

## Akrilamid varlığında pirol oligomerlerinin spektroeletrokimyası

Gürsel SÖNMEZ , A. Sezai SARAÇ\*

İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

### Özet

*Pirol radikal kationlarını stabilize eden ve reaksiyonun spektroskopik ve spektroeletrokimyasal olarak takibini sağlayan akrilamid varlığında pirolün elektropolimerizasyonu sırasında çözünen pirol oligomerleri karakterize edildi Uygulanan elektriksel şartların rolü ve akrilamid varlığının çözültide oluşan pirol oligomerlerine ve elektrot yüzeyindeki sonuç polimerine etkisi araştırıldı. Çözünen ve çözünmeyen ürünler 4-noka prop tekniği, döngülü voltamogram, UV-görünen ve FTIR spektroskopisi kullanılarak karakterize edildi. Polipirol ve Poli(pirol-akrilamid) serbest duran filmleri sırasıyla 90 ve 1 S/cm iletkenlik değerleri vermiştir. Spektroskopik siklovoltametik ve iletkenlik sonuçları ara ürünlere akrilamidin katıldığını desteklemiştir ki bu endüstride uygulama alanları bulabilir.*

**Anahtar Kelimeler:** pirol oligomerleri, polipirol, akrilamid, kopolimer, spektroeletrokimya.

## Application of fracture mechanics models to notched concrete disc specimens

### Abstract

*Various soluble pyrrole oligomers were obtained during electropolymerization of pyrrole in the presence and absence of acrylamide in an acetonitrile solution containing sodium perchlorate and monomers. The role of applied electrical conditions and effect of the presence of acrylamide on the formation of pyrrole oligomers in the solution and resulting polymer on electrode surface were investigated. The soluble and insoluble products were characterized by using UV-visible and FTIR spectroscopy, cyclic voltammetry and four-point probe technique. The resulting polymers on the electrode surface were investigated and the presence of acrylamide in the resulting polymer was supported by electrochemical measurements, spectroscopic results and conductivity. Polypyrrole and poly (pyrrole-acrylamide) free-standing films had conductivities of 90 and 1 S/cm, respectively. The redox properties of the new polymer have been studied for sensor applications. Although the conductivity of the copolymer of pyrrole with acrylamide decreased about 100 times, it has still a considerable conductivity with better mechanical properties than pure PPy. Moreover, the possible formation of the copolymer of pyrrole with acrylamide may give solubility to the polymer which is very important feature for the practical applications of PPy in industry.*

**Keywords:** Concrete disc specimen, size effect, fracture parameters, splitting tensile strength.

---

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: A. Sezai SARAÇ. sarac@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 31 53.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi'nde tamamlanmış olan "Pirol ve tiofen içeren polimer ve kopolimerlerin karakterizasyonu" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 06.05.2002 tarihinde dergiye ulaşmış, 13.09.2002 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.05.2003 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Giriş

Polipirol (PPy) teknolojik uygulamalar için kullanışlı optik ve elektriksel özellikleri, oksitlenmiş haldeki kararlılığı, sentezinin kolaylığı gibi bir takım sebeplerden dolayı en çok çalışılan iletken polimerlerden birisidir

(Diaz ve Bargon, 1986; Skotheim v. diğ., 1998). Bir çok rapor çözücü, elektrolit, eklenecekler, fonksiyonel sübstituentler ve elektrot potansiyeli gibi oksidasyon şartlarının sonuç polimerinin özelliklerine etkisini açıklamaktadır (Diaz, v. diğ., 1981a; Diaz, v. diğ., 1981b; Warren ve Anderson, 1987; Vork ve Janssen, 1988; Downard ve Pletcher 1986). İletken polimerler ile ilgili karşılaşılan problemlerden biri bunların delokalize pi elektronları ve çapraz bağlanmaları yüzünden herhangi bir çözücüde çözünmemesidir ki bu pratik uygulamalar için istenmeyen bir durumdur (Reddinger ve Reynolds, 1999). PPy'nin çözünürlük probleminin üstesinden gelmek için değişik oksitleme ajanları kullanılarak polianyon varlığında pirol oksidatif olarak polimerleştirilmiştir (Bjorklund ve Liedberg, 1986; Saraç v. diğ., 1996; Ustamehmetoğlu v. diğ., 1999). Fakat araştırmamızın başka bir yönü de pirolün polimerizasyonu sırasında çözünen ara ürünlerin eldesi ve karakterizasyonudur (Diaz, v. diğ., 1981b, Zotti v. diğ., 1987, Raymond ve Harrison, 1993). Spektroskopik ve elektrokimyasal anlamda çözünen pirol ara ürünlerinin karakterizasyonunun kolaylığı pirolün polimerizasyon mekanizmasının anlaşılması açısından yardımcı olacağından bipiroliden heptapirole kadar bir seri oligomer hazırlanmış ve aseto-nitrilde çalışılmıştır (Ropoport ve Holden 1962; Ropoport v. diğ., 1964, Zotti v. diğ., 1992).

