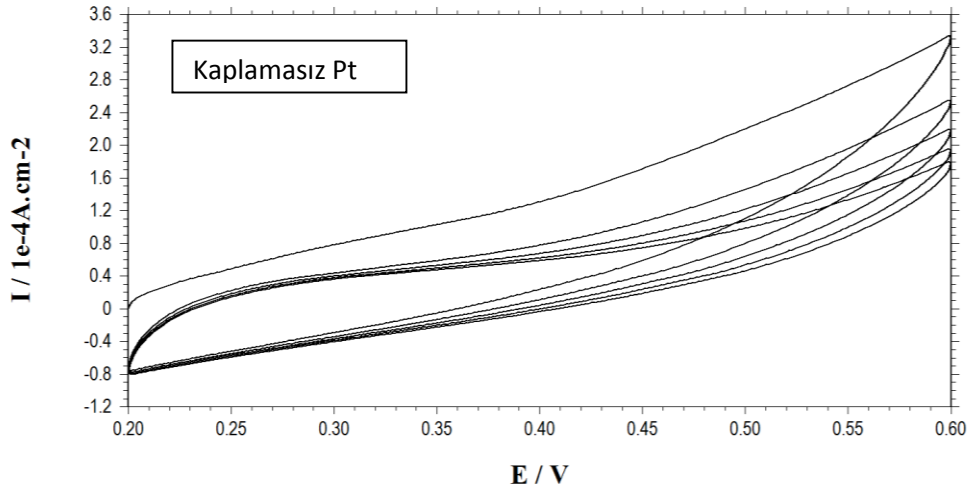
Şekil 4.30. 4:6 ve 2:8 monomermol oranındaki çözeltide hazırlanan kompozit filmlerine ait dijital fotoğraflar

Şekil 4.27, Şekil 4.28 ve Şekil 4.29, da verilen kopolimer ve kompozit örneklerine ait fotoğraflar incelendiğinde, elde edilen filmlerin renklerinin birbirlerinden farklı olduğu görülmektedir. Bu renk farklılığı filmlerin yapısal farklılığı ile ilişkilendirilebilir. Monomer oranı değişikçe filmlerin renkleri ve dolayısıyla yapısının değiştiği düşünülebilir. Poli(pirrol-ko-o-aminofenol) 5:5 oranındaki kopolimerin renginin mavi-mor olduğu ancak aynı monomer oranındaki poli(pirrol-ko-o-aminofenol)/kitosan kompozit filminin renginin pembe olduğu görülmektedir. Bu durum kitosanın yapıya katıldığını yani kompozitin oluştuğunu desteklemektedir. Diğer yandan Şekil 4.27. ve Şekil 4.28 ve Şekil 4.29 'daki kompozitlerin de renkleri kendi aralarında kıyaslandığında o-aminofenol miktarı ile doğru orantılı şekilde kompozit renginde açılma oluşu gözlenmektedir. Sonuç olarak farklı monomermol oranlarındaki çözeltilerde hazırlanan kompozit filmlerin oluşumu ile ilgili olarak miktarı fazla olan monomerin kompozit oluşumunda diğerine göre daha etkin olduğu düşüncesine varılabilir. Bu şekildeki bir yaklaşım daha önce film sentezi sırasında alınan dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen bilgilerle uyumlu olup bu bilgilerdeki yaklaşımı kanıtlamaktadır.

