

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİ(ORGANOFOSFAZEN) İÇEREN KARBON
NANOTÜP NANOKOMPOZİTLERİNİN
HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ

Elif OKUTAN
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2012

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİ(ORGANOFOSFAZEN) İÇEREN KARBON
NANOTÜP NANOKOMPOZİTLERİNİN
HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ

Elif OKUTAN
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Adem KILIÇ

GEBZE
2012



DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 11.06.2012 tarih ve 2012/21 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 28/06.2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Elif OKUTAN' ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof Dr. Adem KILIÇ

ÜYE

: Prof Dr. Zeynel KILIÇ

ÜYE

: Prof Dr. Serap BEŞLİ

ÜYE

: Doç. Dr. Serkan YEŞİLOT

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Ferda HACİVELİOĞLU

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: POLİ(ORGANOFOSFAZEN) İÇEREN KARBON NANOTÜP NANOKOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

YAZARIN ADI: ELİF OKUTAN

Karbon nanotüpler ileri teknoloji malzemesi olarak kullanımları açısından önemli fiziksel/kimyasal özellikleri nedeniyle akademik ve endüstriyel araştırmalarda oldukça ilgi çekmektedir. Fakat organik ve anorganik çözücülerde çözünmemeleri birçok alandaki uygulamalarını engellemektedir. Çözünürlük probleminin aşılmasında CNT yüzeyinin uygun anorganik ve organik polimerler ile modifiye edilmesi etkin bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Organik polimerlerle karşılaştırıldığında inorganik polimerlere göre poli(organofosfazen)lerin kararlılıkları daha yüksektir ve yan gruplarının değiştirilmesi ile özelliklerinde istenilen düzenlemeler yapılabilmektedir.

Bu tez çalışmasında amaç; termal olarak kararlı ve çözünür çok katmanlı karbon nanotüp/ poli(organofosfazen) kompozitlerinin hazırlanmasıdır. Tez çalışması kapsamında (a) %100 kuaterner piridinoksi (PPY), (b) %50 kuaterner piridinoksi ve %50 aromatik alkol (fenol) (PZS), (c) %50 kuaterner piridinoksi ve %50 uzun alifatik zincirli alkol (1-dodekanol) (PDK), (d) %50 kuaterner piridinoksi ve %50 glikol eter [2-(2-metoksietoksi)etanol] (PEG) yan gruplara sahip poli(organofosfazen) türevleri sentezlendi. *f*-MWCNT/poli(organofosfazen) kompozitler *f*-MWCNT ile protonlanmış poli(organofosfazen) türevlerinin (PPY, PZS, PDK, PEG) 4 farklı oranda [$R_{bes} = 1:1; 1:3; 1:5; 1:10$ (w:w)] etkileştirilmesi ile hazırlandı. Elde edilen kompozitlerin (*f*-MWCNT/PPY, *f*- MWCNT/PZS, *f*- MWCNT/PDK, *f*-MWCNT/PET) termal kararlılıkları TGA ile incelendi. Hazırlanan tüm kompozitlerin termal kararlılıkları ve çözünürlükleri göz önüne alınarak *f*-MWCNT/PPY_{1:5}, *f*-MWCNT/PZS_{1:5}, *f*-MWCNT/PDK_{1:5}, *f*- MWCNT/PET_{1:5} kompozitlerinin ideal kompozit bileşimine sahip olduğu belirlendi ve yapıları ³¹P NMR, ¹H NMR, FT-IR, XRD, Raman Spektroskopisi ve EDX ile karakterize edildi,

bu nanokompozitlerin morfolojik özellikleri SEM ve HRTEM ile belirlendi. Hazırlanan nanokompozitlerin suda ve yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde kararlı çözeltileri elde edildi. *f*-MWCNT/poli(organofosfazen) sistemlerinde çözünürlüğün ve termal kararlılığın poli(organofosfazen) üzerindeki yan gruplara göre değişiklik gösterdiği gözlemlendi.

SUMMARY

TITLE OF THESIS: PREPERATION OF POLY(ORGANOPHOSPHAZENE) CONTAINING CARBON NANOTUBE NANOCOMPOSITES AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

AUTHOR: ELIF OKUTAN

Carbon nanotubes attracted considerable attention in academic and industrial organs as advanced materials because of their unique physical/ chemical properties. However, the poor solubility in organic and inorganic solvents limits the function of CNTs and hinders their applications in many fields. Surface modification of CNTs with inorganic and organic polymers is an efficient method to solve this problem. In comparison with organic polymers, inorganic type poly(organophosphazene)s are highly stable macromolecules with adjustable properties depend on the side groups.

The main objective of this thesis is to describe the synthesis of thermally stable and soluble multi-walled carbon nanotube/poly(organophosphazene) composites. The poly(organophosphazene)s substituted with (a) 100% quaternary protonated pyridinoxy (PPY) (b) 50% quaternary protonated pyridinoxy and 50% a aromatic alcohol (phenol) (PZS) (c) 50% quaternary protonated pyridinoxy and 50% a long aliphatic chain alcohol (1-dodecanol) (PDK) (d) 50% quaternary protonated pyridinoxy and 50% a glycol ether [(2-(2-methoxyethoxy)ethanol] (PEG) have been synthesized. *f*-MWCNT/poly(organophosphazene) composites have been prepared by the treatment of the *f*-MWCNT with the protonated polyphosphazenes (PPY, PZS, PDK and PEG) using different feed ratios [$R_{\text{feed}} = 1:1; 1:3; 1:5; 1:10$ (w:w)]. The thermal stability of prepared composites (*f*-MWCNT/PPY, *f*- MWCNT/PZS, *f*- MWCNT/PDK, *f*-MWCNT/PET) have been investigated by TGA. By considering thermal stabilities and solubility of all prepared composites, *f*-MWCNT/PPY_{1:5}, *f*- MWCNT/PZS_{1:5}, *f*-MWCNT/PDK_{1:5}, *f*- MWCNT/PET_{1:5} have been chosen as optimum composite composition and characterized by ³¹P NMR, ¹H NMR, FT-IR, XRD, Raman Spectroscopy and EDX analysis. The morphologic characterizations of the selected nanocomposites have been carried out by SEM and HRTEM. Excellent

dispersions of the nanocomposites in water and common organic solvents have been achieved. The solubility and thermal stability of nanocomposites are depend on the side groups on poly(organophosphazene).

TEŞEKKÜR

Liderliğiyle bizlere yaşamda örnek teşkil eden, nasıl yaşamamız, çalışmamız ve elde etmek istediklerimizi nasıl kazanabilmemiz konusunda bizlere önemli hayat dersleri veren, lisansüstü öğrenimim boyunca öğrencisi olma onurunu taşıdığım bu süreç zarfında özveriyle bilgisini, sabrını ve insani ilgisini esirgemeyen kendisinden çok şey öğrendiğim tez danışmanım çok değerli hocam sayın Prof. Dr. Adem KILIÇ’ a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Üniversite eğitimime başladığım andan itibaren bütün eğitimim boyunca bilgisini, ilgisini esirgemeyen, kendisinden kimyanın temellerini ve anorganik kimyayı öğrendiğim, “fosfazen ve karbon nanotüp” terimlerini ilk kendisinden duyduğum saygıdeğer hocam Prof. Dr. Zeynel KILIÇ’ a lisans öğrenimimde olağanüstü bir deneyime tanıklık etmemi sağladığı için sonsuz teşekkür ederim.

Bu tezin başlangıcından en son cümlesine kadar ki her aşamasında çok büyük emeği, bilgisi, tecrübesi, özverisi olan; birlikte çalıştığım zamanlardaki her türlü işte en ince ayrıntılarla ilgilenen, çok değerli hocam sayın Doç. Dr. Serkan YEŞİLOT’ a saygı ve teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım süresince fikirleriyle beni yönlendiren, tez konumla ilgili çalışmalarımın elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde ve yorumlanmasında emeği olan ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam, Yrd. Doç. Dr. Ferda HACİVELİOĞLU’ na canı gönülden teşekkür ederim.

Tez çalışmamın çok önemli bir bölümünü oluşturan karbon nanotüplerin sentezinde ve konumla ilgili çalışmalarımın elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde ve yorumlanmasında emeği olan, Yrd. Doç. Dr. Saadet BEYAZ KAYIRAN’ a ve Arş. Grv. Gülşah OZAN AYDIN’ a teşekkür ederim.

Sentezlenen bileşiklerin NMR spektrumlarının kaydedilmesinde emeği geçen Uzman İlker ÜN’ e, Raman Spektrumlarının elde edilmelerindeki katkılarından dolayı Yeditepe Üniversitesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mustafa ÇULHA ve Uzman

Şaban KALAY' a, XRD desenlerinin ve HRTEM analizlerinin gerçekleştirilmesindeki katkılarından dolayı GYTE Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Öğretim Üyesi Prof. Dr. Ali ATA ve Uzman Ömer Faruk DENİZ' e teşekkür ederim. Ayrıca, 2010-A-05 No'lu Bilimsel Araştırma Projesine sağladığı maddi destek için GYTE Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca desteğini biran olsun esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Arş. Grv. Dr. Esra TANRIVERDİ EÇİK' e ve Emel ÖNAL' a, eğitimim süresince yardımlarından dolayı mutlu olduğum GYTE Kimya Bölümü öğretim üyesi hocalarıma ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatımın her döneminde desteklerini, sevgilerini, esirgemeyen; başarı ya da başarısızlığımda hep yanımda olan; daima karşılıksız sevip ve de çok sevilen, kendileriyle gurur ve onur duyduğum canım anneme, babama ve kardeşlerim Seda ve Eda'ya tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	IV
SUMMARY	VI
TEŞEKKÜR	VIII
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIII
TABLolar DİZİNİ	XVI
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XVII
TERMOGRAMLAR DİZİNİ	XIX
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Fosfazenler	3
2.1.1. Lineer Poli(organofosfazen)lerin Elde Ediliş Yöntemleri	6
2.1.2. Poli(organofosfazen) Hibrit Sistemler	16
2.1.3. Lineer Polifosfazenlerin Yapısı	20
2.1.4. Polifosfazenlerin Kullanım alanları	22
2.2. Karbon Nanotüpler	25
2.2.1. Karbon Nanotüplerin Yapısı ve Özellikleri	27
2.2.2. Karbon Nanotüplerin Sentezi	31
2.2.3. Karbon Nanotüplerin Saflaştırılması	34
2.2.4. Karbon Nanotüplerin Fonksiyonlandırılması	35
2.2.5. Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları	40
2.3. Karbon Nanotüp/Polimer Nanokompozitler	41
2.3.1. Karbon Nanotüp/ Poli(organofosfazen) Nanokompozitler	42
3. MATERYAL VE YÖNTEM	46
3.1. Cihazlar	46
3.2. Kimyasallar	49
3.3. Kullanılan Kimyasal Maddelerin sentezi ve Çözücülerin Saflaştırılması	50
4. DENEYSEL BÖLÜM	52
4.1. Poli(diklorofosfazen) Sentezi	53

	<u>Sayfa</u>
4.2. PPY Sentezi	54
4.3. PZS' nin Sentezi	55
4.4. PDK' nin Sentezi	56
4.5. PEG' in Sentezi	57
4.6. Çok Katmanlı Karbon Nanotüpler' in Sentezi	58
4.7. Çok Katmanlı Karbon Nanotüpler' in Saflaştırılması	59
4.8. Saflaştırılmış Çok Katmanlı Karbon Nanotüpler' in Fonksiyonlandırılması	60
4.9. f-MWCNT/PPY Nanokompozitlerinin Sentezi	61
4.10. f-MWCNT/PZS Nanokompozitlerinin Sentezi	62
4.11. f-MWCNT/PDK Nanokompozitlerinin Sentezi	63
4.12. f-MWCNT/PEG Nanokompozitlerinin Sentezi	64
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	65
5.1. Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi	65
5.1.1. Polimer 2, 3, 4, 5' in Yapı Analizleri	65
5.1.2. PPY, PZS, PDK ve PEG Polimerlerinin Yapı Analizi	72
5.1.3. s-MWCNT' ninYapı Analizi	78
5.1.4. f-MWCNT' nin Yapı Analizi	84
5.1.5. f-MWCNT/poli(organofosfazen) Nanokompozitlerinin Yapı Analizi	89
5.1.6. f-MWCNT/PPY NanokompozitlerininYapı Analizi	91
5.1.7. f-MWCNT/PZS NanokompozitlerininYapı Analizi	100
5.1.8. f-MWCNT/PDK Nanokompozitlerinin Yapı Analizi	108
5.1.8. f-MWCNT/PEG NanokompozitlerininYapı Analizi	116
5.2. Kompozitlerin Termal, Çözünürlük Ve Yüzey Özelliklerin Değerlendirilmesi	124
KAYNAKLAR	131
EKLER	141
ÖZGEÇMİŞ	161

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

NMR:	Nükleer Magnetik Rezonans
ATR FT-IR:	Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared
TGA:	Termal Gravimetrik Analiz
HRTEM:	Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu,
SEM:	Taramalı Elektron Mikroskobu
GPC:	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
XRD:	X-ışınları kırınımı
EDX:	Enerji Dağılımı X-ışınları Spektroskopisi
CVD	Kimyasal Buhar Birikimi
DCM:	Diklorometan
THF:	Tetrahidrofuran
DMSO:	Dimetilsülfoksit
DMF:	N,N-dimetilformamit
NMP:	N-metilpirolidon
T _d :	Bozunma Sıcaklığı
<i>p</i> -MWCNT:	Saflaştırılmamış Çok Katmanlı Karbon Nanotüp
<i>s</i> -MWCNT:	Saflaştırılmış Çok Katmanlı Karbon Nanotüp
<i>f</i> -MWCNT:	Karboksilik Asit Fonksiyonel Çok Katmanlı Karbon Nanotüp
SWCNT:	Tek Katmanlı Karbon Nanotüp

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. (A) Lineer Fosfazen, (B) Halkalı Fosfazen (C) Polifosfazen' in yapısı.	3
2.2. Trimer ve yüksek molekül kütleli polifosfazenlerde büyük yan gruplardan dolayı oluşan sterik etkinin şematik gösterimi.	12
2.3. Polifosfazenlerin (A) <i>trans-trans</i> , (B) <i>cis-trans</i> konformasyonları.	21
2.4. (A) Tek Katmanlı Karbon Nanotüp (B) Çok Katmanlı Karbon Nanotüp.	26
2.5. Iijima tarafından ilk gözlenen MWCNT' lerin TEM mikrografları.	27
2.5. Karbon ve Allotroplarında sp^2 hibritleşmesi (a) Düzlemdeki 3 tane sp^2 hibrit orbitali, düzleme ortogonal yönlenmiş 2p orbitali, π ve π^* bağ yapan ve bağa karşı molekül orbitalleri, (b) Üç farklı karbon allotropunun oluşumunda kaynak olan grafen tabakası- Fulleren (Sol), Karbon Nanotüp (orta) ve grafit (Sağ).	28
2.7. Karbon Nanotüplerde Bağlanma.	28
2.8. Koltuk, zikzak ve kiral nanotüplerin şematik gösterimi.	29
2.9. Ark Boşalım Yönteminin Şematik Gösterimi.	32
2.10. Lazer Aşındırma Yönteminin Şematik Gösterimi.	33
2.11. CNT oluşumunun şematik gösterimi.	34
2.12. CNT fonksiyonlandırma yöntemleri	36
2.13. (a) CNT yapısındaki 5 ve 7 li halkalar, (b) SWCNT üzerindeki karakteristik kusurlar.	38
2.14. Yükseltgenme reaksiyonları ile CNT lerin fonksiyonlandırılması (A) Esterleşme, (B) Amitleşme.	39
2.15. Siklomatriks tipi polifosfazen ile nanokompozit oluşumu	43
2.16. Amino gruplara sahip MWCNT/poli(organofosfazen) nanokompozitin şematik gösterimi	44