Elektropolimerizasyon, çözücü, monomer konsantrasyonu, elektrolit çeşidi, sıcaklık, elektrot malzemesi ve uygulanan elektriksel şartlar gibi bir çok deneysel değişken içerir. Polimerler potansiyostatik, galvanostatik veya siklik potansiyel taraması ile biriktirilebilir. Uygulanan elektriksel şartlar PPy filmlerinin hem yapısını hem özelliklerini ve polimer üretme hızını etkilemektedir (Otero ve

Delaretta, 1988; Zhou ve Heinze, 1999). Örneğin, oksidasyon potansiyelindeki düşüş polimerin iletkenliğini arttırdığı gibi polimerin maksimum absorpsiyonunda bataklık kaymaya sebep olur ki bu da konjugasyonun göstergesi (az dallanma), daha uzun zincir ve daha az yapısal bozukluk demektir. Yüksek monomer konsantrasyonu genellikle ortamdaki nükleofiller ile oksitlenmiş polimerin veya radikal katyonların yarışını engellemek için kullanılır fakat bu parametreler genellikle monomerin oksidasyon potansiyeline bağlıdır. Eğer monomer pirol gibi kolay oksitleniyorsa, parazitik reaksiyonların yarışı fazla önemli değildir ve millimolar seviyelerindeki konsantrasyonlar polimerizasyon için kullanılabilir. Bir önceki çalışmamızda, yüksek konsantrasyondaki akrilamid gibi bir komonomerin varlığının pirolün polimerizasyonuna etkisini ve pirolün polimerizasyon reaksiyonu sırasında yüksek konsantrasyonda akrilamidin varlığının oligopirol ara ürünlerini stabilize ettiğini rapor etmiştik (Saraç v. diğ., 1999). Önceki çalışmamızın ışığında bu çalışmada, uygulana elektriksel şartlara bağlı olarak akrilamid varlığının hem çözeltide oluşan çözünen oligomerlere hem de elektrod yüzeyinde oluşan çözünmeyen polimere etkisi ve oligomerler ile akrilamid arasındaki olası etkileşimler rapor edilmiştir.

## Deneysel kısım

### Malzemeler

Pirol (Merck), akrilamid (Merck), sodyum perklorat (Fluka) ve KBr (Fluka) saflaştırılmadan alındığı gibi kullanılmıştır. Asetonitril (Riedel-deHaen) kullanılmadan önce calsiyum hidrat üzerinde destillenmiştir. İndiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam elektrotlar (0.7 cm x 5 cm,  $R \leq 10 \Omega/\square$ ) in-situ spektroeletrokimyasal ölçümler için kullanılmıştır.

### Polimerizasyon

Polimerizasyon reaksiyonları Potentiostan Wenking POS 73 model potansiyostat kullanılarak içerisinde 20 mM pirol, 120 mM akrilamid (varken ve yokken) ve 0.1 M LiClO<sub>4</sub> içeren asetonitril çözeltisinde Ag/Ag<sup>+</sup> referans

elektroda karşı elektrokimyasal olarak sabit potansiyel ve siklik potansiyel tarama metodları ile gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik biriktirme için Fluke-715 Volts/mA kalibratör kullanılmıştır. In-situ spektroeletrokimyasal çalışmalar bir UV-görünen kuartz hücre içerisinde çözünen kısımlar için; iki Pt-levha çalışan ve yardımcı elektrot ve Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektrot, çözünmeyen kısımlar için; çalışan elektrot olarak ITO kaplı cam elektrot, Pt tel yardımcı elektrot ve Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Serbest duran PPy ve P(Py-AAm) filmleri 0.1 mA/cm<sup>2</sup> sabit akım yoğunluğunda paslanmaz çelik elektrotlar kullanılarak aynı elektrolit sisteminde biriktirilmiştir.

### Karakterizasyon

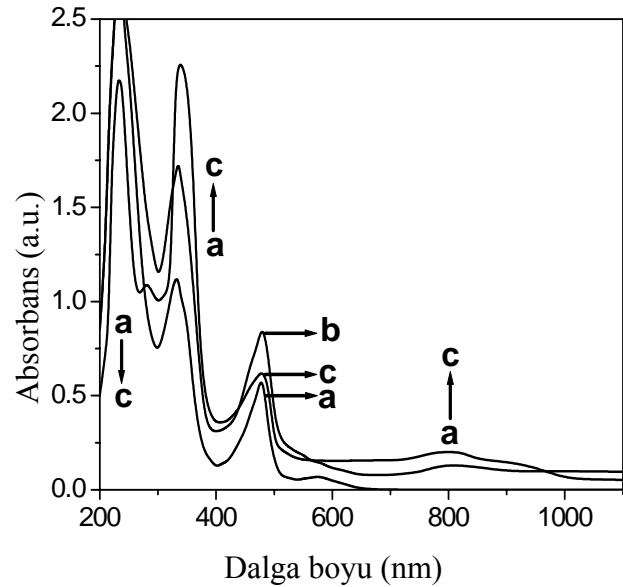
In-situ spektroeletrokimyasal çalışmalarda bir UV-görünen kuartz hücre içerisinde üç elektrot kullanılmış ve potansiyel adımları bir Wenking Model LB 81 M laboratuvar potansiyostatı ile değiştirilmiştir. Bütün reaksiyonlar 200 ile 1100 nm aralığında UV-görünen spektrofotometresi (Shimadzu UV-160A) ile görüntülenmiştir. Ürünlerin IR spektrumları KBr diskleri kullanılarak Jasco 5300 FTIR spektrofotometresinde kaydedilmiştir. Döngülü voltamogram çalışmaları bir hücrede Pt buton çalışan, Pt-levha yardımcı ve Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektrotları kullanılarak azot atmosferi altında Potentioscan Wenking POS 73 model potansiyostat ile Kipp and Zonen X-Y kaydedicisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Serbest duran filmlerin iletkenliğine 4-nokta prop yöntemi ile bakılmıştır (Massel ve Giang, 1983). İletkenlik için 4-nokta prop yöntemi kullanılırken film kalınlığının bilinmesi gereklidir. İletkenlik ölçümleri için  $\sigma = (I/V) * (\ln 2 / \pi * L)$  formülü kullanılmıştır. Burada;  $\sigma$  iletkenlik (S/cm), I dış proplardan geçen akım (Amper), V iç proplar arasındaki potansiyel fark (Volt) ve L filmin kalınlığını (cm) ifade eder. Film kalınlığını belirlemek için iki yol izlenmiştir: (1) kalınlık kumpas ile ölçülmüş, (2) polimerizasyon sırasında geçen toplam yükten film kalınlığı hesaplanmıştır. Dış proplara Fluke-715 volts/mA kalibratör ile sabit akım uygulanınca iç proplarda oluşan potansiyel fark Brymen

BM837RS Profesyonel Multimetre ile ölçülmüştür.