4.2.5. Kompozit Filmlerin Elektrokimyasal Davranışları

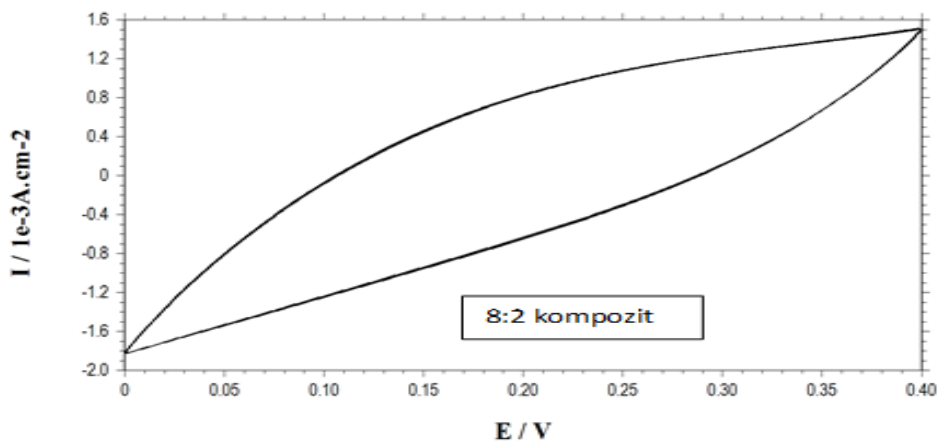
Bir metal yüzeyine kaplanmış iletken polimer filminin kararlı olduğunu söyleyebilmek için bir elektrolit çözeltisinde belli bir potansiyel aralığında alınan dönüşümlü voltamogramında ileri ve geri çevrimlerde akım değişimi gözlenmemelidir. Akımda gözlenen yükselme veya düşüşler filmin kararlılığının istenilen düzeyde olmadığını, mevcut kararlılığının kaybedilmeye başladığını ve filmin bozunduğunun bir göstergesidir. Bunun yanında iyi bir redoks özelliği gösterdiği sonucuna varmak için de ileri ve geri çevrimler arasındaki kapasitif akım değerlerinin yüksek olması gerekir.(Yalçınkaya ve ark.,2008b). Platin elektrot yüzeyinde sentezlenen kompozit filmlerin elektrokimyasal davranışlarını belirlemek amacıyla, öncelikle (kıyaslama amaçlı) kaplamasız platin elektrotun daha sonra kompozit örneklerinin dönüşümlü voltamogramları (5 tam döngü) 0,1 M KCl çözeltisinde 100 mV tarama hızında alınmış ve sırasıyla Şekil 4.30, Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33 ' da verilmiştir.

Kompozit örneklerine ait dönüşümlü voltamogramların potansiyel aralığı sentez sırasında elde edilen voltamogramlar dikkate alınarak belirlenmiştir (Şekil 4.7 ve Şekil 4.8).

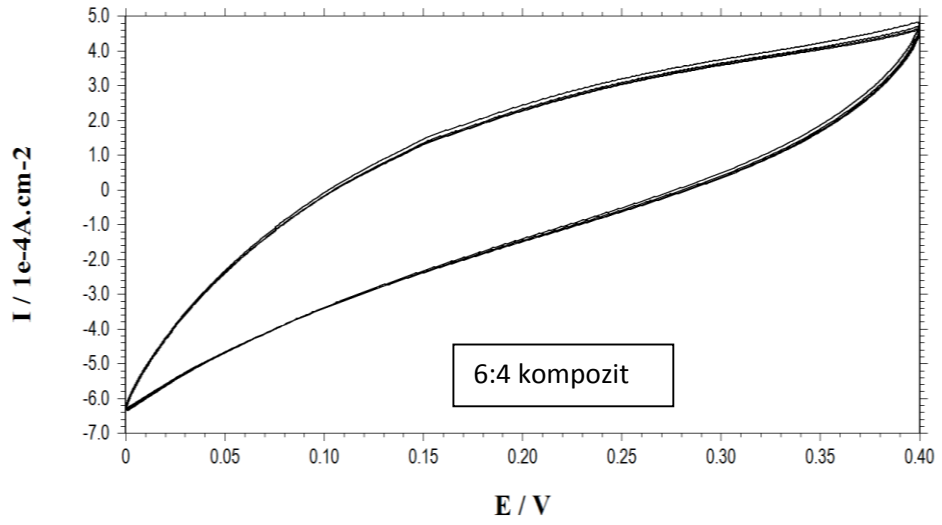


Şekil 4.31. Kaplamasız platin elektrota ait 0,1 M KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogram (tarama hızı; 100 mV/s)