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.17. MWCNT/PZAF nanokompozitinin şematik oluşum reaksiyonu ve Pt nanopartiküllerinin birikimi	45
5.1. 2, 3, 4 ve 5 polimerlerinin yapısı.	65
5. 2. PPY, PZS, PDK ve PEG polimerlerinin yapısı.	73
5.3. s-MWCNTnin yapısı.	78
5.4. s-MWCNT' lerin (A) 20 μm , (B) 2 μm ' deki SEM görüntüleri.	83
5.5. s-MWCNT' lerin (A) 0,2 μm , (B) 5 nm' deki HRTEM görüntüleri.	83
5. 6. f-MWCNT' nin şematik yapısı.	84
5.7. f-MWCNT' lerin (A) 2 μm (B) 500 nm' deki SEM görüntüleri.	88
5.8. f-MWCNT' lerin (A) 0.2 μm (B) 5 nm' deki HRTEM görüntüleri.	89
5.9. f-MWCNT/PPY nanokompozitlerinin şematik yapısı.	91
5.10. f-MWCNT/PPY _{1:5} nanokompozitinin belirlenen çözücülerdeki çözünürlüğü.	93
5.11. f-MWCNT/PPY _{1:5} ' in (A) 1 μm (B) 100 nm' deki SEM görüntüleri.	99
5.12. f-MWCNT/PPY _{1:5} ' in (A) 100 nm (B) 5 nm' deki HRTEM görüntüleri (C) EDX analizi.	100
5.13. f-MWCNT/PZS nanokompozitlerinin şematik yapısı.	101
5. 14. f-MWCNT/PZS _{1:5} nanokompozitinin belirlenen çözücülerdeki çözünürlüğü.	103
5.15. f-MWCNT/PZS _{1:5} ' in (A) 10 μm (B) 2 μm ' deki SEM görüntüleri (C) EDX analizi.	107
5.16. f-MWCNT/PZS _{1:5} ' in (A) 100 nm (B) 20 nm' deki HRTEM görüntüleri.	108
5.17. f-MWCNT/PDK kompozitlerinin şematik gösterimi.	108
5.18. f-MWCNT/PDK _{1:5} nanokompozitinin belirlenen çözücülerdeki çözünürlüğü.	110
5.19. f-MWCNT/PDK _{1:5} ' nın (A) 1 μm (B) 100 nm' deki SEM görüntüleri.	115

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.20. <i>f</i> -MWCNT/PDK _{1:5} ' in (A) 50 nm (B) 5 nm' deki HRTEM görüntüleri (C) EDX analizi	116
5.21. <i>f</i> -MWCNT/PEG kompozitlerinin şematik gösterimi	116
5. 22. <i>f</i> -MWCNT/PEG _{1:5} nanokompozitinin belirlenen çözücülerdeki çözünürlükleri.	118
5.23. <i>f</i> -MWCNT/PEG _{1:5} ' in (A) 100 µm (B) 10 µm' deki SEM görüntüleri.	123
5.24. <i>f</i> -MWCNT/PEG _{1:5} ' in (A) 100 nm (B) 10 nm' deki HRTEM görüntüleri (C) EDX analizi.	124

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Teknikler.	46
3.2. Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.	49
5.1. 2, 3, 4 ve 5 polimerlerinin GPC verileri.	66
5. 2. 2, 3, 4, 5 Polimerlerine ait ^{31}P NMR ve ^1H NMR verileri.	67
5. 3. Polimer 2, 3, 4 ve 5' e ait FT-IR verileri.	68
5.4. PPY, PZS, PDK ve PEG polimerlerine ait ^{31}P NMR ve ^1H NMR verileri.	74
5.5. PPY, PZS, PDK ve PEG polimerlerine ait FT-IR verileri.	75
5.6. <i>f</i> -MWCNT/poli(organofosfazen) nanokompozitlerinin belirlenen çözücülerdeki çözünürlükleri.	90
5.7. <i>f</i> -MWCNT/PZS _{1:5} e ait ^{31}P ve ^1H NMR verileri	103
5.8. <i>f</i> -MWCNT/PZS _{1:5} e ait Ge ATR FT-IR verileri.	104
5.9. <i>f</i> -MWCNT/PDK _{1:5} nanokompozitine ait ^{31}P NMR ve ^1H NMR verileri	111
5.10. <i>f</i> -MWCNT/PDK _{1:5} e ait Ge ATR FT-IR verileri.	112
5. 11. <i>f</i> -MWCNT/PEG _{1:5} bileşiğine ait ^{31}P NMR ve ^1H NMR verileri.	119
5. 12. <i>f</i> -MWCNT/PEG _{1:5} bileşiğinin e ait Ge-ATR FT-IR verileri.	120
5.13. Sentezlenen bileşiklerinin TGA verileri.	127

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

<u>Spektrum</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. Polimer 2' ye ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	70
5.2. Polimer 2' ye ait fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.	71
5.3. Polimer 2' ye ait FT-IR spektrumu.	72
5.4. PPY, PZS, PDK ve PEG bileşiklerinin XDR desenleri.	77
5.5. s-MWCNT' ye ait Ge-ATR FT-IR spektrumu.	79
5.6. s-MWCNT' ye ait XRD deseni.	80
5.7. s-MWCNT ye ait Raman spektrumu.	81
5.8. f-MWCNT' ye ait Ge-ATR FT-IR spektrumu.	85
5.9. f-MWCNT' ye ait XRD deseni.	86
5.10. f-MWCNT' ye ait raman spektrumu.	87
5.11. f-MWCNT/PPY _{1:5} nanokompozitine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	94
5.12. f-MWCNT/PPY _{1:5} nanokompozitine ait fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.	95
5.13. f-MWCNT/PPY _{1:5} nanokompozitine ait Ge-ATR FT-IR spektrumu.	96
5.14. MWCNT, f-MWCNT, PPY ve f-MWCNT/PPY _{1:5} ' e ait XRD karşılaştırmalı desenleri.	97
5.15. MWCNT, f-MWCNT, f-MWCNT/PPY _{1:5} bileşiklerine ait karşılaştırmalı raman spektrumları.	98
5.16. MWCNT, f-MWCNT, PZS ve f-MWCNT/PZS _{1:5} ' e ait XRD karşılaştırmalı desenleri.	105
5.17. MWCNT, f-MWCNT, f-MWCNT/PZS _{1:5} bileşiklerine ait karşılaştırmalı raman spektrumları.	106

<u>Spektrum</u>	<u>Sayfa</u>
5.18. MWCNT, <i>f</i> -MWCNT, PDK ve <i>f</i> -MWCNT/PDK _{1:5} ' e ait XRD karşılaştırmalı desenleri	113
5.19. MWCNT, <i>f</i> -MWCNT, <i>f</i> -MWCNT/PDK _{1:5} bileşiklerine ait karşılaştırmalı raman spektrumları.	114
5. 20. MWCNT, <i>f</i> -MWCNT, PEG ve <i>f</i> -MWCNT/PEG _{1:5} ' e ait XRD karşılaştırmalı desenleri.	121
5.21. MWCNT, <i>f</i> -MWCNT, <i>f</i> -MWCNT/PEG _{1:5} bileşiklerine ait karşılaştırmalı raman spektrumları.	122

TERMOGRAMLAR DİZİNİ

<u>Termogram</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. 2, 3, 4, 5 polimerlerine ait TGA termogramları.	69
5.2. PPY, PZS, PDK, PEG polimerlerinin TGA termogramları.	76
5.3. s-MWCNT' ye ait TGA termogramı.	82
5.4. <i>f</i> -MWCNT' ye ait TGA termogramı.	88
5.5. <i>f</i> -MWCNT, PPY ve <i>f</i> -MWCNT/PPY nanokompozitlerinin karşılaştırmalı TGA termogramları.	92
5.6. <i>f</i> -MWCNT, PZS ve <i>f</i> -MWCNT/PZS nanokompozitlerinin karşılaştırmalı TGA termogramları.	102
5.7. <i>f</i> -MWCNT, PDK ve <i>f</i> -MWCNT/PDK kompozitlerinin karşılaştırmalı TGA termogramları.	109
5.8. <i>f</i> -MWCNT, PEG ve <i>f</i> -MWCNT/PEG kompozitlerinin karşılaştırmalı TGA termogramları.	117
5.9. <i>f</i> -MWCNT/PPY _{1:5} , <i>f</i> -MWCNT/PZS _{1:5} , <i>f</i> -MWCNT/PDK _{1:5} , <i>f</i> -MWCNT/PEG _{1:5} nanokompozitlerinin karşılaştırmalı TGA termogramı.	129

1. GİRİŞ

Nanoyapı kavramından ilk kez Richard Feynman 1959 da Amerikan Fizik Derneği' nde verdiği konferansta [1] bahsetmiş olmasına rağmen, nanoteknoloji alanındaki birçok gelişme özellikle Iijima' nın 1991 yılında karbon nanotüpleri (CNT) keşfetmesinden [2] sonra gerçekleşmiştir. CNT' ler, büyük boy-en oranları ile birleşen eşsiz elektrik, termal ve mekanik özellikleri nedeniyle ileri teknoloji malzemesi olarak kullanım alanlarının belirlenmesine yönelik çalışmalarda ilgi odağı haline gelmiştir [3]. CNT' ler, özellikle yeni tip polimer nanokompozitlerin geliştirilmesinde yaygın olarak tercih edilen nanokompozit bileşeni haline gelmiştir. Kompozit malzemelerin çok geniş bir kısmını oluşturan polimer nanokompozitler, bileşenlerden birinin polimer, diğerinin ise nano boyuttaki (1-100 nm) organik, inorganik veya metalik bir molekülün olduğu yapılardır. Nanokompozitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini açıklamaya yönelik çalışmalar, günümüzde temel araştırmalar seviyesinde sürdürülmektedir. Kompozit bileşenlerinin uygun oranlarda kullanılmasıyla farklı özelliklerde yeni tip nanokompozitler sentezlenebilmekte ve böylece ihtiyaç duyulan özelliklere sahip malzemelerin hazırlanması mümkün olabilmektedir.

CNT-polimer nanokompozitlerinin hazırlanışıyla ilgili gerçekleştirilmiş birçok araştırma olmasına rağmen, CNT' lerin özellikleri henüz istenilen düzeyde nanokompozitlere aktarılamamıştır. Çünkü polimer nanokompozitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine, CNT' lerin saflığı, polimerin kimyasal ve fiziksel özellikleri, polimer matriks içindeki CNT' nin dağılımı, CNT ve polimer arasındaki bağlanma türü gibi birçok faktör etki etmektedir. Kompozitler her iki bileşeninin özelliklerine de sahip olan yapılar oldukları için, kullanılan polimerin özellikleri CNT-polimer kompozitlerinin hazırlanmasında önemli olmaktadır. CNT-polimer nanokompozitlerin sentezinde kullanılan organik makromoleküllerin termal kararlılıkları genellikle düşük olduğundan, elde edilen kompozitin termal kararlılığının düşmesine sebep olmaktadır. CNT-polimer kompozitlerin geliştirilmesinde termal kararlılığı yüksek polifosfazenlerin kullanılması, organik makromoleküllerin neden olduğu dezavantajların ortadan kaldırılmasını sağlar.

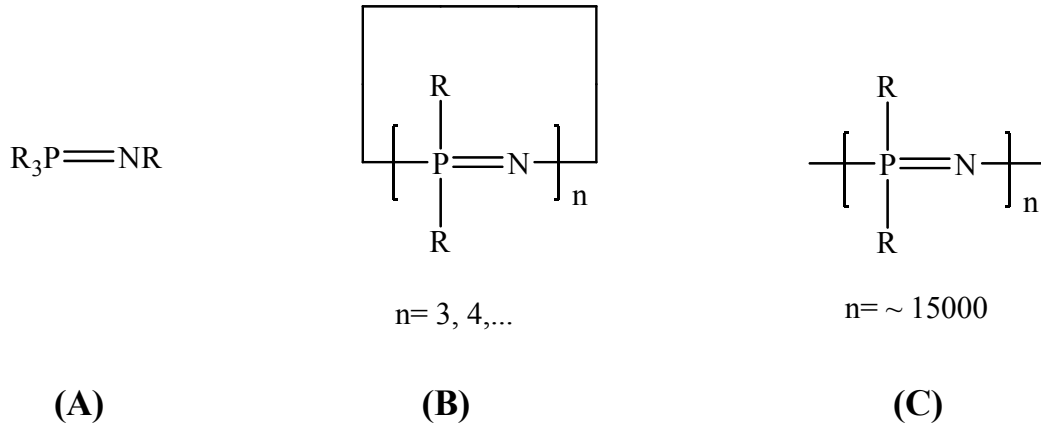
Polifosfazenlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri, basit sentez yöntemleri kullanılarak yan grupların değiştirilmesi ile kontrol edilebilmekte ve istenilen özellikte poli(organofosfazen) sentezlenebilmektedir. Böylece CNT/poli(organofosfazen) nanokompozitlerinde kompozitin özellikleri poli(organofosfazen)ler üzerinde mümkün olan değişimler yardımıyla kontrol edilebilmektedir. Örneğin poli(organofosfazen)'in hidrofilik/hidrofobik dengesi veya termal kararlılığı istenilen özelliğe göre ayarlanarak elde edilecek kompozitin özelliklerinde de düzenlemeler yapılabilir.