### Sonuçlar ve tartışma

#### Absorpsiyon bandlarının belirlenmesi

Bir UV-görünen kuartz hücre içerisinde iki Pt-levha çalışan ve yardımcı elektrot ve Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektrot kullanılarak NaClO<sub>4</sub> içeren asetonitril (ACN) çözeltisinde 20 mM pirol elektrokimyasal olarak sabit potansiyelde polimerleştirilmiştir. Elektrotlar sistem ışığın geçeceği şekilde dizayn edilmiştir. Elektropolimerizasyon sırasında polimerizasyon çözeltisinin absorpsiyon spektroskopisi UV-görünen spektrofotometresi ile izlenmiştir. Şekil 1'de 0.1 M NaClO<sub>4</sub> içeren ACN içerisinde 20 mM pirolün 0.6, 0.8 ve 1.0 V'ta polimerizasyonu sırasında elde edilen polimerizasyon çözeltisinin spektroskopisi görülmektedir.

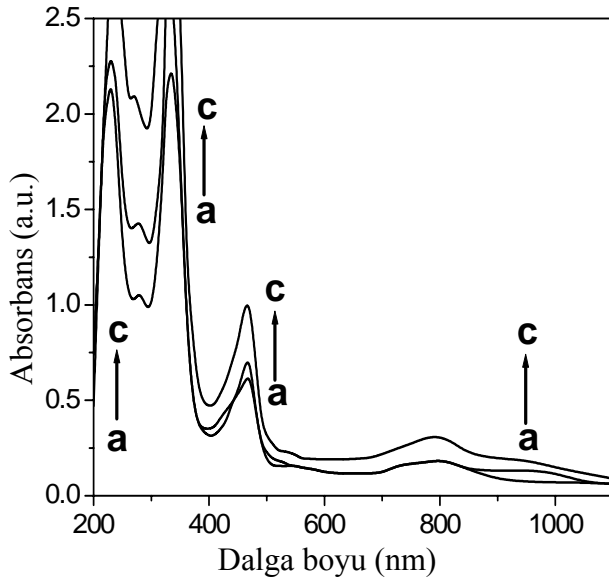


Şekil 1. 20 mM pirolün 0.1 M NaClO<sub>4</sub> içeren ACN çözeltisinde Ag/Ag<sup>+</sup>'ya karşı üç farklı potansiyelde; (a) 0.6 V, (b) 0.8 V, (c) 1.0 V'ta elektropolimerizasyonu sırasında elde edilen absorpsiyon spektrumu (t = 10 dak).

Bütün spektrumlar polimerizasyondan 10 dakika sonra kaydedilmiştir. Uygulanan elektriksel şartlara bağlı olarak polimerizasyon çözeltisindeki ürünler orjinal spektrumdan farklı özellikler göstermektedir.

Örneğin, 0.6 V potansiyel uygulandığında, 230, 335, 470 ve 580 nm olmak üzere dört farklı dalga boyunda dört farklı pik elde edilmiştir. Bu pikler sırasıyla pirol monomeri, pirol oligomerleri, polipirol ve düşük enerjili yük taşıyıcılarına (radikal katyonlar) aittir (Raymond v. diğ, 1993, Zotti v. diğ, 1992). 335 nm ve 470 nm'deki çözünen pirol oligomerleri ve polipirolün absorpsiyonu oksidasyon potansiyelinin 0.8 V'a yükseltilmesi ile artmaktadır ki bu buralarda oluşan ürünlerin konsantrasyonunun uygulana potansiyelin artması ile arttığını gösterir. Ayrıca 800 nm'de daha düşük enerjilerdeki yük taşıyıcılarına (dikasyon) ait bir absorpsiyon gözlenmiştir.

Yüksek potansiyellerde (1.0 ile 1.6 V arası) 230 ve 470 nm'de ki absorpsiyonların şiddeti düşmüş ve 335 ve 800 nm'deki absorpsiyonların şiddeti artmış ve 285 nm'de yeni bir pik oluşmuştur (Şekil 2).



Şekil 2. 20 mM pirolün 0.1 M NaClO<sub>4</sub> içeren ACN çözeltisinde Ag/Ag<sup>+</sup> ya karşı üç farklı potansiyelde; (a) 1.0 V, (b) 1.3 V, (c) 1.6 V'ta elektropolimerizasyonu sırasında elde edilen absorpsiyon spektrumu (t = 10 dak).