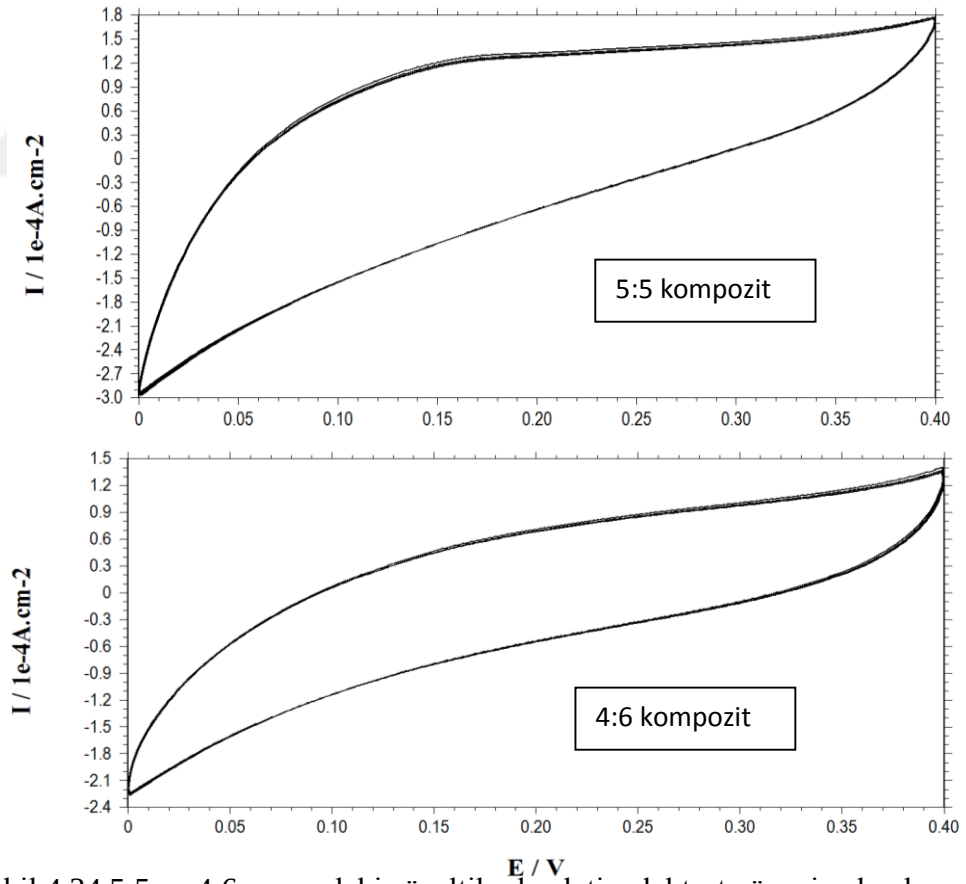
Voltamogramlar incelendiğinde ve kendi aralarında kıyaslandığında akım değerlerinin en kararlı olduğu voltamogram 8:2 oranındaki çözeltide hazırlanan kompozit örneğinin voltamogramı olarak göze çarpmaktadır. Bu orandaki kompozit örneğinin voltamogramındaki kapasitif akım değerleri de yüksektir. Buna göre diğer kompozit örneklerin voltamogramlarında da akım değişimleri çok az olmakla birlikte 8:2 oranındaki kompozit filminin elektrokimyasal olarak en kararlı olduğu söylenebilir.



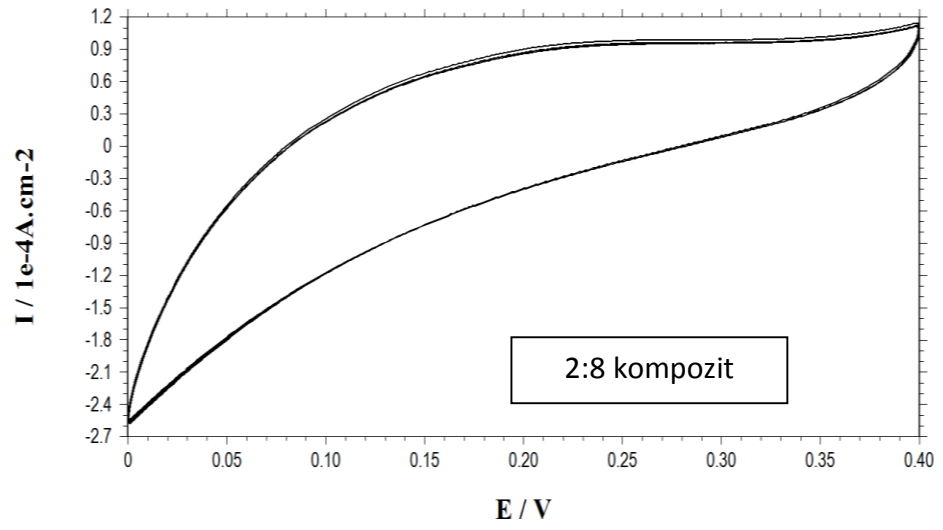
Şekil 4.32. 8:2 ve 6:4 oranındaki çözeltide platin elektrot yüzeyine kaplanmış kompozit filmlerin 0,1 M KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı; 100 mV/s).