Bu tez çalışması kapsamında suda ve organik çözücülerde çözünebilen, termal kararlılığı yüksek karboksilik asit fonksiyonel çok katmanlı karbon nanotüp/ poli(organofosfazen) nanokompozitleri hazırlandı. Bu nanokompozitlerin sentezinin gerçekleştirilebilmesi için; hekzaklorosiklotrifosfazatrienin termal halka açılmasıyla polimerleşmesi tekniği kullanılarak poli(diklorofosfazen) (1) elde edildi. CVD tekniği kullanılarak sentezlenen çok katmanlı karbon nanotüpler (MWCNT) saflaştırıldı ve asit etkileşimi metodu uygulanarak karboksilik asit fonksiyonel çok katmanlı karbon nanotüpler (*f*-MWCNT) elde edildi. Poli(diklorofosfazen)' in (1) çeşitli reaktifler ile reaksiyonlarından farklı yan gruplara ve özelliklere sahip poli(organofosfazen)' ler (2, 3, 4, 5) elde edildi. Polimer 2-5' in HCl_(g) ile etkileştirilmesi sonucu kuaterner piridinyum klorür grubu içeren poli(organofosfazen) türevleri PPY, PZS, PDK ve PEG sentezlendi. Elde edilen *f*-MWCNT ile poli(organofosfazen) türevlerinin (PPY, PZS, PDK ve PEG) her biri dörder farklı oranlarda [*f*-MWCNT-poli(organofosfazen), R_{bes}= 1:1; 1:3; 1:5; 1:10 (w:w)] etkileştirilerek nanokompozitler (*f*-MWCNT/PPY, *f*-MWCNT/PZS, *f*-MWCNT/PDK ve *f*-MWCNT/PEG) hazırlandı. Bu çalışmayla poli(organofosfazen) üzerinde sübstitüe olmuş yan grupların ve *f*-MWCNT-poli(organofosfazen) oranının sentezlenen nanokompozitin çözünürlüğüne ve termal kararlılığına olan etkisi incelendi. Tez çalışması kapsamında hazırlanan nanokompozitlerden en iyi termal kararlılığa ve çözünürlüğe sahip olanlar, TGA ve çözünürlük testlerinden elde edilen verilerinin değerlendirilmesi ile belirlendi, yapıları Ge-ATR FT-IR, ¹H NMR, ³¹P NMR, Raman, XRD, EDX spektroskopik tekniklerinin kullanılmasıyla elde edilen sonuçlar yardımıyla aydınlatıldı. Nanokompozitlerin yüzey özellikleri SEM ve HRTEM teknikleri ile incelendi.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fosfazenler

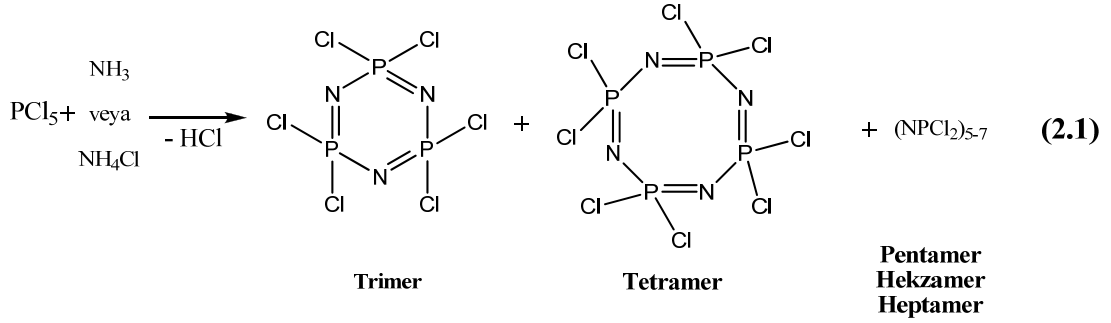
Fosfazenler fosfor ve azot atomları arasında P=N çifte bağı bulunduran bileşiklerdir. Fosfor atomları üzerinde iki substitüent bulunurken, azot atomları üzerinde substitüent bulunmamaktadır. Organik çözücülerde çözüldükleri için organik, P=N çifte bağından dolayı da anorganik karakter taşırlar. Fosfazenlerin lineer (Şekil 2.1.(A)), halkalı (Şekil 2.1.(B)) ve polimerik (Şekil 2.1.(C)) yapıda olmak üzere üç farklı bileşik grubu vardır. Lineer fosfazenlerde uç fosfor atomuna üç yan grup bağlanırken halkalı ve polifosfazenlerde her fosfor atomuna iki yan grup bağlanmaktadır. Literatürde en çok çalışılan fosfazen türevleri n=3 ve n=4 olduğu halkalı trimer ve tetramer yapıları ile poli(diklorofosfazen)dir.



Şekil 2.1. (A) Lineer Fosfazen, (B) Halkalı Fosfazen (C) Polifosfazen' in yapısı.

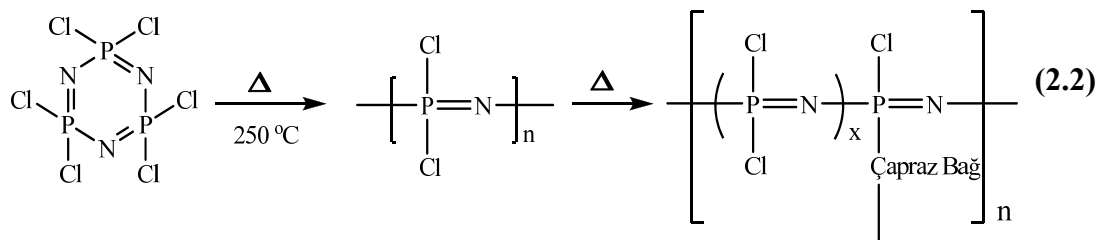
Sentezlenen ilk fosfazen bileşiği, amonyumklorür ve fosforpentaklorür arasındaki reaksiyon sonucunda, 1834 yılında Liebig [4] ve Rose [5] tarafından elde edilen heksaklorosiklotrifosfazen' dir. Ancak, organik çözücülerde çözünen bu bileşiğin yapısını tam olarak açıklayamamışlardır. Ondokuzuncu yüzyılın sonlarına doğru Gerhardt [6], Laurent [7], Gladstone- Holmes [8] ve Wichelhaus [9] trimeri,

(NPCl_2)₃, izole ederek yapısını açıklamış ve mol kütesini bulmuşlardır. Stokes [10-13], 1895-1898 yılları arasında yaptığı çalışmalarda, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ (Trimer) ve $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$ (Tetramer) halkalı yapılarını önermiş ve ayrıca (NPCl_2)_n yapısındaki bu bileşiklerden n=4, 5, 6 ve 7 bileşiklerini ayırmıştır (2.1).



Bu türlerin polimerik formu ilk kez Stokes tarafından hazırlanmıştır. 1897 yılında Stokes heksaklorosiklotrifosfazen bileşiğinin ısıtıldığında çözünmeyen, hidrolitik olarak kararsız ve “inorganik kauçuk” olarak isimlendirilen elastomerik polimerlere dönüştüğünü bulmuştur [13]. Aynı zamanda elde ettiği bu inorganik kauçuğu tekrar ısıttığında trimer veya tetramere dönüştüğünü (depolimerizasyon) gösterebilmiştir. Çapraz bağ içeren bu polimer daha sonraki reaksiyonlarda kullanılamamıştır. Hidrolitik olarak kararsız olan ve çözücülerde şişen fakat çözünmeyen çapraz bağlı bu materyallerin geliştirilmesi; çözünebilir ve çapraz bağlı olmayan formlarının sentezine kadar beklemek zorunda kalmıştır.

Meyer, Lotmar ve Pankow [14] 1936 yılında X-ışını kırınım deneyleri ile bu materyalin tekrar eden üniteleri içeren lineer polimerik zincirler olduğunu önerdiler (2.2). Fakat bu polimerlerin bilinen çözücülerde çözünmemesi ve atmosferdeki hidrolitik kararsızlığı bu materyallere olan ilgiyi azaltmıştır.



Allcock, Kugel ve Valan [15-17] 1960' lı yılların ortalarında yaptıkları çalışmalarla aşağıdaki sonuçlara ulaşmışlardır.

i) İnorganik elastomerin hidrolitik kararsızlığı fosfor-klor bağlarının yüksek reaktivitesini gösterir. Bu reaktiviteden, yaralanılarak klor atomlarıyla organik gruplar yer değiştirebilir ve böylece hidrolitik kararlı türevleri elde edilebilir. Örneğin suya karşı tepkisiz organometalik bileşikler ile klor atomları yer değiştirirse polimer hidrolize dayanıklı ya da istemsiz hale getirilebilir. Bu şekilde polimere istenen özellikler yer değiştirme reaksiyonu ile verilebilir ve organik polimerler gibi geniş bir alanda kullanımı sağlanabilir. Fakat bu materyalin çözücülerde çözünmemesi nedeniyle süstitüsyon tamamlanamamıştır.

ii) Çözücülerde çözünmeme ve çözücü içerisinde şişme çapraz bağlı polimerlerin bir özelliğidir. Bu yüzden çapraz bağlı olmayan polimerlerin hazırlanmasına ihtiyaç vardır. Sıcaklık ve zamanın kontrolü, halkalı trimerin yüksek saflığı ve polimer dönüşümünün yaklaşık % 70' e ulaşmadan reaksiyonun sonlandırılmasıyla benzen, toluen veya tetrahidrafuran gibi organik çözücülerde çözünebilen yüksek molekül kütleli lineer polimerler elde edilmiştir. Fakat bu polimerlerin daha yüksek sıcaklıklara ısıtılması çapraz bağlı türevlerin oluşumuna neden olabilmektedir (2.2).

iii) Çapraz bağlı olmayan poli(diklorofosfazen) uygun bir çözücünde çözüldüğünde, iyi bir makromoleküler reaktif olarak davranmaktadır. Alkol veya fenollerin sodyum tuzları gibi organik nükleofiller ile veya primer ve sekonder aminlerle muamele edilerek, klor atomlarının tamamı polimer zinciri boyunca organik birimlerle yer değiştirebilmektedir.

iv) Farklı yan grupların varlığı ile türetilmiş polimerler ise hidrolitik kararlılık ve birçok kullanışlı özellikler sağlar. Bu polimerlerin ısıtma ve yüksek enerjili ışıklara karşı kararlı olduğu bulunmuştur. Çapraz bağlı olmayan poli(diklorofosfazen) sentezi polifosfazen kimyasının gelişmesindeki en önemli ilk gelişmedir. Fosfor- klor bağlarının organik polimerlerdeki karbon hidrojen

veya karbon klor bağlarına göre nükleofilik ataklar için daha reaktif olması bu polimerlerin önemini arttırmıştır.

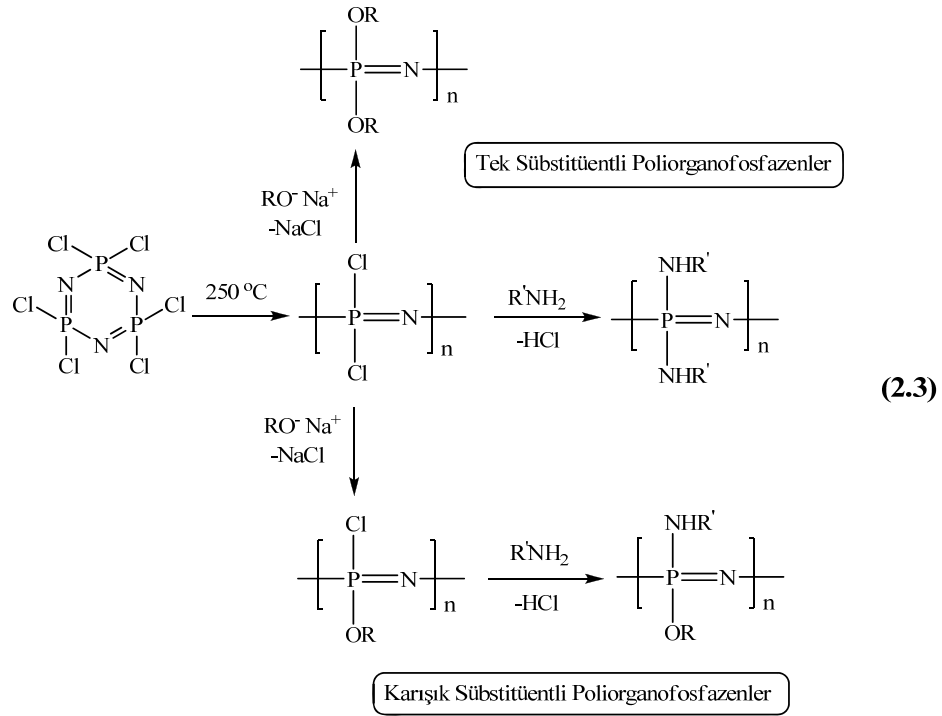
2.1.1. Lineer Poli(organofosfazen)lerin Elde Ediliş Yöntemleri

Lineer poli(organofosfazen)ler genel olarak 6 farklı yöntemle sentezlenebilir. Bunlar;

- i. $(\text{NPCl}_2)_3$ 'ün halka açılma polimerizasyonu ve onu takip eden makromoleküler süstitüsyon reaksiyonları,
- ii. Organometalik veya organo grubu bulunduran siklofosfazatrien'in halka açılma polimerizasyonu,
- iii. Kondenzasyon reaksiyonları ile poli(organofosfazen)lerin sentezi,
- iv. Organosüstitüe N-sililfosforanimin' in $(\text{Me}_3\text{SiN-PR}_2\text{Cl})$ organosüstitüe polimerler vermek üzere kondenzasyon polimerizasyonu
- v. R_2PN_3 gibi organofosforazidlerin bozunma reaksiyonları
- vi. Polifosfazen zincirlerinde var olan organik yan gruplar üzerinden yürütülen ikincil reaksiyonlar.

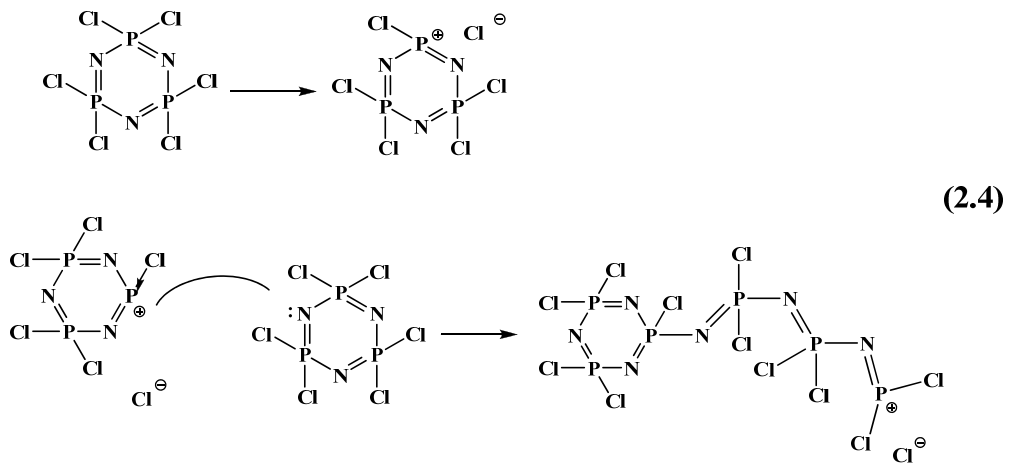
Halka Açılma Polimerizasyonu/Makromoleküler Süstitüsyon Metodu

Bu yöntem poli(organofosfazen)lerin eldesinde ilk olarak keşfedilen ve üzerinde en çok çalışılan metoddur. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien' in halka açılma polimerizasyonunu takiben fosfor üzerindeki klor atomlarının organik, inorganik veya organometalik gruplarla yer değiştirme reaksiyonlarını içerir (2.3).