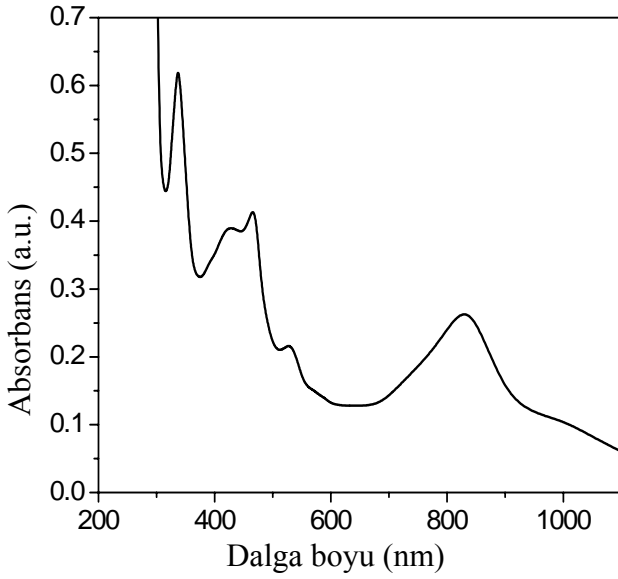
Yüksek potansiyellerde 230 nm'deki düşüş ve 335 nm ile 800 nm'deki absorpsiyon şiddetindeki artış monomerin daha konjuge sistemlere (335 nm) ve yüklü parçacıklara (800 nm)

dönüştüğünün göstergesidir. Buna ek olarak 285 nm'deki yeni pik oluşumu ile 470 nm'deki absorpsiyon şiddetindeki azalma, 335 nm'de oluşan ürünlerde daha düşük zincir uzunluğunda oligomerlerin oluşumu ve 470 nm'deki polipirollerden 800 nm'de yüklü parçacıkların oluşumu ile açıklanabilir.

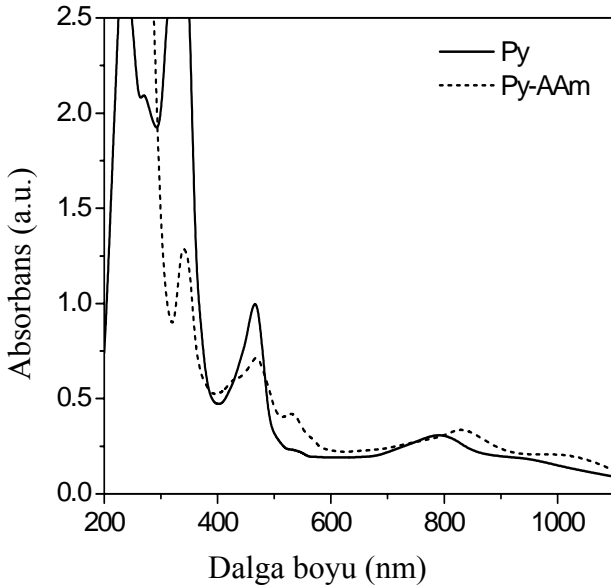
#### Akrilamidin etkisi

Önceki çalışmamızda (Saraç v. diğ, 1999), akrilamid gibi bir komonomerin pirolün elektropolimerizasyonu sırasındaki varlığının hem sonuç polimerini hemde çözültide oluşan ara ürünleri etkilediği ve stabilize ettiği gözlenmiştir. Pirolün polimerizasyon mekanizmasının anlaşılması açısından akrilamid gibi bir komonomerin polimerizasyon çözültisinde bulunması avantaj olabilir. Örneğin, polimerizasyon çözültisinde akrilamidin varlığı pirolün polimerizasyon hızında dikkate alınabilecek bir düşüşe sebep olmakta ve ara ürünlerin tanımlanmasını sağlamaktadır. Kullanılan deneysel şartlarda, akrilamid poliakrilamid vermek üzere polimerleşmemektedir fakat pirol polipirol vermek üzere kolayca polimerleşmektedir. Bir UV-görünen kuartz hücre içerisinde iki Pt-levha çalışan ve yardımcı elektrot ve Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektrot kullanılarak NaClO<sub>4</sub> içeren asetonitril (ACN) çözeltisinde 20 mM pirol ile 120 M akrilamid karışımının elektrokimyasal olarak 0.8 V sabit potansiyeldeki polimerleşmesi sırasındaki çözeltinin spektrumu Şekil 3'de verilmiştir. 430 ve 525 nm'deki iki yeni ek pik pirol oligomerlerinin akrilamid ile etkileşmesinden oluşmaktadır. Bu yeni pikler aynı şartlarda pirolün homopolimerizasyonu sırasında gözlenmemektedir. Buna ek olarak, akrilamid varlığında 800 nm'de gözlemlenen yüklü çözünen polipirol parçacıklarının (dikasyonlar) dışındaki diğer bütün ara ürünlerin konsantrasyonu da düşmüştür.

Akrilamidin pirolün polimerizasyonuna yüksek potansiyellerdeki etkisini anlamak için 1.6 V'taki reaksiyon örnek olarak seçilmiştir. Bu potansiyeldeki pirol ve pirol-akrilamid polimerizasyonlarından elde edilen çözeltinin spektrumu karşılaştırmalı olarak Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 3. 20 mM pirol ve 120 mM akrilamid karışımının 0.1 M NaClO<sub>4</sub> içeren ACN çözeltisinde Ag/Ag<sup>+</sup>'ya karşı 0.8 V'ta 10 dakika in-situ elektropolimerizasyonu sonunda elde edilen absorpsiyon spektrumu



Şekil 4. 20 mM pirolün 120 mM akrilamid varlığında ve yokluğunda 0.1 M NaClO<sub>4</sub> içeren ACN çözeltisinde Ag/Ag<sup>+</sup>'ya karşı 1.6 V'ta 10 dakika in-situ elektropolimerizasyonu sonunda elde edilen absorpsiyon spektrumu.