Şekil 4.33 (devam). 8:2 ve 6:4 oranındaki çözeltilerde platin elektrot yüzeyine kaplanmış kompozit filmlerin 0,1 M KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı; 100 mV/s).



Şekil 4.34. 5:5 ve 4:6 oranındaki çözeltilerde platin elektrot yüzeyine kaplanmış kompozit filmlerin 0,1 M KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı; 100 mV/s).



Şekil 4.35.2:8 oranındaki çözeltide platin elektrot yüzeyine kaplanmış kompozit filminin 0,1 M KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı; 100 mV/s).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Poli(pirrol-ko-o-amino fenol)/kitosankompozit örnekleri (pirrol:o-amino fenol) 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8 mol oranlarında 1,0 M HCl içeren çözeltilerde kimyasal oksidasyon yöntemi ile toz halinde sentezlenmiştir.
2. Kimyasal olarak sentezlenen kompozit örnekleri FT-IR, ¹H-NMR, SEM, DSC ile karakterize edilmiştir. Yapılan karakterizasyon işlemleri sonucunda kompozite ait muhtemel kimyasal yapı belirlenmiştir.
3. Kimyasal yöntemle toz halinde elde edilen kompozit örneklerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri incelenmiştir. Sentezlenen kompozit örnekleri için en iyi çözücülerin DMSO ve DMF olduğu belirlenmiştir.
4. Kimyasal yöntemle farklı monomer oranlarındaki çözeltilerde sentezlenen kompozit örneklerin SEM görüntüleri incelendiğinde bulutumsu ve karmaşık bir yapıda oldukları gözlenmiştir. Bunun yanında o-amino fenol oranı yüksek çözeltilerde hazırlanmış kompozit örneklerinin (pirrol:o-aminofenol; 4:6, 2:8) diğer örneklerle göre daha küçük gözenek yapısına sahip olduğu belirlenmiştir.
5. DSC analizleri sonucunda kimyasal olarak sentezlenen kopolimer ve kompozit örneklerin termal davranışlarının birbirinden farklı olduğu görülmüştür. Bunun yanında pirrol oranı en yüksek çözeltide hazırlanan (8:2 oranındaki) kompozit örneğinin diyagramında diğer örneklerin diyagramından farklı olarak yaklaşık olarak 386 °C dolaylarında endotermik bir pik gözlenmiştir. Bu pikin pirrol oranı en yüksek olan (8:2 oranındaki) kompozit örneğinde görülmesinden dolayı pirrol oranı arttıkça pirrol birimleri ile kitosan arasındaki etkileşimlerin arttığı ve dolayısıyla kompozitin termal kararlılığının da diğer örneklerin termal kararlılığından daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.
6. Kimyasal olarak sentezlenen kompozit örneklerinin elektrokimyasal davranışlarını incelemek amacıyla örnekler DMF’ de çözülerek dönüşümlü voltametri tekniği ile 5 tam çevrim alınarak voltamogramlar elde edilmiştir. Voltamogramlarda akım değerlerinde yüksek oranda değişimlerin gözlemlenmemiş olması ve saf DMF ‘de alınan voltamograma göre daha yüksek kapasitif akım değerleri gözlenmesi kompozit örneklerinin iyi bir redoks özelliğine sahip ve elektrokimyasal olarak kararlı olduklarını göstermiştir.