Halka Açılma Polimerizasyonu: Hekzaklorosiklotrifosfazen endüstriyel ölçekte, fosfor pentaklorür ile amonyum klorürün klorobenzen gibi organik bir çözücündeki reaksiyonuyla elde edilir. Bu bileşik dikkatlice saflaştırılır. Atmosferik korozyondan iyice izole edilir ve eriyik fazda 210-250 °C aralığında polimerizasyona bırakılır [15-18].

Polimerleşmenin fosfordan klor atomunun ayrılması ve bunu takip eden katyonik zincir büyümesi şeklinde gerçekleştiği düşünülmektedir (2. 4).



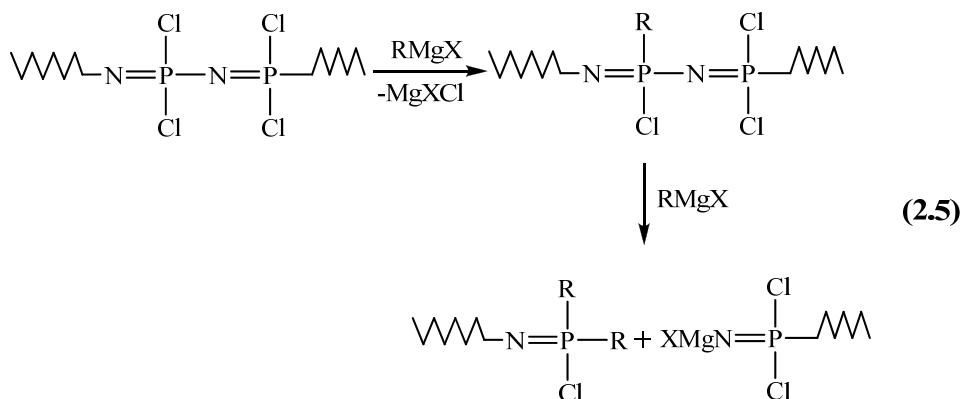
Dolayısıyla burada iki nokta çok önemlidir. Birincisi, polimerleşme işleminin başlaması için yapıdan ayrılacak olan halojen atomlarının halkada bulunması gerekmektedir. Bu nedenle bir, iki veya üç organik yan grup içeren halkalı bileşikler kolaylıkla polimerleşebilirken, altı organik yan grubun bulunduğu trimer bileşiklerinin, halka gerginliği nedeniyle inorganik yapısı kararsız hale gelmedikçe polimerleşemedikleri belirlenmiştir. Halkadaki gerginliğe karbon, sülfür gibi hetero atomun veya *trans*-annüler organik veya organometalik yan grupların yapıda bulunması neden olmaktadır [19, 20].

Birçok *spiro*-siklotrifosfazen bileşiklerinin ısıtıldıklarında polimerleşmeye karşı direnç gösterdikleri bilinmekle birlikte, eğer halka açılması gerçekleşirse, çapraz bağ içermeyen polimerlerin oluştuğu saptanmıştır [21].

Makromoleküler Yer Değiştirme Reaksiyonları: Poli(diklorofosfazen) benzen, toluen ya da THF içersinde, nükleofiller ile hızla reaksiyona girebilmektedir. Bütün halojen atomlarının organik gruplarla yer değiştirmesi gerekmektedir. Çünkü yapıda kalan klor veya flor atomları polimerin kararsız olmasına neden olmaktadır. Eğer klor grupları ile yer değiştirecek grup 2,2,2-trifloroetoksit' in sodyum tuzu gibi küçük yapılar ise her bir zincir boyunca bütün halojen atomlarının bu gruplar ile tamamen süstitüsüyonu mümkündür. Fakat gelen nükleofil çok halkalı veya orto substitüe aril türevi gibi büyük gruplar ise sterik engellilikten dolayı bütün halojen atomlarının bu nükleofiller ile tamamen yer değiştiremedikleri belirlenmiştir. Sterik etki yerdeğiştirme hızını yavaşlatarak özellikle geriye kalan %25' lik klor atomu yerdeğiştirme reaksiyonuna girmeyebilir. Bu durumda reaksiyon şartlarının örneğin sıcaklığın arttırılması gibi zorlanması gerekebilir. Bu gruplar genellikle bir halojen atomunun yerine geçebilir, diğer halojen atomları küçük ve daha reaktif olan alkoksi veya amin grupları ile yer değiştirirler ve sonuçta karışık süstitüentli polimerler elde edilir [21] (2.3).

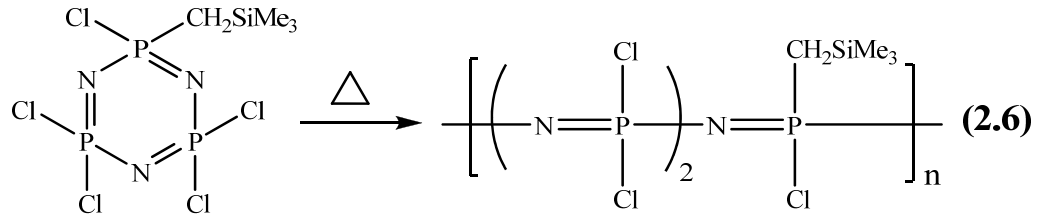
Poliflorofosfazenler, organometalik bileşikler veya Grignard reaktifleri gibi güçlü nükleofiller ile fosfor atomu üzerinden yer değiştirme reaksiyonları verebilirler. Örneğin poli[*bis*(fenil)fosfazen] sentezlenirken, poli(diklorofosfazen) kullanıldığında organometalik bileşikler, poli(diklorofosfazen) bileşiğindeki fosfor azot (PN) bağlarının kırılmasına sebep olur (2.5). Bu da polimerleşme derecesini

düşürür. Bu nedenle poli(diklorofosfazen) kullanılabilmesine rağmen bu reaksiyon için daha çok polidiflorofosfazen tercih edilmektedir. Flor atomlarının elektronegatifliği fazla olduğu için fosfora bağlı azot atomlarındaki elektronları kendisine çekerek oluşan elektron boşluğunu giderir. Fosfor ile azot arasındaki bağ kuvvetlenir. Dolayısıyla organometalik bileşik bağı kıramaz ve polimerleşme derecesi yüksek olan polimerler elde edilir [22-24].

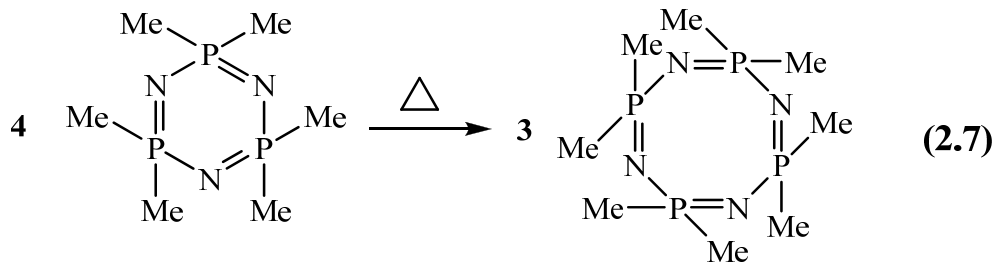


Organosiklofosfazatrien'in Halka Açılma Polimerizasyonu

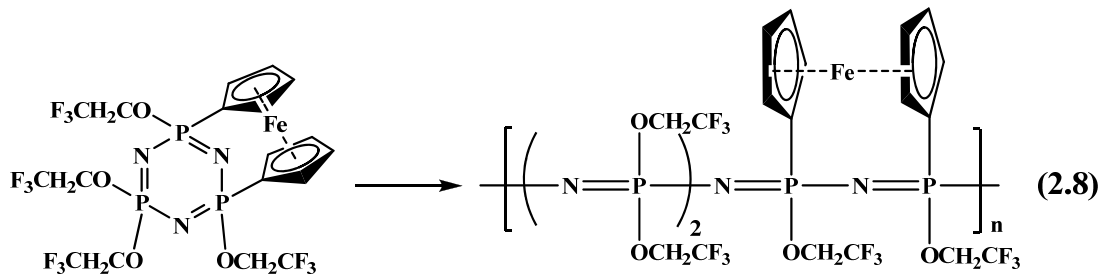
Alkil, aril veya organometalik grupların makromoleküler süstitüsyon reaksiyonları, polimer zincirlerinin bölünmesine neden olabileceği gibi tamamlanamayan halojen yer değiştirmelerine de sebebiyet verebilir. Özellikle hedef makromolekülün P-C bağı içermesi istenildiğinde bu yöntem yetersiz kalmaktadır. Kloro veya floro siklofosfazenler gibi küçük moleküller ile yapılan organometalik süstitüsyon reaksiyonları, benzer yapıdaki polimerlerin reaksiyonlarına oranla daha kolaydır. Yüksek polimerik durumdaki polifosfazen ile organometalik bir maddenin (örneğin organolityum) reaksiyonu sonucunda, fazla sayıda halojen ile organometalik madde yer değiştirme reaksiyonu verecek ve bu işlem oldukça verimsiz ve uzun bir metod olacaktır. Ancak halkalı yapıdaki trimere önce organometalik reaktifin yer değiştirmesi, ardından polimerizasyonun yapılması (2.6) hem verimi artıracak hem de polifosfazen ile olan reaksiyona oranla çok daha kolay olmasını sağlayacaktır [25].



Bu metodun avantajlarının yanında bazı sınırlamaları da vardır. Örneğin, halkalı trimere bir ya da iki organik veya organometalik grubun bağlı olduğu türevlerin polimerizasyonu, $(\text{NPCl}_2)_3$ ya da $(\text{NPF}_2)_3$ ' nin polimerizasyonları kadar kolay olacaktır. Yapıdaki halojen atomu sayısı azaldıkça polimerleşme derecesi düşmektedir ve tamamen süstitüe olmuş trimerik yapının polimerizasyonu mümkün değildir [26]. Örneğin altı tane metil grubunun bağlı olduğu trimer türevi, $(\text{NPMe}_2)_3$, ısıtıldığında tetramere dönüşür ama polimerleşme reaksiyonu vermez (2.7) [23].



Yapıda trans-annular ferrosenil grubu gibi halka gerginliği oluşturabilecek bir grup bağlı ise ve halojen atomu halkada yok ise polimerleşme reaksiyonu katalitik miktardaki $(\text{NPCl}_2)_3$ varlığında gerçekleşebilir ve 2.8 deki ürün oluşur [19].



Halka Açılma Polimerizasyon Tekniklerinin Mekanizması

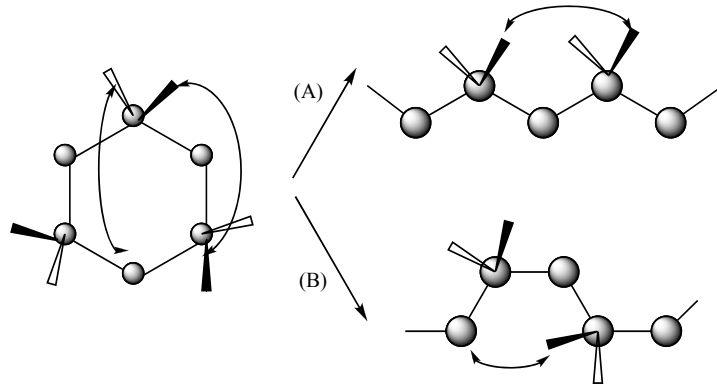
Halka açılma polimerleşme tekniği birçok polifosfazen türevinin sentezlenmesinde en önemli basamaktır. Bu sebeple reaksiyon mekanizmasının bilinmesi reaksiyon koşullarının optimize edilmesi ve verimin arttırılması için önemlidir. Ek olarak $(\text{NPMe}_2)_3$ ve $(\text{NPPH})_3$ gibi polimerleşme reaksiyonuna yatkınlığı olmayan tamamen süstitüe trimer türevlerinin polimerleştirilmesi, mekanizmanın daha iyi anlaşılabilmesi ile mümkün olabilir. Bu zamana kadar $(\text{NPCl}_2)_3$, $(\text{NPCl}_2)_4$ ve bunların florlu analoglarının polimerleşme reaksiyonları üzerine odaklanılmıştır. Aşağıda bu çalışmalardan elde edilen deneysel sonuçlar özet olarak verilmiştir.

- i. Polimerleşme reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için halkadaki fosfor atomlarına birden fazla sayıda halojen atomu bağlı olmalıdır. Metil, fenil ve/veya 2,2,2-trifloroetoksi gibi gruplarla yer değiştirme polimerleşme reaksiyonunu yavaşlatır.
- ii. Polimerleşme reaksiyonunda iyonlar önemli rol oynamaktadır. Erimiş haldeki trimerin iyonik iletkenliği polimerleşme reaksiyonunun gerçekleştiği sıcaklığa kadar (250 °C) düşük derecededir. Optimum sıcaklığa ulaşıldığında iletkenlik önemli derecede artmaktadır [27].
- iii. Özellikle su gibi ortamda bulunan safsızlıklar $(\text{NPCl}_2)_3$ ün polimerleşmesi reaksiyonunda BCl_3 veya AlCl_3 ün katalitik etkisini yok eder [28, 29].
- iv. $(\text{NPF}_2)_3$ ün polimerleşmesi için gerekli sıcaklık (350 °C), $(\text{NPCl}_2)_3$ ün polimerleşme sıcaklığından (250 °C) çok daha yüksektir [30-32].

Bu gözlemlerden elde edilen verilerle polimerleşme reaksiyonunun mekanizması (2.4) teki gibi önerilmiştir [27]. Önerilen reaksiyon mekanizmasına göre polimerleşme reaksiyonu P-Cl bağının iyonlaşması neticesinde oluşan iyonik halkalı veya lineer fosfazyum iyonları gibi türler tarafından indüklenmektedir. Oluşan fosfazyum iyonu daha sonra katyonik başlatıcı olarak davranarak $(\text{NPCl}_2)_3$ molekülünün azot atomuna saldırılmaktadır. Böylelikle zincir uzaması katyonik mekanizma üzerinden gerçekleşmektedir. Ortamda eser miktarda bulunabilecek su molekülleri klor iyonunu ayırmada katalizör olarak veya ko-katalitik tür olarak davranabilir. BCl_3 veya AlCl_3 ticari yöntemlerde klor iyonunu ayırmak için katalizör

olarak kullanılmaktadır [29]. Önerilen bu mekanizma ayrıca $(NPF_2)_3$ ün polimerleşme reaksiyonunun daha yüksek sıcaklığa gereksinim duymasını (P-F bağının kopması için gerekli enerji daha yüksektir) ve halkaya bağlı organik grup sayısının artmasının polimerleşme derecesini düşürmesini de (metil ve fenil gruplarının fosfor atomundan termal yöntemle iyonlaştırılması son derece zordur) açıklamaktadır.