Akrilamid monomeri 300 nm'nin altındaki dalga boylarında şiddetli absorpsiyona sahip olduğu için ve çözeltide yüksek

konsantrasyonda bulunduğu için, 300 nm'nin altındaki absorpsiyonların akrilamid varlığında gözlemlenmesi mümkün değildir. Buna ek olarak, akrilamid varlığında 335 ve 470 nm'deki parçacıkların absorpsiyonundaki düşüş bunların konsantrasyonunun düştüğünü ve muhtemelen akrilamid ile etkileştiğini gösterir. Akrilamid varlığında 525 nm'de yeni pik oluşması ve 800 nm'deki pikin daha uzun dalga boylarına kayması da akrilamidin pirol ara ürünleri ve polipirol ile etkileştiğinin göstergesidir. Benzer değişim polimerizasyon düşük potansiyellerde yapılınc da gözlenmiştir. Polimerizasyon sırasında akrilamidin varlığının başka önemli bir sonucuda pirolerin daha konjuge sistemlere çevrilmesinin zorluğu ve bu pirolerin çözeltide herhangi bir çökme olmadan uzun süre karalı kalabilmesidir ki bu pirol polimerizasyonunun nükleer mekanizmasının anlaşılması açısından çok önemlidir. Örneğin, akrilamidin varlığındaki polimerizasyon sırasında reaksiyon kabında bazı pirol parçacıklarının bir kaç gün sonra bile çökmeden kaldığı gözlenmiştir.

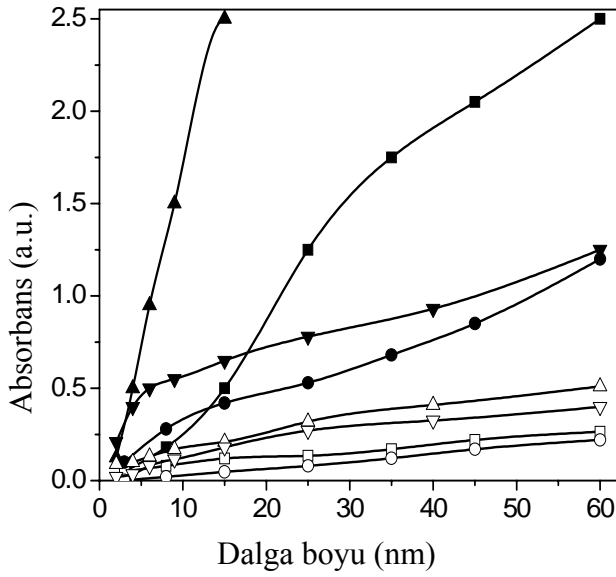
Bunun sebebi, akrilamid ile etkileşimden dolayı pirol ara ürünlerinin stabilizasyonudur. Akrilamid ayırımı ile elde edilen bu çözünür ürünler iletken tekstiller ve antistatik kaplamalar gibi bir takım uygulamalarda kullanılabilir.

#### Kinetik çalışma

Çözeltide ara ürünlerin oluşumu ve bir sübatrat üzerine birikme doğrudan pirolün polimerizasyon hızı ile orantılıdır. Bu nedenle polimerizasyon sırasında çözeltide oluşan ara ürünlerin konsantrasyonundaki değişim spektrofotometre ile atkip edilmiş ve absorpsiyondaki zamanla değişim Şekil 5'te verilmiştir.

Şurası çok açıktır ki, polimerizasyon zamanı arttıkça polimerizasyon çözeltisinden daha fazla elektriksel yük geçtiği için 335 ve 470 nm'de absorblayan ürünlerin konsantrasyonunda da artış olacaktır. Pirolün polimerizasyonu için 335 nm'de absorblayan ürünlerin konsantrasyonundaki artış diğer ürünlerle kıyaslanınca oldukça hızlıdır fakat pirol ile birlikte akrilamid varlığında 335 ve 470 nm'lerdeki

absorpsiyondaki zamanla artışın buralarda absorblayan ürünlerle akrilamidin etkileşmesinden dolayı yavaşladığı gözlenmektedir.



Şekil 5. 335 ve 470 nm'lerdeki absorpsiyondaki uygulanan potansiyele bağlı olarak zamanla değişim: Py (335 nm) 1.0 V'ta (▲), Py-AAm (335 nm) 1.0 V'ta (Δ), Py (335 nm) 0.8 V'ta (■), Py-AAm (335 nm) 0.8 V'ta (□), Py (470 nm) 1.0 V'ta (▼), Py-AAm (470 nm) 1.0 V'ta ( ), Py (470 nm) 0.8 V'ta (●), Py-AAm (470 nm) 0.8 V'ta (○).

Pirolün homopolimerizasyonu ve kopolimerizasyonu sırasında farklı dalga boylarında gözlemlenen absorpsiyonların karşılaştırması hangi tür pirol ara ürünlerinin akrilamid ile etkileştirildiğinin göstergesi olduğu için farklı uygulana potansiyelerde pirol ve pirol-akrilamid polimerizasyonları için 15 dakika sonrasındaki 335 ve 470 nm'lerdeki absorpsiyonlar karşılaştırılmış ve sonuçlar Tablo 1'de özetlenmiştir. Hem pirol homopolimerizasyonu hem de piro-akrilamid polimerizasyonu için 335 nm'de absorblayan pirol ara ürünleri, 470 nm'de absorblayan polipirol ve 800 nm'de absorblayan yüklü polipirolerin konsantrasyonunda dalga boyu arttıkça azalma gözlemlenmektedir. Örneğin, 0.8 V'taki pirol polimerizasyonu için 335, 470 ve 800 nm'lerdeki absorpsiyonlar sırasıyla 0.50, 0.42 ve 0.05'tir.