7. 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 olarak sentezlenmiştir.
8. Elde edilen kompozit filmlerinin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri, FT-IR ve SEM teknikleri ile karakterize edilmiştir. FT-IR sonuçlarına göre elde edilen kompozit filmlerin muhtemel yapısının kimyasal yöntemle elde edilen kompozit örneklerinin kimyasal yapısı ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.
9. Elektrokimyasal olarak farklı monomer oranlarındaki çözeltilerde hazırlanan kompozit filmlerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde monomermol oranı değiştikçe elde edilen filmlerin yüzey yapılarının birbirlerinden farklılık gösterdiği belirlenmiştir. O-aminofenol miktarı az olan kompozit filmlerinin yapısında o-aminofenol miktarı daha fazla olan kompozit filmlerin yapısına göre yüzeydeki gözeneklerin daha küçük olduğu görülmüştür. 4:6 oranındaki kompozit filminin SEM görüntüsünde diğer kompozit filmlerin görüntülerinden oldukça farklı dikkat çekici önemli bir detay göze çarpmıştır. Bu orandaki kompozit filminin diğer kompozit filmlere kıyasla yapısının sıralı ve istiflenmiş şeritlere benzer şekilde olduğu belirlenmiştir.
10. Kompozit filmlerine ait dijital fotoğraf görüntüleri incelendiğinde monomer oranı değiştikçe filmlerin renklerinin değiştiği görülmüştür. Ayrıca poli(pirol-ko-o-aminofenol) 5:5 oranındaki kopolimerin renginin mavi-mor olduğu ancak aynı monomer oranındaki poli(pirol-ko-o-aminofenol)/kitosan kompozit filminin renginin pembe olduğu görülmüştür. Bu renk değişimi kitosanın yapıya katılmasını yani kompozitin oluşmasını destekleyen bir kanıt olarak değerlendirilmiştir. Son olarak kompozitlerin renkleri kendi aralarında kıyaslandığında o-aminofenol miktarı ile doğru orantılı şekilde kompozit renginde açılma oluğu gözlenmiştir. Bu durum, miktarı fazla olan monomerin kompozit oluşumunda diğerine göre daha etkin olduğu var sayımını destekleyen önemli bir kanıt olarak ortaya konulmuştur.
11. Platin elektrot yüzeyine kaplanmış kompozit filmlerinin elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi için elde edilen dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde elektrokimyasal olarak diğer kompozit filmlerine göre en

kararlıkompozit filminin8:2 oranındaki çözeltide hazırlanan kompozitfilmi olduğu belirlenmiştir.