Daha önce de bahsedildiği gibi halka gerginliğinin yüksek olduğu ve halkada halojen atomu bulunmadığı durumlarda polimerleşme reaksiyonu düşük polimerizasyon derecelerine kadar mümkün olmaktadır. Her iki durumda da iki birbirinden bağımsız mekanizmanın gerçekleşmesi mümkündür veya ikinci bir etkenin (yan gruplardan kaynaklanan molekül içi sterik etki) de varlığı göz önünde bulundurulmalıdır. Şekil 2.2. de gösterildiği gibi poli(organofosfazen) üzerindeki komşu fosfor atomlarına bağlı yan grupların birbirine uzaklığı, trimer molekülündeki iki fosfor atomuna bağlı gruplar arasındaki uzaklığa oranla daha düşüktür. Yan gruptaki molekülün büyük hacimli olması durumunda yan gruplar birbirleri ile karışarak yan gruplar arasındaki itme kuvveti polifosfazende trimere oranla daha büyük olmaktadır. Böylece polifosfazen termodinamik olarak trimerden daha kararsız olmaktadır.



Şekil 2.2. Trimer ve yüksek molekül kütleli polifosfazenlerde büyük yan gruplardan dolayı oluşan sterik etkinin şematik gösterimi.

Büyük yan gruplara sahip olan poli(organofosfazen) türevleri başka yöntemlerde de sentezlenebilir. Bu durumda makromolekülün düşük sıcaklıklarda bozunma hızı düşük olacağı için kararlı olabilir. Fakat yüksek sıcaklıklara

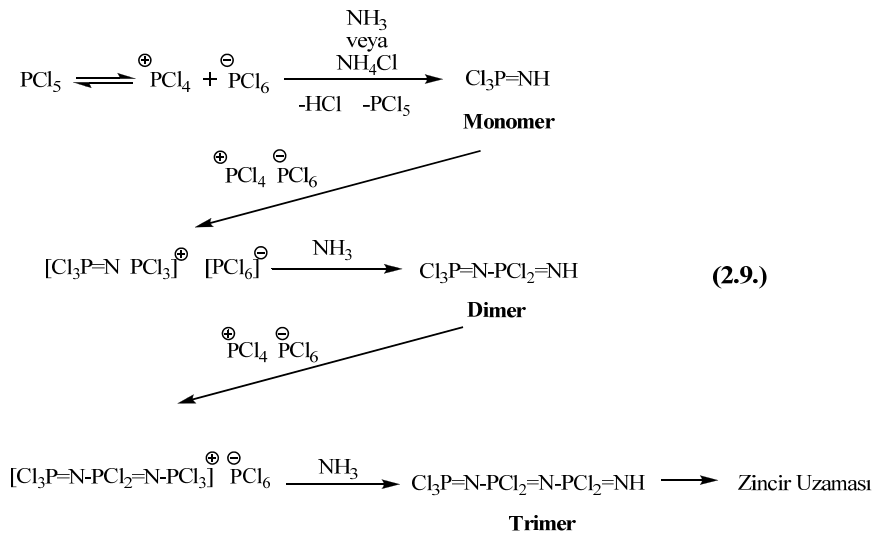
ısıtıldığında bozunma hızı arttığı için halkalı trimer veya tetramere bozunmaktadır. Bu davranış çapraz bağlı olmayan $[NP(OPh)_2]_n$ gibi düşük sıcaklıklarda kinetik olarak kararlı poli(organofosfazen) türevlerinde görülmektedir. Fakat bu polimerler de 150-200 °C ye kadar ısıtıldıklarında bozunmaktadırlar.

Kondenzasyon Polimerizasyonu

Trimerin halka açılma polimerleşme tekniği yüksek mol kütleli polimerlerin eldesine olanak veriyor olsa da polifosfazenlerin sentezi için kullanılabilecek tek yöntem değildir. Kondenzasyon polimerizasyon teknikleri de polifosfazenlerin sentezinde kullanılabilir. Polifosfazenlerin sentezinde üç farklı yöntem kullanılmaktadır.

Fosforpentaklorür (PCl_5) ile Amonyakın (NH_3) Kondenzasyonu:

Fosforpentaklorür ile amonyak (veya amonyum klorür) arasındaki reaksiyon trimerin elde edilme reaksiyonunda olduğu gibi polifosfazen eldesinde de basamaklı bir biçimde ilerler ve hidrojen klorürün ortamdan elimine edilmesiyle monomer oluşur. Lineer dimer, trimer, tetramer oluşarak reaksiyon ilerler (2.9). Dimer oluşumundan sonra reaksiyonun herhangi bir basamağında halkalı klorofosfazen vermek üzere halkalaşma reaksiyonu meydana gelebilir. Pratikte belirli bir zincir uzunluğundan sonra zincirlerin daha fazla büyümesi daha düşük bir ihtimaldir. Bu yöntem nispeten daha düşük mol kütleli poli(diklorofosfazen) eldesi için kullanılabilmektedir [33-36].



OCl₂PN=PCl₃' ün kondenzasyonu: De Jaeger ve arkadaşları OCl₂PN=PCl₃ monomerinin polimerizasyonu üzerine kapsamlı çalışmalar yürütmüştür [37-40]. Monomer oksidatif koşullarda (a) PCl₅ ve amonyum sülfatın reaksiyonu (b) fosforiklorür ve amonyum klorür reaksiyonu (c) PCl₃ ve amonyum klorürün reaksiyonundan sentezlenebilir. Polimerleşme reaksiyonu monomerden 240-290 °C arasında ve atmosferik basınçta fosforiklorür, (POCl₃), ayrılması ile poli(diklorofosfazen) hazırlamışlardır. Bu metodun avantajı düşük maliyeti, dezavantajı ise mol kütleli dağılımının geniş olması ve trimerden elde edilenlere göre daha düşük mol kütleli polimerler sentezlenmesidir. Yine de bu yöntem ticari olarak kullanılmaktadır.

N-Sililfosforanimin' in (Me₃SiN=PCl₃) Katyonik Polimerizasyonu: Poli(diklorofosfazen) sentezlemek üzere, Allcock ve arkadaşları tarafından geliştirilen en yeni kondenzasyon reaksiyonu; N-Sililfosforanimin monomerinin oda sıcaklığında, başlatıcı olarak çok az miktarda Lewis asitlerinin kullanıldığı kütle (bulk) veya çözelti polimerizasyonudur [41-44]. Bu yöntem düşük heterojenlik indeksine sahip polimerlerin sentezine olanak sağlarken, mol kütlelerinin kontrolü de monomer/ başlatıcı oranını değiştirerek kontrol edilebilmektedir. Bu yöntem ayrıca polifosfazenlerin organik polimerler veya silikonlar ile blok ve tarak kopolimerlerinin sentezine olanak sağlamaktadır. Yöntem yukarıda bahsedilen avantajlarından dolayı diğer yöntemlerin eksikliklerini gidermesine rağmen maliyeti en yüksek olan metoddur. Bu sebeple ticari düzeyde üretim için uygun bir yöntem değildir.

Organik Sübstitüe Fosforaniminlerin Kondenzasyon Polimerizasyonu

Yaşayan katyonik polimerizasyon poli(organofosfazen)lerin doğrudan sentezinde kullanılabilir. Me₃SiN=PCl₂R veya Me₃SiN=PClR₂ gibi N-sililfosforaniminler Lewis asit başlatıcısı varlığında polimerleştirilerek (NPClR)_n ve (NPR₂)_n türü polimerler elde edilebilir [41, 43, 45, 46]. Her bir fosfor atomunda bir klor ve bir organik grup bulunduran polimerler (NPClR)_n organik nükleofiller ile tamamen organo-sübstitüe türevlere dönüştürülebilir.

İlk organofosfaranimin polimerizasyonu 1977’ de Flindt, Rose ve Marsmann tarafından gerçekleştirilmiştir [47, 48]. Trifloroetoksi-süstitüe monomerin, $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_3$, 200 °C’ ye ısıtılması sonucunda yapıdan $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{CF}_3$ ayrılması ile $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$ polimeri elde edilmiştir. Bu yöntem daha sonra Matyjaszewski ve arkadaşları tarafından, aynı monomer ve anyonik başlatıcı olarak Bu_4NF kullanılmasıyla gerçekleştirildi ve daha yüksek mol kütleli polimerlerin sentezi başarıldı [49-51].

Wisian-Neilson, ark. birçok trifloroetoksi süstitüe N-sililfosforaniminleri, 200 °C de kapalı bir sistemde ısıtarak yüksek molekül kütleli polimerlere dönüştürdüler [52-55]. Bu dönüşümlerden en önemleri $(\text{NPMe}_2)_n$, $(\text{NPt}_2)_n$, $(\text{NPPr}_2)_n$ ve özellikle de $(\text{NPMePh})_n$ dir. Çünkü bu poli(organofosfazen)lerin $(\text{NPCl}_2)_n$ veya $(\text{NPF}_2)_n$ ’ in makromoleküler süstitüsyonu ile hazırlanması zor hatta imkânsızdır.

Azid Kondenzasyon Yöntemi

Kondenzasyon reaksiyonu kullanılarak polifosfazenlerin sentezinde alternatif metodlardan birisi de organofosforazidlerin dekompozisyonudur. Bu metod ilk kez Haber ve arkadaşları tarafından 1960’ lı yıllarda kullanılmıştır [56]. Çözelti içerisinde, organofosforazid yapısından N_2 ayrılmasıyla birlikte halkalı veya polimerik yapıda fosfazen doğrudan elde edilebilmektedir.

Bu yöntem, diğer yöntemlerle sentezlenmesi zor olan, çözünürlüğü çok düşük $(\text{NPPh}_2)_n$ ve aromatik çözücülerde çözünebilen $[\text{NP}(\text{Ph})(p\text{-MePh})]_n$ polimerlerinin sentezlenebilmesi için kullanılmıştır [57]. Fosforazidler potansiyel patlayıcı maddeler olduğu için çözücü içerisinde hazırlanıp kullanılmalıdırlar.

İkincil Makromoleküler süstitüsyonlar

Primer süstitüsyon reaksiyonlarıyla elde edilen poliorganofosfozenlerin üzerinde gerçekleştirilen modifikasyon reaksiyonları ikincil reaksiyonlarla başarılmıştır. Örneğin polidifenoksisfosfazen üzerindeki aril halkaları, sülfür trioksitle [58] veya sülfürik asitle [59] süfolanabilmekte veya nitrolandıktan sonra amino

türevlerine indirgenebilmektedir [60]. Bromofenoksi yan gruplu polimerler lityumlandıktan sonra, lityum üniteleri fosfin [61], organosilikon [62], organometalik [63] veya karboksilik asit birimlerine dönüştürülebilmektedir. Bu türden ikincil reaksiyonlar poli(organofosfazen)lerin yüzeylerinin modifiye edilmesinde sıkça kullanılmaktadır.

2.1.2. Poli(organofosfazen) Hibrit Sistemler

Fosfazenler ile klasik organik polimerlerin, poliorganosiloksanların, polititanatların veya karbon nanotüpler gibi nanomalzemelerin spesifik özelliklerinin birleştirilmesi için bir çok hibritleşme metodu mevcuttur [64]. Hibrit sistemler, maliyeti düşürme gibi avantajların yanında materyale alev geciktirme, suyu uzaklaştırma, biyolojik ajanların bağlanmasını kolaylaştırma gibi birçok özellik de kazandırmaktadır. Hibriditasyon çeşitli yöntemlerle yapılabilir.

Blok Kopolimerler

N-sililfosforaninin monomerlerinin, PCl_5 gibi bir katyonik başlatıcı varlığında polimerizasyonu sonucu oluşan yaşayan makromoleküller, fonksiyonel gruplu fosforaninin sonlandırıcıları ile reaksiyon vermektedir. Fonksiyonel gruplu fosforaninin bileşikleri, hem yaşayan katyonik polimer için bir sonlandırıcı, hem de başka bir monomerin polimerizasyonuna neden olan bir makro başlatıcıdır. Sonlandırıcılar ve başlatıcılar $Me_3SiN=PR_2R^1$ genel formülüne sahip olup, R, trifloretoxi gibi reaktif olmayan organik grup ve R^1 ise fonksiyonellik taşıyan bir birimdir. Fonksiyonel grup vinil, allil, norbornenil grupları veya fosfazeni diğer bir makromoleküle birleştirebilecek bazı üniteler olabilmektedir [65-68]. Polifosfazen zincirindeki klor atomları polimerin zincir sonlandırma basamağından önce reaktif olmayan organik ünitelerle yer değiştirmelidir. Ayrıca, başlatıcı PCl_5 ' in monomere olan oranına bağlı olarak sonlanmamış polifosfazenler yaşayan bir veya iki zincir ucuna sahip olabilir. Böylece sonlanma proseslerinde bir veya her iki ucu reaktif olan polimer zinciri ile farklı bir polimer uygun bir bağlanma ile diblok veya triblok kopolimerleri oluşturabilir. Ayrıca, seçilen başlatıcı moleküller, organik bir

polimerin zincir sonu ile birleşir ve poli(diklorofosfazen) zincirlerini büyütmede bir makrobaşılatıcı olarak da kullanılabilir. Hidrofobik ve hidrofilik bloklar gibi farklı karakteristikte segmentler içeren blok kopolimerler, faz ayırma katı sistemleri (phase-separated solid systems) oluşturabilir veya sulu ortamda misel veya vezikül (kese) olarak kullanılabilir. Her polimer bloğunun uzunluğu kontrol edilerek, bu sistemler vasıtasıyla sınırsız özellikler sağlanabilir.

Tarak ve Graft (Aşı) Kopolimerler

Tarak veya graft kopolimerler, polifosfazen zincirlerinin sonuna kovalent olarak bağlanmış vinil, allil veya norbornenil gruplarının polimerizasyonu ile elde edilebilir [69]. Bu gruplardan her hangi birini içeren bir fosforaninin tarafından yaşayan polifosfazen zincirinin sonlandırılmasıyla bu başarılabılır. Tarak kopolimerler fonksiyonel grupların halka açılma polimerizasyonu, veya serbest radikal polimerizasyonundan üretilebilir. Organik monomerler ile kopolimerizasyon graft kopolimerleri de verebilir. Polifosfazen aşılı organik polimerler veya organik polimer aşılı polifosfazenler, her iki türdeki polimer karışımının fotolizi veya radyolizi ile de elde edilebilir [70].