Tablo 1. Pirol ve pirol-akrilamidin farklı potansiyelerde polimerizasyonları sırasında farklı dalga boylarında elde edilen absorpsiyon değerleri ve bu değerlerin birbirine oranı

	Py	Py-AAm	Py/Py-AAm	
0.8 V	A <sub>335</sub>	0.50	0.12	4.17
	A <sub>470</sub>	0.42	0.048	8.75
	A <sub>800</sub>	0.05	2x10 <sup>-3</sup>	25.0
1.0 V	A <sub>335</sub>	2.50	0.21	11.9
	A <sub>470</sub>	0.68	0.15	4.5
	A <sub>800</sub>	0.07	0.02	3.5

Benzer sonuçlar pirolün 1.0 Volttaki homopolimerizasyonu ve pirolün akrilamid ile 0.8 ve 1.0 Volttaki kopolimerizasyonu içinde elde edilmiştir. Burada dikkate alınması gereken önemli nokta bu dalga boylarında elde edilen absorpsiyonlarının homo ve kopolimerizasyon için oranıdır. 0.8 Volttaki çözünen ürünlerin absorpsiyonlarının homopolimerizasyondakinin kopolimerizasyona oranı dalga boyu arttıkça arttığı halde 1.0 Voltta aynı oran düşmektedir. Bu sonuç akrilamidin yüksek potansiyelerde daha konjuge ve yüklü pirol oligomerleri ile daha kolay etkileştiğini gösterir (Saraç v. diğ., 1999).

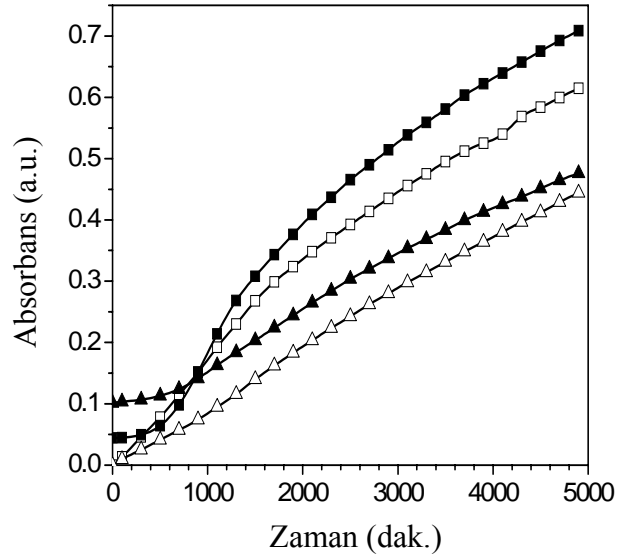
Pirol oligomer zicirindeki monomer ünitesi arttıkça oksidasyon potansiyeli düşmesine rağmen pirol oligomerlerinin birbiri ile veya başka monomer ile reaksiyonu daha yavaş gerçekleşmektedir (Nalwa, 1997). Fakat akrilamidinde polimerizasyonu pirol ile kıyaslandığında oldukça yavaştır.

Eğer pirol oligomerleri ve akrilamidin her ikisi de polimerizasyon sırasında aynı anda reaksiyon kabında tutulabilirse kopolimer oluşumu için birbirleri ile yarışabilirler. Pirolün polimerizasyonu sırasında akrilamidin reaksiyon karışımındaki varlığı pirol oligomerleri ile akrilamidin yarışabilir hızları ve akrilamidin sörfektant özelliğinden dolayı bir komonomer oluşturabilir (Mark v. diğ., 1964). Polimerizasyon sırasıyla 0.8 V ve 1.0 V'ta gerçekleştirildiğinde 335 nm'de pirol polimerizasyonu sırasında elde edilen

absorbansların pirol-akrilamid polimerizasyonu sırasında elde edilenlere oranı 4.17'den 11.9'a çıkarken; 470 nm'de 8.75'den 4.5'e ve 800 nm'de 25.0'den 3.5'e düşmektedir (bakınız Tablo 1). Bu sonuçlardan özellikle yüksek oksidasyon potansiyellerinde 335 nm'deki düşüşten bu dalga boyunda absorblayan ürünlerin akrilamid ile daha kolay etkileştiği çıkarılabilir. 335 nm'de absorblayan pirol oligomerleri Zotti v. diğ. (1992) ve Luo v. diğ. (1998) tarafından tetramer olarak sırasıyla deneysel ve teorik hesaplar sonucunda tanımlanmıştır. Bir önceki çalışmamız sırasındaki elemental analiz ölçüm sonuçları da benzer şekilde 4 pirol ünitesine karşılık 1 akrilamidin birleştiğini göstermiş olduğundan buradaki sonuçlardan sonuç ürününde her tetramer pirole karşılık bir akrilamid birimi vardır.

Başka bir sübstrat üzerine polimerin birikmeside polimerizasyon hızının başka bir göstergesidir. Polimerin ITO-kaplı cam sübstrat üzerine birikmesi kuartz UV-görünen hücresi içinde in-situ olarak hem pirol hem de pirol-akrilamid polimerizasyonları için 0.1 M NaClO<sub>4</sub> içeren ACN çözeltisinde takip edilmiştir. 10<sup>-3</sup> mA/cm<sup>2</sup> gibi çok düşük akım yoğunluğunda polimerizasyon ile çözelti yerine tamamen elektrot yüzeyine birikme sağlanmıştır.