- 12.** Kimyasal olarak toz şeklinde sentezlenen ve karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilen kompozit örnekleri bundan sonraki çalışmalarda farklı uygulama alanlarında (örneğin; sudaki kirlilikleri uzaklaştırmada ve sensör uygulamalarında destek materyal olarak) kullanılabilir.
- 13.** Bundan sonraki çalışmalarda, elektrokimyasal olarak platin elektrot yüzeyinde homojen bir ince film şeklinde elde edilen ve elektrokimyasal olarak kararlı olduğu belirlenen kompozit örnekleri sensör uygulamalarında destek materyal olarak kullanılabilir.
- 14.** Kompozit filmleri elektrokimyasal yöntemle aktif metallere (demir, bakır v.b) kaplanabilir ve bu metallerin korozyondan korunmasına yönelik çalışmalar gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- Abidi, M., López-Bernabeu, S., Huerta, F., Montilla, F., Besbes-Hentati, S., Morallón, E. 2016. The chemical and electrochemical oxidative polymerization of 2-amino-4-tert-butylphenol. **Electrochimica Acta**, 212:958-965.
- Abidi, M., López-Bernabeu, S., Huerta, F., Montilla, F., Besbes-Hentati, S., Morallón, E. 2017. Spectroelectrochemical study on the copolymerization of o-aminophenol and aminoterephthalic acid. **European Polymer Journal**, 91:386-395.
- Amiri, M., Pakdel, Z., Bezaatpour, A., Shahrokhian, S., 2011. "Electrocatalytic determination of sumatriptan on the surface of carbon-paste electrode modified with a composite of cobalt/Schiff-base complex and carbon nanotube", **Bioelectrochemistry**, Volume 81, (2): 81-85.
- Atay, H.Y., Çelik, E., 2017. Investigations of antibacterial activity of chitosan in the polymeric composite coatings. **Progress In Organic Coatings**, 102:194-200.
- Baghayeri, M., Zare, E.N., Hasanzadeh, R., 2014. "Facile synythesis of PSMA-g-3 ABA/MWCNTs nanocomposite as a substrate for hemoglobin immobilization: Application to catalysis of H_2O_2 " **Materials Science and Engineering**, 39:213-220.
- Balint, R., Cassidy, N. J., & Cartmell, S. H. 2014. Conductive polymers: towards a smart biomaterial for tissue engineering. **Acta biomaterialia**, 10(6):2341-2353.
- Behera, S. S., Das, U., Kumar, A., Bissoyi, A., Singh, A. K. 2017. Chitosan/TiO₂ composite membrane improve proliferation and survival of L929 fibroblast cells: Application in wound dressing and skin regeneration. **International Journal of Biological Macromolecules**, 98:329-340.
- Bereket, G., Duran, B., 2009. "Anticorrosive properties of electrosynthesized poly(m-aminophenol) on copper from aqueous phenylphosphonic acid solution." **Proress in Organic Coatings**, 64: 57-66.
- Borole, D.D., Kapadi, U.R., Mahulikar, P.P., Hundivale, D.G., 2004. Electrochemical behaviour of polyaniline, poly(o-toluidine) and their copolymer in organic sulphonic acids. **Materials Letters**, 58:3816-3822.
- Carbone, M. E., Ciriello, R., Granafel, S., Guerrieri, A., Salvi, A. M. 2014. Electrosynthesis of conducting poly(o-aminophenol) films on Pt substrates: a combined electrochemical and XPS investigation. **Electrochimica Acta**, 144:174-185.
- Chasta, H., Goyal, R. N. 2014. Molecularly imprinted sensor based on o-aminophenol for the selective determination of norepinephrine in pharmaceutical and biological samples. **Talanta**, 125:167-173.
- Chen, C., Sun, C., Gao, Y., 2009. Application of electrosynthesized poly(aniline-co-p-aminophenol) as a catechol sensor. **Electrochimica Acta**, 54:2575-2580.
- Çakmak, D., Çakran, S., Yalçinkaya, S., Demetgül, C. 2018. Synthesis of salen-type Schiff base metal complexes, electropolymerization on graphite electrode surface and investigation of electrocatalytic effects. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 808:65-74.
- Demetgül, C. 2008. "Katı Desteğe Tutturulmuş Oksim Bileşiklerinin ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu" Ç.U. Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi. 129s.