Organik Polimerlerde Yan Grup Olarak Bulunan Siklofosfazen Bileşikleri

Siklotrifosfazen, ısı dayanaklılığı ve alev geciktiriciliği olan, kararlı bir bileşiktir. Bu yüzden küçük molekülü fosfazen içeren organik polimerler, fosfazen içermeyen benzerlerine göre daha düşük alevlenme özelliğine sahiptir. Aleve dirençli Rayon, (selülozdan yapılmış) organik polimer fiberlerine alkoksisiklofosfazenlerin fiziksel olarak katılmasıyla elde edilir [71]. Fakat birçok uygulamada fosfazen halkalarının organik polimer zincirlerine kovalent olarak bağlandığı polimerler daha kullanışlıdır. Çünkü alev geciktirici küçük fosfazen moleküllerinin organik polimer fiberlerine fiziksel etkileşimlerle bağlı olduğu materyallerde belli bir zaman sonra bu küçük moleküllerin difüzyon ile uzaklaşması söz konusu olmaktadır.

Siklolineer Kopolimerler

Siklolineer türler sadece iki fonksiyonlu yan grup içeren trimerik (veya tetramerik) fosfazenlerin, diol veya diamin gibi yine difonksiyonlu organik bir zincir ile reaksiyonu sonucu elde edilebilir. Bu yöntemin zorluğu siklofosfazen üzerinde sadece iki klor atomu bulunan türevin temini ve iki monomerin tam 1:1 oranında temin edilebilmesinin zorluğudur. Bunlardan herhangi birinde başarısız olunması çapraz bağlanmaya (üç veya daha fazla klor atomlu yapının varlığı) veya düşük mol kütleli oligomerlere (monomerlerden birinin çok az miktarda da olsa fazlalığı) neden olmaktadır.

Daha yeni ve alternatif bir yaklaşım; uçlarında olefinik gruplar olan iki non-geminal alkoksi zincirli bir siklofosfazen sentezleyip, bu bileşiklerden organometalik asiklik dien metatez (ADMET) katalizörleri varlığında etilen gruplarının ayrılması ve siklolineer bir polimer oluşmasıdır [72,73]. Bu metotla, dehidrojenasyon tekniğine göre daha uzun zincirler elde edilmektedir.

Siklomatris Kopolimerler

Eğer bir siklofosfazen öncü molekülü ikiden daha fazla reaktif birime (örneğin klor atomları) sahip olursa diamin veya dialkoksitlerle bağlanma reaksiyonları, lineer bir zincir yerine üç boyutlu bir yapı meydana getirmektedir. Siklomatris polimerler olarak bilinen bu materyaller lineer polimerler ve seramikler arasında bir yapı iskeleti olup, materyal biliminde önemli bir yer tutmaktadır.

Fosfazen Türevli İnorganik Seramikler

Seramik türü materyaller, organik zincirli üniteler içermeyen siklik veya yüksek polimerik aminofosfazenlerin pirolizi ile hazırlanabilmektedir. Hem amino hem borazin yan grupları içeren polifosfazenlerin pirolizi ile fosfor-azot-bor seramikleri elde edilmiştir [74,75].

Kompozit Malzemeler

Poli(organofosfazen) kompozit sistemlerin elde edilmesi için birçok yaklaşım kullanılabilir. Örneğin bir poli(organofosfazen) türevine, kompozit malzemede kullanılacak diğer bileşen kimyasal bağlarla çözelti fazında bağlanabilir veya iki bileşen de katı halde mekanik olarak karıştırılarak hibrit malzeme elde edilebilir. İlk yaklaşımda poli(organofosfazen) ve diğer bileşen bir araya getirilir daha sonra bileşenlerden bir adedi ve/veya her ikisi de birbirinden farklı fazların ortamda kalmasını önlemek için kimyasal bağlarla birbirine bağlanması sağlanır. Böylece hibrit malzemede faz ayrımları görülmez [76].

Çapraz bağlı polifosfazenin başka bir monomer tarafından şişirilmesi ve ardından kullanılan monomerin polimerizasyonu sonucu çapraz bağlanmasıyla farklı türlerde hibrit sistemlerin elde edilmesi başarılmıştır. Bu sistemler ‘‘interpenetrating polymer networks’’(IPNs), (birbirine nüfus etmiş polimer ağ yapıları) olarak adlandırılır. Polifosfazen içeren IPN’ lere örnek olarak metilamino, 2,2,2-trifloroetoksi, fenoksi veya oligo-etilenoksi yan gruplarına sahip poli(organofosfazen) türevleri ile polivinilklorür, polistiren, polimetilmetakrilat ve polietilenoksitin karıştırılmasıyla elde edilmiş kompozitler verilebilir [77-80]. $[NP(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3)_2]_n$ (MEEP) gibi suda çözünür poli(organofosfazen) türevi polimetilmetakrilat, silikat veya titanat ağ yapılı makromolekülleri ile karıştırılarak hibrit malzeme hazırlanabilir [81-84]. Silikat ve titanatlarla elde edilmiş malzemeler polifosfazen/seramik kompozitleri fotoğraf filmlerinde antistatik tabakaların oluşturulmasında kullanılmaktadır.

Son yıllarda poli(organofosfazen) içeren kompozit malzemelerin elde edilmesinde karbon nanotüp/poli(organofosfazen) hibrit sistemleri de çalışılmıştır. Bu konudaki çalışmalar Bölüm 2.3 te geniş şekilde açıklanacaktır.

2.1.3. Lineer Polifosfazenlerin Yapısı

Yüksek mol kütleli polimerler için yapının belirlenmesi küçük moleküllere göre daha karmaşıktır. Örneğin bir polimer numunesinde polimerlerdeki zincir uzunlukları birbirinden farklıdır. Eğer polimere birden fazla yan grup bağlı ise bu grupların polimer zinciri boyunca yönlenmeleri belirli bölgeler için farklılık gösterebilir yani polimer boyunca yönlenmeler izotaktik, sindiyotaktik veya heterotaktik olabilir [85]. Bölüm boyunca tartışılan lineer tipteki birçok polimerin içerisinde büyük makrosiklik halkalı fosfazen türevlerinin de var olabileceği göz önünde bulundurulmalıdır [64]. Bu yapıların lineer poli(organofosfazen)lerden ayırt edebilmeleri son derece zordur.

Küçük moleküllerin bulunabileceği molekül konformasyonlarının sayısı az olmasına rağmen polimerik yapılarda milyonlarca farklı konformasyon bulunabilir.

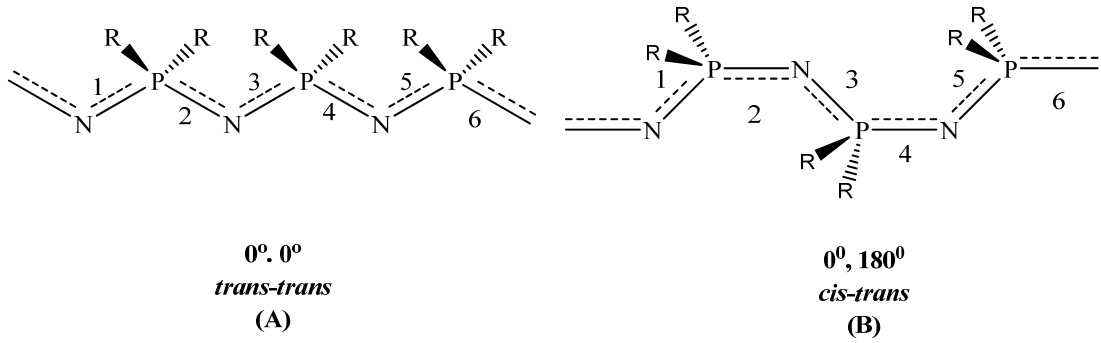
Yan Grupların Düzenlenmesi

Polimerlerin özellikleri, polimer iskeletine ve bu iskelete bağlı olan farklı yan gruplara ve bu grupların polimer zincirindeki yönlenmelerine de bağlıdır. Örneğin sindiyotaktik dizilim etkili zincirler arası paketlenmeyi ve mikrokristalin oluşumunu desteklerken yan grupların rast gele düzenlenmeleri polimerin kristalin yapısının azalmasına ve elastomerik özelliklerinin artmasına sebep olur. Poli(organofosfazen)lerin birçoğu makromoleküler yerdeğiştirme reaksiyonları ile elde edildiği için yan grupların yönlenmelerinde genellikle gelen ve polimer iskeleti üzerindeki grubun sterik ve indüktif özellikleri etkilidir. Polifosfazenlerde yan grupların oranları ^{31}P NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlenebilir [97].

Makromoleküler Konformasyonlar

Polimerlerde zincir konformasyonları iskelet sistemindeki bağların torsiyonel açılarından belirlenir. 0° , 0° açıları *trans-trans* konformasyonu, 0° - 180° ise *cis-trans*

konformasyonu belirtir (Şekil 2.3.). Diğer torsiyonel açılar spiral veya rastgele düzenlenmelerin olasılığını arttırır.



Şekil 2.3. Polifosfazenlerin (A) *trans-trans*, (B) *cis-trans* konformasyonları.

Birçok polimerde torsiyon açılarının tahmin edilmesinde aynı zincirdeki yan grupların birbirini itme-çekme kuvvetleri ve mikrokristalin paket içerisinde zincirler arasındaki kuvvetler ile belirlenir. Polimer yan gruplarında organik çift bağların bulunması durumunda cis-trans bariyeri $p_\pi-p_\pi$ bağları tarafından etkilenir. Polimerlerde bu etkilerin sonuçlarını tamin etmek oldukça zordur. Polifosfazenlerde ise diğer makromoleküllere göre konformasyonların belirlenmesi göreceli olarak daha kolaydır. Çünkü poli(organofosfazen)lerde yan gruplar inorganik bir iskelete bağlıdır ve polifosfazen iskeletindeki tek-çift bağ yapısı organik yapılarıdaki klasik $p_\pi-p_\pi$ bağları gibi değildir (torsiyon bariyerini etkilemez). Böylece poli(organofosfazen)lerde konformasyona sadece yan gruplar arasındaki itme-çekme kuvvetleri etki eder. Cis-trans konformasyonu yan grupların birbirlerinden en uzak durmalarına olanak verdiği için itme kuvvetleri ve enerji en düşük seviyede olacaktır [86-89].

Polifosfazen İskeletinin Esnekliği

Bir malzemenin esnekliği ile polimer iskeletinin esnekliği arasında yakın ilişki bulunmaktadır. Makromoleküler esneklik kavramı genellikle camsı geçiş sıcaklığı (T_g) kavramı ile alakalıdır. Bu sıcaklığın altında polimer camsı yapıdadır ve torsiyonel burulmaların gerçekleşmesi için gerekli iskelet bağlarının enerjisi düşüktür. Bükülme hareketleri T_g sıcaklığına ulaşıldığında mümkün olmaktadır ve

bu sıcaklığın üzerinde bireysel moleküller bükülebilir. Bu sıcaklıklarda makromolekül elastomerik yapıdadır ve sıcaklık yükseldikçe malzeme mikrokristalit oluşumuna zorlanır. Böylece Yüksek Tg ye sahip olan polimerlerde iskeletteki bağlanmanın dönme hareketine engel olduğu düşünülmektedir. Polifosfazenler ise bilinen en düşük Tg sıcaklığına sahip malzemeler arasındadır [64]. Örneğin $(\text{NPCl}_2)_n$ in Tg sıcaklığı $-66\text{ }^\circ\text{C}$ dir. Tabii ki poli(organofosfazen)lerde yan grupların değişimine göre Tg sıcaklıkları değişmektedir. Küçük ve esnek yan gruplara sahip poli(organofosfazen)lerde Tg düşüktür. Büyük ve esnek olmayan yan grupların süstitüe olduğu poli(organofosfazen) türevlerinde ise yan gruplar arasındaki sterik etkiden dolayı iskelet bağları bükülmeye zorlandığı rijit bir yapı oluşur ve Tg yükselir [15, 16].

Bu özellikleri sebebiyle polifosfazenler en çok tercih edilen makromolekül sınıflarından birisi haline gelmektedir. Uygun yan grupların seçilmesiyle malzeme elastomer, esnek, mikrokristalin film, fiber yapısında veya camsı özellikte olabilir. Yan gruplar ayrıca polimerin çözünürlüğüne, kırma indisine, kimyasal kararlılığına, hidrofilik/hidrofobik özelliklerine, elektrik iletkenliğine, doğrusal olmayan optik özelliklerine ve biyolojik özelliklerine etki eder.

2.1.4. Polifosfazenlerin Kullanım alanları

Polifosfazenlerde sadece bir kaç farklı ana zincir şekli bulunmasına rağmen, sentez yöntemine bağlı olarak, yan gruplarının çeşitlendirilebilmesi ve bunun sonucunda farklı özelliklere sahip materyallerin elde edilebilmesi onları önemli kılar. Bu şekilde polimerlere elastomerlerden camlara, suda çözünebilir polimerlerden hidrofobik polimerlere, bioinert materyallerden bioaktif materyallere ve iletkenlerden elektriksel izolatörlere, metal-kasyon taşıyan membranlardan proton iletken membranlara kadar çeşitli özellikler kazandırılabilir [33, 90, 91].

İzolatör olarak kullanımı: Bu tür polimerler küçük hacimli metoksi, etoksi, propiloksi, bütoksi ve metoksietoksi gibi esnek organik yan gruplar içerir. Polimer zincirinin bu gruplarla karışık süstitüe edilmesiyle zincir içi düzenlenme artırılmakta daha çok serbest hacim sağlanmakta ve makromoleküler düzenlenmeye

yardımcı olunmaktadır. Hazırlanmalarında genellikle organik eterlerin sodyum tuzu karışımlarının poli(diklorofosfazen) ile süstitüsyon reaksiyonu kullanılmaktadır. Bu polimerlerin çok düşük sıcaklıklarda bile esnek olmaları hidrokarbon türü çözücülere, yağlara, hidrolitik sıvılara karşı dayanıklılıkları ve yanmazlıklarından dolayı otomotiv uygulamalarında oldukça sık kullanılmaktadır.

Biyomedikal madde olarak kullanımı: Farklı organik grupların polifosfazen zincirine yerleştirilmesiyle istenilen biyomedikal özelliğe sahip malzemeler yapılabilmektedir. Fluoroalkoksi ve ariloksi türevleri hayvanlar üzerinde yapay organ olarak denenmiştir.

Anti-tümör aktiviteye sahip en iyi bilinen bileşik suda kolaylıkla çözünebilen *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] kompleksidir. Her ilacın olduğu gibi bu ilacın da yan etkileri olup, böbreklere zarar vermektedir. Bileşiğin zararlı etkileri yapısındaki amonyak kompleksinin, bir fosfazen polimeri üzerine takılmasıyla giderilmeye çalışılmıştır. Elde edilen {poli[bis(metilamino)fosfazen]}’ in anti tümör aktivitesinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir [92]. PtCl₂ ile koordinasyon bileşiği veren bu polimerin, anti-tümör etki gösterdiği saptanmıştır ve üzerinde çalışmalar halen devam etmektedir.