Şekil 6'da 400nm ve 1000 nm'de ITO-kaplı cam sübstrat üzerinde pirol ve pirol-akrilamid karışımlarının polimerizasyonu sırasında zamanla absorsiyondaki değişim verilmektedir. Bu iki dalga boyunun seçilmesinin sebebi katı polimerin  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerinin ve düşük enerjili yük taşıyıcılarının bu iki dalga boyunda absorblamasıdır. Her iki dalga boyunda da düzenli artış homojen ve düzgün bir birikimin olduğunun göstergesidir. 400 ve 1000 nm'lerde akrilamid varlığında daha yüksek absorsiyon elde edilmesi bu monomerin PPy içine katılarak pirol-akrilamid kopolimeri oluştuğunun bir göstergesidir. Pirol-akrilamid ve pirol polimerizasyonlarının absorsiyonları arasındaki fark başlangıç (t=10 dak) ve sonda (t= 5000 dak) 400nm'de 0.094'ten 0.032 ye (3 kat) düşerken aynı fark 1000 nm'de neredeyse 3 kat artarak 0.031'den 0.094'e çıkmaktadır.



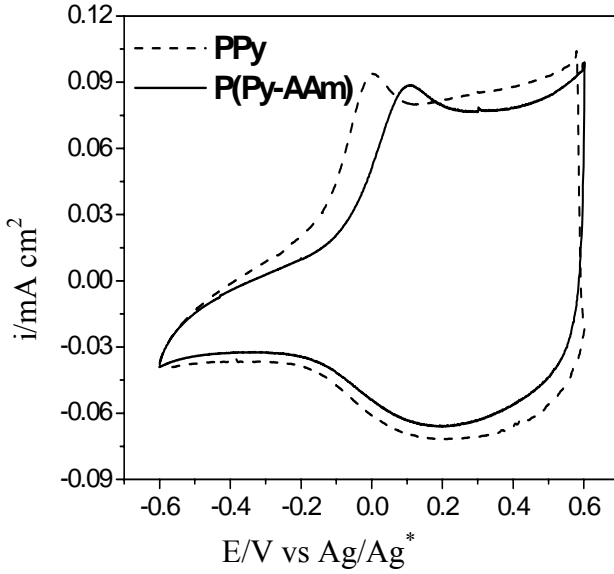
Şekil 6. ITO kaplı cam elektrot üzerine polimer birikmesi sırasında 400 ve 1100 nm'deki absorbans değişimi: polipirol ( $\Delta$ : 400 nm ve  $\square$ : 1000 nm) ve poli(pirol-akrilamid) ( $\blacktriangle$ : 400 nm and  $\blacksquare$ : 1000 nm).

Akrilamid varlığındaki polimerizasyon sırasında 1000 nm'deki absorsiyondaki daha yüksek artış bu dalga boyunda akrilamidin pirol ürünleri ile daha fazla etkileştiğinin bir göstergesi olabilir. Bu sürpriz değildir çünkü 1000 nm'de absorblayan ürünler polipirol için yüklü radikallerdir ve akrilamidde radikal polimerizasyonu tercih eder.

### Elektrokimya

Pt button elektrot üzerinde polipirol ve poli(pirol-akrilamid) filmleri 0.1 M NaClO<sub>4</sub> ve monomerleri içeren ACN çözeltisinden galvanostatik olarak 0.1 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda hazırlandı. Toplam 100mC/cm<sup>2</sup> yük geçirildi. Şekil 7'de bu polimer filmlerinin monomersiz 0.1 M NaClO<sub>4</sub> içeren ACN çözeltisindeki 20 mV/sn tarama hızı ile döngülü voltamogramları verilmiştir. Polipirol ve Poli(pirol-akrilamid) filmleri ayrı ayrı yapılaraya sahip oldukları için polimerin oksidasyon potansiyeli akrilamid yapıya girince daha pozitif potansiye kaymaktadır (0.0 Volttan 0.1 Volta). Polimer filmde akrilamid varlığı polimerin iletkenliğini de etkilemektedir ve hem anodik hem de katodik pikte düşüşe sebep olarak

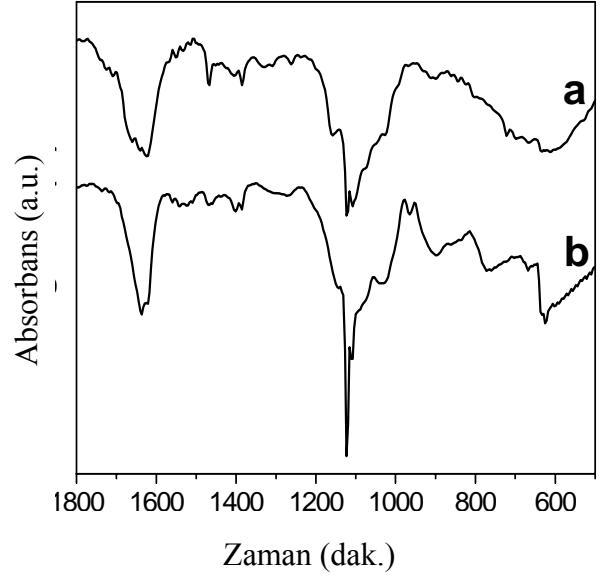
sistemden geçen toplam yükte düşüşe sebep olmaktadır (Şekil 7).



Şekil 7. 0.3  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki polipirol ve poli(pirol-akrilamid) filmlerinin 0.1 M  $\text{NaClO}_4$ -ACN çözeltisindeki döngülü voltamogramı. Tarama hızı: 20 mV/s.