- El-Ghaffar, M. A., Abdel-Wahab, N. A., Sanad, M. A., Sabaa, M. W. 2015. High performance anti-corrosive powder coatings based on phosphate pigments containing poly (o-aminophenol). **Progress in Organic Coatings**, 78:42-48.
- Erdik, E., 2015. "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler", Gazi Kitabevi, 6.Baskı, 531, Ankara, Türkiye.
- EsencanTurkaslan, B., Aktan, T., Oksuz, L., Aysegul, U. O. 2016. Use of Polyfuran/Chitosan Composite Films Deposited by Atmospheric Pressure Plasma Glow Discharge as Glucose Sensors. **Asian Journal Of Chemistry**, 28:941-946.
- Gonzalez-Tejera, M.J., Blanca, E.S., Carrillo, I., 2008. Polyfuran conducting polymers: Synthesis, properties, and applications. **Synthetic Metal**, 158, 165,
- Guimard, N. K., Gomez N. And Schmidt, C. E., 2007. "Conducting polymers in bio medical engineering". **Progress Polymer Science**, 32, 876
- Herrasti, P., Recio, F.J., Ocon, P., Fatas, E. 2005. Effect of the polymer layers and bilayers on the corrosion behavior of mild steel: comparison with polymers containing Zn microparticles. **Progress in Organic Coating**, 54:285-291.
- Holze, R. 2006. Spectro electrochemistry of aniline-o-amino phenol copolymers. **Electrochimica Acta**, 52(3), 1374-1382.
- Hu, D.D., Shi, Q.Z., Tang, Z.X., Fang, Y., Kennedy, J.F. 2001. "CoSalen immobilized chitosan and its electrochemical behavior" **Carbohydrate Polymers**, 45:385-393. 162
- Huang, X., Li, M., Wang, L., Zhu, M., Menner, A., Springer, J. 2001. Synthesis and characterization of pyrrole and m-toluidine copolymers. **Synthetic Metals**, 123: 435-441.
- Inanan, T., 2019. "Chitosan CO-polymeric nanostructures for catalase immobilization". **Reactive and Functional Polymers**, 135:94-102.
- Ivanov, S., Mokreva, P., Tsakova, V., Terlemezyan, L., 2003. 'Electrochemical and surface structural characterization of chemically and electrochemically synthesized polyaniline coating. **Thin Solid Films**, 441:44-49.
- Jeevananda, T., Siddaramaiah, S. Seetharamu, S. Saravanan, L. D., 2004. Synthesis and characterization of poly(aniline-co-acrylonitrile) using organic benzoylperoxide by inverted emulsion method, **Synthetic Metals**, 140(2-3):247-260.
- Karthikeyan, M., Satheesh Kumar, K.K., Elango, K.P., 2011. Batch sorption studies on the removal of fluoride ions from water using eco-friendly conducting polymer/bio-polymer composites, 267 :49-56.
- Kasaai, M.R., 2010. Determination of the degree of N-acetylation for chitin and chitosan by various NMR spectroscopy techniques: A review. **Carbohydrate Polymers**, 79:801-810.
- Kobayashi, T., Watanabe, M., Togo, M., Sanui, K., Ogata, N. and Ohtaki, Z. 1984. Ionic Conductivity of Polymer Complexes Formed by Poly(o-propiolactone) and Lithium Perchlorate. **American Chemical Society**, 0024-9297; 2217-2908.
- Moansouri, S., Lavigne, P., Corsi, K., Benderdour, M., Beaumont, E. Fernandes, J.C. 2004. Chitosan-DNA nanoparticles as non-viral vectors in gene therapy: strategies to improve transfection efficacy. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, 57:1-8.
- Mazumdar, S.K., 2002. Composites Manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering. 4-5s New York.

- Mishra, S.S., Ghodki, N.V., Chopra, S., Pande, S.A., Desmukh, K.A., Desmukh, A.D., Peshwe, D.R., 2017. Synthesis and Characterization of a Novel Conducting Biopolymer Chitosan Grafted Polyaniline-Polypyrrole Flexible Copolymer. **Ijsrm**, 8 (1):104-111.
- Poron, A., and Rannou, P., 2002. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. **Progress Polymer Science**, 27, 135.
- Sandarin, L., Silverstein, M.S., Sacher, E., 2001. Fluorine incorporation in plasma-polymerized octafluorocyclobutane, hexafluoropropylene and trifluoroethylene. **Polymer**, 42:3761.
- Şenel, M., Nergiz C. 2012. Novel amperometric glucose biosensor based on covalent immobilization of glucose oxidase on poly(pyrrole propylic acid)/Au nanocomposite. **Current Applied Physics**, 12:1118-1124.
- Talebi, A., Labbaf, S., Karimzadeh, F., 2019. A conductive film of chitosan-polycaprolactone – polypyrrole with potential in heart patch application. **Polymer Testing**, 75:254-261.
- Tian, F., Liu, Y., Hu, K. Zhao, B., 2004. Study of the depolymerization behavior of chitosan by hydrogen peroxide. **Carbohydrate Polymers**, 57:31-37.
- Tüken, T., Arslan, G., Yazıcı, B., Erbil, M., 2004. The corrosion protection of mild steel by polypyrrole/polyphenol multilayer coating. **Corrosion Science**, 46:2743-2754.
- Turkaslan, B. E., Aktan, T., Öksüz, L., Uygun Öksüz, A., (2016). Use of Polyfuran/Chitosan composite films deposited by atmospheric pressure plasma glow discharge as glucose sensors. **Asian Journal of Chemistry**, 941-946.
- Uygun, A., Oksuz, L., Yavuz, A.G., Gulec, A., Sen, S., 2011. Characteristics of nanocomposite films deposited by atmospheric pressure uniform RF glow plasma. **Current Applied Physics**, 11:250-254.
- Uzun, D., Balaban Gündüzalp, A., Hasdemir, E., 2015. 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**, 747:68-76.
- Yalçinkaya S. 2003 "Substitue "Polianilinlerin Substituentlerinin Değiştirilmesi ve Karakterizasyonu" M.K. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi 80s.
- Yalçinkaya S. 2013. "Electrochemical synthesis of poly(o-anisidine)/chitosan composite on platinum and mild steel electrodes", **Progress in Organic Coatings**, 76:181-187.
- Yalçinkaya, S, Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil M., 2008a, Electrochemical synthesis and corrosion performance of poly(pyrrole-co-o-anisidine). **Progress in Organic Coatings**, 62:236-244.
- Yalçinkaya, S. 2008 "Poli(pirrol-ko-o-toluidin)'inin Elektrokimyasal Sentezi Karakterizasyonu ve Demirli Malzemeler Üzerinde Korozyon performansının Belirlenmesi" Ç.U. Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi. 146s.
- Yalçinkaya, S. Demetgül, C., Timur, M., Çolak, N. 2010. Electrochemical synthesis and characterization of polypyrrole chitosan composite on platinum electrode its electrochemical and thermal behaviors. **Carbohydrate Polymers**, 79(4):908-913.