Polifosfazenlerin biyomedikal madde olarak kullanılan diğer anorganik polimerlere göre üstün taraflarından biri de vücut sıvılarında (pH=7.5) hidroliz sonucu vücut için zehirli olmayan küçük moleküllere parçalanmalarıdır. Etanol, amonyak ve fosforik asit gibi parçalanma ürünleri boşaltım yoluyla uzaklaştırılır.

Yeni tip dispirobino, dispiroansa spermin türevi fosfazenlerin antikanser ajanı olarak kullanımlarına yönelik bir çalışma da 2012 yılında Yıldırım ve ark. tarafından gerçekleştirilmiş ve in-vitro ortamda bu maddelerin kanser hücrelerine karşı toksik etki gösterdiği belirlenmiştir [93] .

Tekstil ipleri veya fiber uygulamalarında: İyi tekstil fiberleri veya film formundaki polimerler oda sıcaklığının altındaki bir T_g ile mikrokristalinite, dayanıklılık, şeffaflık ve bazen erime ile fabrikasyona uygun olmalıdır. Klasik organik polimerler bu ihtiyaçlara cevap verebilmektedir. Polifosfazenlerin karışık

sübstitüe edilmiş türleri kristalin özellik göstermesine rağmen, tek tip sübstitüe polifosfazenler mikrokristalinite özelliği gösterirler. Bahsedilen bu tek tip sübstitüe polifosfazenlerin çoğu film veya fiber formunda fabrikasyona oldukça uygundur [64].

İyon İletken Membran Olarak kullanımı: İyon iletken polimerler, enerji depolama (şarj edilebilir bataryalar), enerji üretme (yakıt hücresi membranları ve güneş pilleri) ve kondansatörlerde kullanılmaktadır. İlgi duyulan iki tip iyonik iletken polimer membran vardır. Bunlardan birincisi; lityumtriflat veya lityum perklorat gibi alkali metal tuzlarını çözen ve bir elektriksel potansiyel altında göçlerine izin veren polimerler. İkincisi ise proton taşıyan polimerik membranlardır. Bunlar sülfonik asit fonksiyonel grupları gibi asidik üniteler içerir ve iletkenlik, membran boyunca protonların bir asit ünitesinden diğerine sıçraması veya difüzyonu ile gerçekleşir. Birinci tip polimerler şarj edilebilir lityum bataryalarda elektrolit olarak kullanılırken, ikinci tip polimerler proton iletken membran olarak, yakıt hücrelerinin önemli bir bileşenini oluştururlar.

Değişik polifosfazen türevleri, enerji depolamada [94, 96] ve enerji üretim uygulamalarında da kullanılmıştır. Bu çalışmaların merkezinde bulunan lineer yüksek polimer $[NP(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3)]_n$, (MEEP), lityumtriflat gibi birçok alkali metal tuzları için mükemmel bir çözücüdür. Esnek yan zinciri ve yan grup üzerindeki eterik bağları ile bu katı veya zamsı polimer solüsyonu Li^+ iyonlarını taşıyabilmektedir. Bu polimerler lityum bataryalarda poli(etilenoksit) gibi genel standartlardan daha iyi elektrolittir. Fakat iyonik iletkenlikleri ticari lityum bataryalarda kullanılan yanıcı organik likid elektrolitlerden on kat daha düşüktür.

MEEP, 10^{-5} - 10^{-4} S/cm aralığında iletkenliği ile lityum iyon iletken membran olarak kullanılabilir olmasına rağmen; çok küçük miktarlarda propilen karbonat gibi çözücüler eklendiğinde iletkenliğinin 10^{-3} S/cm'e kadar yükselebildiği görülmüştür. Bu elektrolitler fosfazensiz benzerlerinden daha güvenlidir. Primer lityum deniz suyu bataryalarında (lithium-seawater primary batteries) polifosfazenlerin katı polimer elektrolit olarak dizaynı ve sentezi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Böyle bir elektrolit, lityum iyonlarını lityum anottan deniz suyuna taşıırken; metalik lityum anot ile reaksiyon vermek üzere suyun karşı yönde difüzyonunu da önlemelidir. Bu

amaçla Allcock ve ark. tarak modeli polinorbornen/fosfazen hibrit polimerler üzerine çalışmalar yürütmüşlerdir [40].

Proton-iletken membranlar hem sülfonik asit, fosfonik asit veya sülfonimid fonksiyonel gruplu ariloksi sübstitüe klasik lineer polifosfazenlerden hem de aynı fonksiyonel gruplu ariloksi siklofosfazen halkaları taşıyan polinorbornenler ile hazırlanmıştır [95, 96]. Sentezlenen polimerler iyi proton iletkenlik göstermesine rağmen doğrudan metanol yakıt hücrelerinde (DMFC) kullanımının hidrojen yakıt hücrelerinde kullanımından daha uygun olduğu belirlenmiştir. Anottan katoda metanol geçirgenliğinin Nafion' dan yapılan geleneksel membranlardan 10 kat daha düşük olduğu ve böylece cep telefonu, laptop gibi küçük aletlerde kullanımının daha yüksek verimlilik getireceği düşünülmektedir.

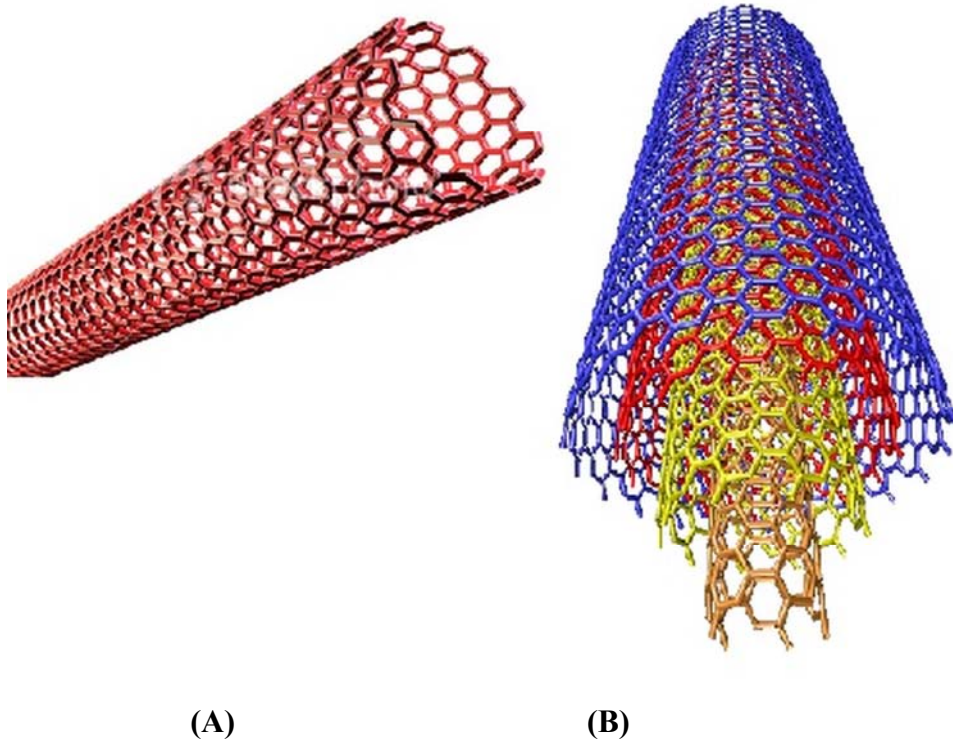
Hacıvelioğlu ve ark. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada triazol, aminotriazol türevi poli(organofosfazen)lerden nemsiz ortamda membranlar hazırlanmıştır. Malzemelerin proton iletkenliklerinin dopant olarak kullanılan triflorometansülfonik asitin konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirlenmiştir [97].

2.2. Karbon Nanotüpler

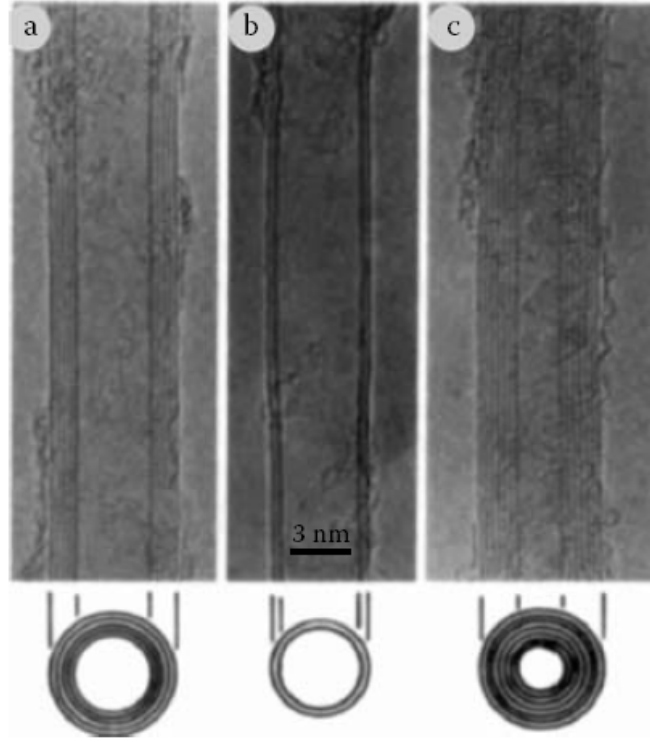
1990 yılında Rick Smalley bir çalıştayda tüp şeklinde fulleren benzeri yapılardan bahsetmiştir [98]. C_{60} molekülünün uzatılmasıyla fulleren tipinde tüp yapılabileceğini öngörmüştür. Dresselhaus ise bir sunumunda fulleren yapısının yarısıyla her iki ucu da kapatılmış karbon nanotüp yapısını öne sürmüştür [99] fakat karbon nanotüplerin varlığının kanıtlanması Iijima' nın TEM ile MWCNT' leri görüntülemesiyle gerçekleşmiştir (Şekil 2.5.) [2]. Bundan iki yıl sonra Iijima ve ark. [100] ile Bethune ve ark. [101] birbirlerinden bağımsız olarak SWCNT' leri elde etmişlerdir.

CNT' lerin keşfedilmesinin itibarı resmi olarak Iijima' ya verilmiş olmasına rağmen CNT' ler büyük olasılıkla Bacon tarafından 1960 yılında karbon nanofiber

araştırmaları sırasında gözlenmiş ve yayınladığı makalede kıvrım şeklinde ve nano boyutta karbon yapılarından bahsetmiştir [102]. Endo 1000 °C de benzen ve ferrosen' in piroliz reaksiyonunun yan ürünü olarak, içi boş silindir yapısında ve uç kısımlarında katalitik parçacıklar bulunan karbon nanofiberleri HRTEM ile belirledi. Katalitik parçacıkların zımpara kâğıdından kaynaklanan ve CNT' sentezinde günümüzde katalizör olarak kullanılan demir oksit molekülleri olduğu daha sonra anlaşıldı.



şekil 2.4. (A) Tek Katmanlı Karbon Nanotüp (B) ok Katmanlı Karbon Nanotüp.

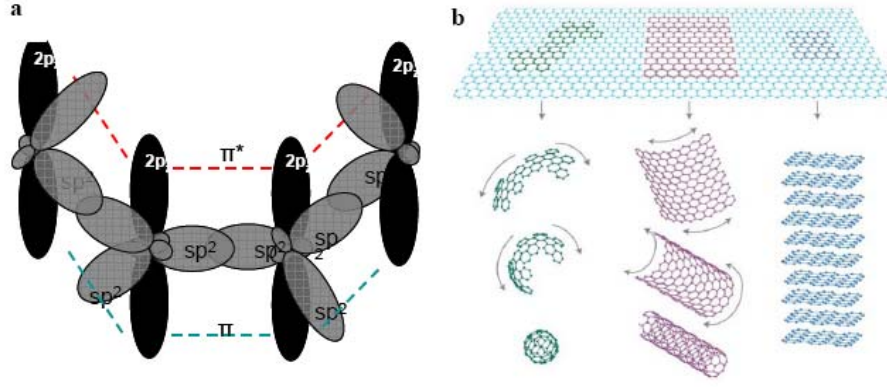


Şekil 2.5. Iijima tarafından ilk gözlenen MWCNT’ lerin TEM mikrografları.

CNT’ ler nanoteknolojide en çok kullanılan malzemelerdendir. CNT’ lerin çelikten 100 kat büyük gerilme direncine, elmadan daha iyi termal iletkenliğe ve bakır ile eşdeğer ve daha yüksek kapasitede elektrik iletkenliğine sahip olmaları mükemmel malzemeler olarak görülmelerine ve sayısız potansiyel uygulama alanlarından dolayı, birçok alandan bilim adamlarının ilgisini çekmelerine neden olmaktadır [3].

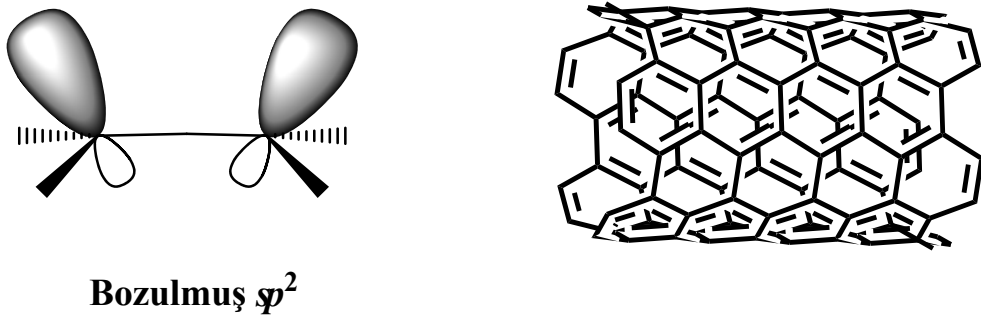
2.2.1. Karbon Nanotüplerin Yapısı ve Özellikleri

Karbon nanotüplerin yapısını ve özelliklerinin anlaşılabilmesi için ilk önce karbon atomlarının yapı ve özelliklerinin anlaşılması gereklidir. Karbon atomundaki 6 elektrondan sp^2 hibrit orbitalleri grafitlerin, nanotüplerin veya fullerenlerin yapılarındaki bağlara katılırlar (Şekil 2.6.).



Şekil 2.6. Karbon ve Allotroplarında sp^2 hibritleşmesi (a) Düzlemdeki 3 tane sp^2 hibrit orbitali, düzleme ortogonal yönelmiş 2p orbitali, π ve π^* bağ yapan ve bağa karşı molekül orbitalleri, (b) Üç farklı karbon allotropunun oluşumunda kaynak olan grafen tabakası- Fulleren (Sol), Karbon Nanotüp (orta) ve grafit (Sağ).