### Serbest duran filmlerin karakterizasyonu

Polipirol ve poli(pirol-akrilamid) serbest duran filmleri daha önceden tarif edilen elektrolit sisteminde 0.1 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda galvanostatik olarak paslanmaz çelik elektrotlar üzerinde hazırlandı. Şekil 8'de oksitlenmiş (a) polipirol ve (b) poli(pirol-akrilamid) serbest duran filmlerinin KBr pelet kullanılarak çekilmiş FTIR spektroskopisi görülmektedir. Pirol halkasındaki konjuge çift bağları 1100 cm<sup>-1</sup> civarında 1028, 1120 ve 1154 cm<sup>-1</sup> olmak üzere üçe ayrılmış halde absorblamaktadır (Lord ve Miller 1942, Jones, 1966). Poli(pirol-akrilamid) filmleri için bu piklerin şiddetinde değişme ve az bir kayma görülmektedir. Örneğin, 1154 cm<sup>-1</sup>'deki pik 1139 cm<sup>-1</sup>'e kaymakta ve 1020 cm<sup>-1</sup>'deki pikin şiddeti akrilamid varlığında artmaktadır (Şekil 8(b)). Ayrıca 630, 770 ve 965 cm<sup>-1</sup>'de görülen yeni pikler akrilamidin varlığını veya pirol ile akrilamidin etkileştiğini göstermektedir. 1640 cm<sup>-1</sup> civarındaki keskin pik akrilamiddeki C=O ve ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>'nin poli(pirol-akrilamid)deki varlığını açıkça göstermektedir.



Şekil 8. Elektrokimyasal olarak hazırlanmış (a) polipirol, ve (b) poli(pirol-akrilamid) serbest duran filmlerinin FTIR spektrumları.

### Sonuçlar

Pirolün polimerizasyonu sırasında çözünen pirol oligomerleri elde edildi ve elektrod yüzeyindeki sonuç polimerine ve çözeltideki oligomerlerin stabilitesine uygulanan elektriksel şartların ve akrilamidin etkisi araştırıldı. Sonuç polimerinde akrilamidin varlığı spektroskopik ve elektrokimyasal ölçümlerle desteklenmiştir. Olası uygulamalar için yeni polimerin redoks özellikleri karşılaştırmalı olarak çalışıldı. Pirol-akrilamid kopolimerinin iletkenliği yaklaşık 100 kat düşmesine rağmen saf polipirole göre daha iyi mekanik özelliklerle hala ciddiye alınabilecek bir iletkenliğe sahiptir. Ayrıca, pirol oligomerleri ile akrilamidin olası etkileşimi dolayısıyla bu oligomerlerin çözeltide stabil kalması pirolün mekanizmasını aydınlatmak açısından yardımcıdır. Akrilamidin polipirol içerisine girişi akrilamidin anyonik yapısından dolayı sonuç polimerine çözünürlük kazandırmaktadır. Bu da antistatik kaplama ve iletken tekstil gibi bir takım uygulamalar bulunmasını sağlar.

### Kaynaklar

Bjorklund R. B. ve Liedberg B., (1986). *J. Chem. Soc. Chem Commun* 1293.



- Diaz A. F. ve Bargon J., (1986). *Handbook of Conducting Polymers* (Edited by T.A. Skotheim): Dekker, New York Vol I, pp. 81-115.
- Diaz A. F., Crowley J., Bargon J., Gardini G. P. ve Torrence J. B., (1981a). *J Electroanal Chem* **121**: 355.
- Diaz A. F., Martinez A. ve Kanazawa K. K., (1981b). *J Electroanal Chem* **130**, 181.
- Downard A. J. ve Pletcher D. J., (1986). *J Electroanal Chem* **206**, 139.
- Jones R. A., (1966). *Aust J Chem* **19**: 289
- Lord R. C. ve Miller F. A., (1942). *J Chem Phys* **10**: 328.
- Luo Y., Ruud K., Norman P., Jonsson D. ve Agren H., (1998). *J Phys Chem B* **102**, 1710.
- Mark N. F., Gaylord N. G. ve Bikales N. M., (1964). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., **1**, p. 177.
- Massel L. H., Giang R., (1983).eds. *Handbook of Thin Film Technology*, 13 New York: McGraw Hill.
- Nalwa H. S. (ed), (1997). *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, **2**, John Wiley & Sons, sayfa 472.
- Otero T. F., ve Delaretta E., (1988).*Synth Met* **26**: 79.
- Raymond D. E. ve Harrison D. J., (1993). *J Electroanal Chem* **355**, 115.
- Reddinger J. L., Reynolds J. R., (1999).*Adv Polym Sci* **145**, 57.
- Ropoport H. ve Holden K. G., (1962). *J Am Chem Soc* **84**, 635.
- Ropoport H., Castagnoli N. ve Holden K. G., (1964). *J Org Chem* **29**, 883.
- Saraç A. S., Sönmez G., Ustamehmetoğlu B., Mustafaev M. I., (1996).*J Polym Sci Part A: Polym Chem* **35**, 1255.
- Saraç A. S., Sönmez G. ve Ustamehmetoğlu B., (1999).*Synth Met* **98**, 177.
- Skotheim T. A., Elsenbaumer R. L., Reynolds J. R., (1998). *Handbook of Conducting Polymers*, 2<sup>nd</sup> ed.; Marcel Dekker: New York.
- Ustamehmetoglu B., Bayulken S., Ozkara S., Sonmez G., Sarac A. S. (1999). *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **37**, 1115.
- Vork F. T. A. ve Janssen L. J. J., (1988).*Electrochim Acta* **33**, 1513.
- Warren L. F. ve Anderson P. J., (1987). *J Electrochem Soc* **134**, 101.
- Zhou M. ve Heinze J., (1999). *Electrochim Acta* **44**: 1733.
- Zotti G., Cattarin S. ve Comisso N., (1987). *J Electroanal Chem* **235**, 259.
- Zotti G., Martina S., Wegner G., Schluter A. D., (1992). *Adv Mater* **4**, 798.