- Yalçinkaya, S., Tüken, T., Yazici, B., Erbil M., 2008b. Electrochemical synthesis of poly(pyrrole-co-o-toluidine). **Progress in Organic Coatings**, 63:424-433.
- Yalçinkaya S., Çolak N., (2012). Synthesis and Characterization of Poly(Aniline-co-o-Aminoaniline). **Designed Monomers and Polymers**, 15:147–157.
- Yalçinkaya, S., Çakmak, D. 2017. Electrochemical synthesis of poly (pyrrole-co-o-anisidine)/chitosan composite films. **Journal of Molecular Structure**, 1135:32-43.
- Yang, Q., Zhang, Y., Li, H., Zhang, Y., Liu, M., Luo, J., Yao, S. 2010. Electrochemical copolymerization study of o-toluidine and o-aminophenol by the simultaneous EQCM and in situ FT-IR spectroelectrochemistry. **Talanta**, 81(1):664-672.
- Yavuz, A.G., Uygun, A., and Bhethanabotla, V.R., 2009. Substituted polyaniline/chitosan composites: Synthesis and characterization **Carbohydrate. Polymers**, 75, 448.
- Yıldızhan H., 2008 "Polimer matrisli kompozitlerin mekanik özelliklerinin incelenmesi" Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Eğitimi Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Isparta, 71 s.
- Zoromba, M. S., Abdel-Aziz, M. H. 2017. Ecofriendly method to synthesize poly (o-aminophenol) based on solid state polymerization and fabrication of nanostructured semiconductor thin film. **Polymer**, 120:20-29.
- Zhou, J., Lü, Q.F., Luo, J.J., 2017. Efficient removal of organic dyes from aqueous solution by rapid adsorption onto polypyrrole based composites. **Journal of Cleaner Production**, 167:739-748.

ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1984 yılında Hatay'da doğdu. İlköğretim ve Lise eğitimini de aynı şehirde tamamladı. 2004-2007 yılları arasında Almanya'da Goethe Enstitüsüne bağlı devlet kolejinde Almanca dil eğitimi aldı. Almanca dil bilgisinin yanında Arapça ve İngilizce dil bilgisine sahip. Evli ve bir çocuklu olan yazar 2009 yılında Mustafa Kemal Üniversite 'si Kimya Bölümü' nü kazandı. 2014 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi'nden mezun olduktan sonra aynı yıl içinde Mustafa Kemal Üniversitesi Eğitim Fakültesi' nde 6 ay süren Pedagojik Formasyon Eğitimi tamamladı. 2015 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.