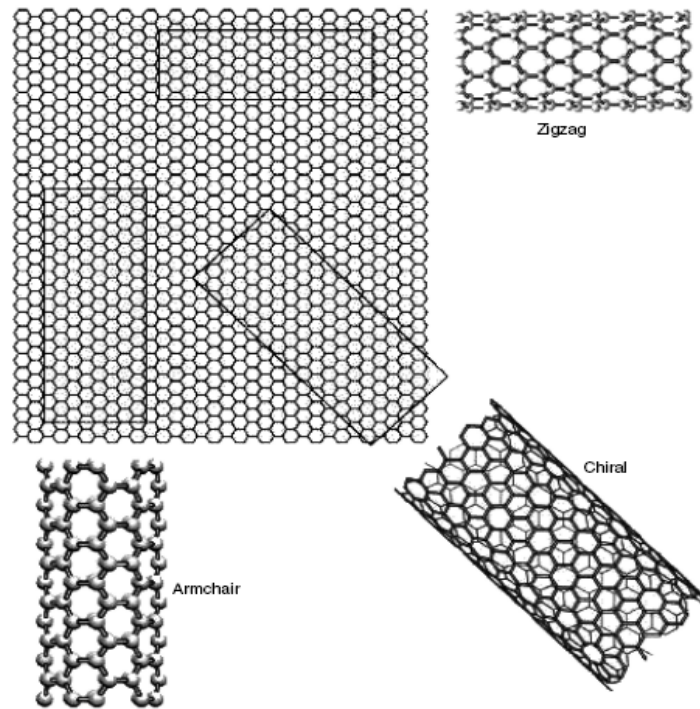
CNT' ler grafit tabakalarının kıvrılarak silindir şeklini almasıyla oluşan yapılar olarak düşünülebilir. CNT' lerde bağlanma esasen sp^2 hibritleşmesindedir. Fakat dairesel eğrilik quantum sınırlamasına ve σ - π yeniden düzenlenmesine yani sp^2 (düzlem) hibritleşmesinden sp^3 (açılı) hibritleşmesine doğru bir deformasyona sebep olur. Üç tane σ bağı düzlem dışına doğru bükülürken π orbitali tüp dışında daha fazla delokalize olur (Şekil 2.7.). Bu da karbon nanotüplerin grafitten mekaniksel olarak daha güçlü, elektriksel ve termal olarak daha iletken ve kimyasal olarak daha aktif olmasını sağlar. Hibritleşmenin değişmesinden dolayı CNT üzerinde yapısal bozukluklar (beşli ve yedili halkalar) oluşur ve bu deforme yapılar bükülmüş ve sarmal gibi farklı CNT formlarının oluşumuna sebebiyet verir.



Şekil 2.7. Karbon Nanotüplerde Bağlanma.

Hatasız CNT'lerin elde edilebilmesi için birçok çalışma gerçekleştirilmektedir. Bir SWCNT' içi boş grafit tabakasından oluşmuş silindirik bir yapı olarak düşünülebilecekken MWCNT' ler ortak eksenli SWCNT' lerin iç içe geçmiş şekilde oluşturduğu yapılar olarak düşünülebilir [100, 101]. Çapları nanometre mertebesinde olan CNT' lerin üretim yöntemi ve şartlarına bağlı olarak boyları yüzlerce μm ' den cm mertebesine kadar çıkabilir. CNT' lerin boy-en oranı 132,000,000:1 e kadar çıkmaktadır ve bilinen diğer malzemelerden çok daha büyüktür [103].

CNT' lerin özellikleri stereokimyasal yapıları ile kuvvetle ilişkilidir. CNT' ler, kendisini oluşturan grafen silindirin tüp eksenine yönelimine bağlı olan kiral vektörlerine göre üç farklı türde olabilir. Bunlar; koltuk (armchair), zikzak (zigzag) ve kiral (chiral) nanotüplerdir (Şekil 2.8.) [104].



Şekil 2.8. Koltuk, zikzak ve kiral nanotüplerin şematik gösterimi.

CNT' lerin stereokimyasal yönlenmelerine bağlı olarak değişen özellikleri aşağıda özetlenmiştir [105]:

Elektriksel: CNT' lerin yapısal parametreleri tüpün ne kadar kıvrıldığını ve kusursuz yapıdan ne kadar sapmanın olduğunu belirlemektedir. Kusursuz olan CNT' ler için tüp üzerindeki elektronlar herhangi bir engelle karşılaşmadan hareket edebilirler. CNTlerin iletkenliği çaplarının, burulma derecelerinin ve kiralitelerinin bir forksiyonudur. Koltuk yapısındaki nanotüpler metalik özellik gösterirken, kiral ve zikzak nanotüpler yarı iletkenidir. Bir CNT demeti 1×10^9 A/cm² yoğunluğunda akım taşıyabilirken bakır tellerde bu değer 1×10^6 A/cm² seviyesindedir. CNTlerin 1K' de süperiletken olabildikleri deneysel olarak gösterilmiştir.

Mekanik ve elektromekanik: CNT' lerin küçük çapları ve σ - π hibritleşme düzenlenmeleri mekanik özelliklerinde oldukça etkilidir. Nanotüpler 100GPa ın üzerinde gerilme direncine ve 1TPa ın üzerinde Young modülüne sahiptir. CNT lerin ayrıca gerilmeye ve metal-yalıtkan geçişine karşı olağanüstü elektronik tepkileri vardır. Bu özellikleri CNT' leri yüksek performanslı kompozitlerin geliştirilebilmesinde ideal bileşen yapmaktadır.

Kimyasal: Yüksek spesifik yüzey alanına ve σ - π hibritleşme düzenlenmesine sahip olmaları CNT' üzerinde molekül adsorpsiyonuna ve yük transferine olanak verir. Bu da CNT' lerin elektronik özelliklerinin ayarlanabilmesini sağlar.

Termal: CNT' ler bu güne kadar belirlenen en yüksek termal iletkenliğe sahiptir. Sıcaklığa bağlı ısı iletkenlik ölçümünde MWCNTlerin 3000 W/mK üzerinde ısı iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür. SWCNT' ler de ise daha yüksek ısı iletkenlik değerine ulaşılacağı düşünülmektedir. Hesaplamalara göre bir nanotüp, 100K' de yaklaşık 37.000 W/mK ısı iletkenlik gösterirken oda sıcaklığında bu değer 6600 W/mK' e iner. Olağanüstü bu özelliğin, ortalama fonon serbest yolunun devasa büyüklüklerde olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. CNT' ler aynı zamanda oldukça iyi bir ısı kararlılık gösterirler. Vakum altında 2800°C, hava ortamında ise, 750°C sıcaklığa dayanabilmektedirler.

Optik: Bir boyutlu bant yapıları CNT leri optik uygulamalarında 300-3000 nm aralığında ideal malzeme yapmaktadır.

Manyetik: Nanotüplerin etrafındaki elektron orbitalleri, kuantum salınımları ve metal-yalıtkan geçişlerinde CNT' lere ilginç özellikler kazandırmaktadır.

Yüzey özellikleri: Nanometrik boyutlarından dolayı, karbon nanotüpler oldukça yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir. CNT' lerin spesifik yüzey alanının belirlenmesinde, Brunauer-Emmett-Teller (BET) metoduyla çizilen izotermeler kullanılır. 77K' de N₂ adsorpsiyonu ile yapılan çalışmalarda iç ve dış yüzey alanları hesaplanan uçları açık CNT' lerin spesifik yüzey alanları teorik olarak 50–1315 m²/g gibi oldukça geniş bir aralıktadır. Bu değer çoğunlukla duvar sayısına bağlıdır.

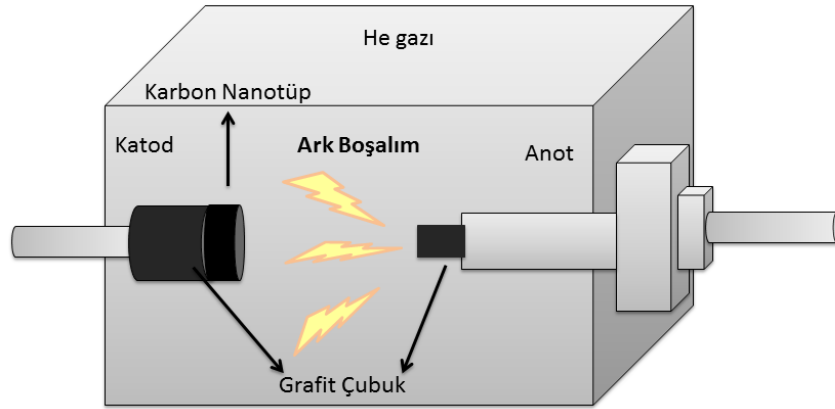
2.2.2. Karbon Nanotüplerin Sentezi

CNT' lerin sentezinin gerçekleştirilmesi için geliştirilen birçok yöntem olmasına karşın literatürde ve uygulamaya yönelik kullanımlarda üç tane metod öne çıkmaktadır. Bu yöntemler Ark boşalım, Lazer Aşındırma ve Kimyasal Buhar Birikimi (CVD) metodlarıdır.

Ark Boşalım

Ark boşalım metodu MWCNT' lerin sentezi için kullanılan ilk metottur [2]. Bu yöntemde; düşük voltajda (~ 12–25V) ve yüksek akımda (100A), 5-20 mm çapında grafit elektrotlar (anot ve katot), aralarında 1-10 mm boşluk kalacak şekilde yaklaştırılarak helyum, argon, helyum/argon karışımı gibi inert gazlar kullanılarak oluşturulan ortamda 100–1000 torr basınç altında ve 4000 K gibi yüksek bir sıcaklıkta plazma oluşturulur. Bu sıcaklıkta grafit anottan buharlaşarak katotta CNT formunda birikir. Ark boşalım metodu iki şekilde uygulanabilir. Bunlar katalizörsüz ark boşalım ve katalizörlü ark boşalım metodlarıdır. Iijima tarafından sentezlenen ilk SWCNT' ler Fe/C anot kullanılarak sentezlenmiştir [101]. Bu metot da çoğunlukla

helyum ve argon gazlarının karışımı kullanılmaktadır. He/Ar oranı değiştirilerek SWCNT' lerin çapları kontrol edilebilir. Ar miktarı fazla tutulduğunda daha küçük çaplı SWCNT' ler sentezlenmektedir. Anot ve katot arasındaki mesafe değiştirilerek plazmanın özellikleri değiştirilebilir ve SWCNT için ağırlıkça yüzde verim artırılabilir [107]. Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen ark boşalım metodunda MWCNT' ler sentezlenmektedir [108]. Şekil 2.9.' da ark boşalım metodu şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Ark Boşalım Yönteminin Şematik Gösterimi.

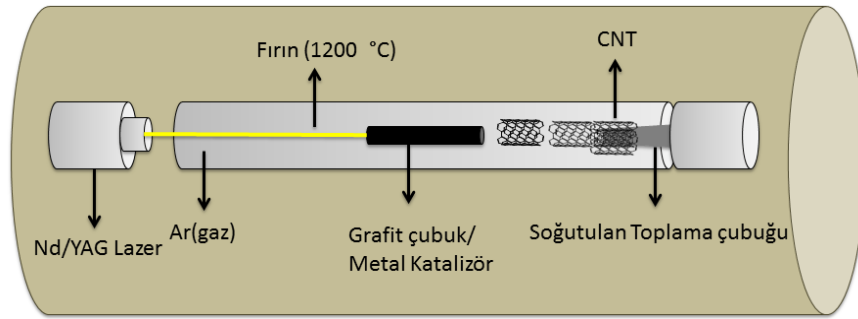
Lazer Aşındırma

CNT sentezinde kullanılan popüler yöntemlerden biri lazer aşındırma metodudur. Bu yöntemdeki CNT oluşum mekanizması ark boşalım metoduna benzerdir. Yöntemde yüksek basınçta fırın içerisindeki grafit çubuk/metal karışımı lazer kullanılarak 1200 °C ye ısıtılır ve oluşan ürünler soğutulan bir toplama çubuğunda biriktirilir (Şekil 2.10.) [109, 110].

1996 yılında Smalley ve çalışma arkadaşları, lazer aşındırma metodu ile ilk büyük çapta (gram miktarı) SWCNT üretimi gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada; kütlece %1.2 Co/Ni ve %98.2 grafit karışımı ile hazırlanmış kompozit, He ve Ar kullanılarak oluşturulan inert ortamda 1200°C' de, 500 Torr basınç altında kuartz tüp fırında lazer ışığı ile buharlaştırılarak, grafitin SWCNT formuna dönüşümü sağlanmıştır [108]. Nanometre boyutunda metal katalizörler grafit ile belirli oranlarda karıştırılarak oluşturulan kompozitteki bu metal parçacıkları SWCNT

sentezini katalizler. Bu metotla sentezlenen SWCNT' lerin yanında yan ürün olarak grafit, amorf karbon, etrafı karbon ile kaplı metal katalizör parçaları ve az miktarda fulleren oluşmuştur. Bu metotla kütlece %20–70 oranında SWCNT sentezlemek mümkündür. Lazer aşındırma metodu ile elde edilen SWCNT' lerin yarıçap dağılımı 1.0–1.6 nm arasındadır.

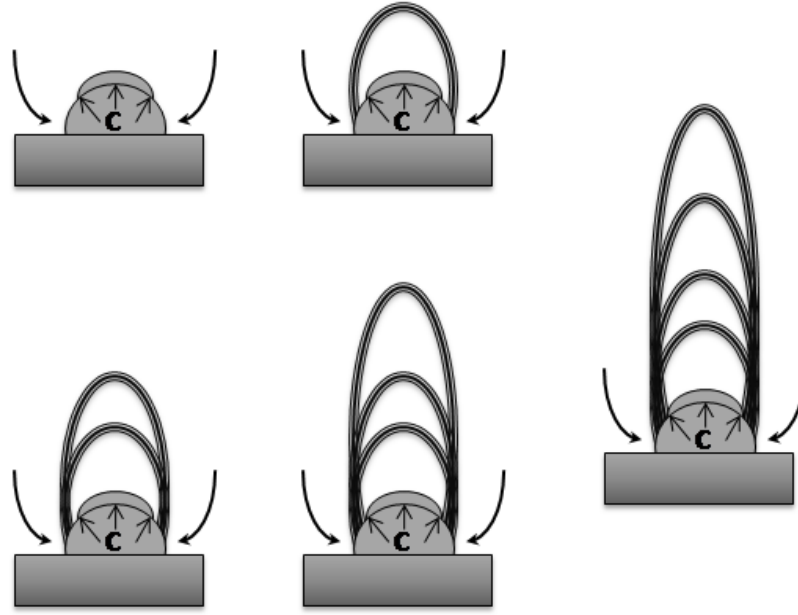
Lazer Aşındırma metodu optimize edilerek verim %70 olacak şekilde geliştirilmiştir [108]. Bu yöntemle sentezlenen CNT ler ark boşalım yöntemine göre daha saftır. Bu yöntem pahalı bir yöntem olduğu için yüksek miktarlardaki sentezler için tercih edilmemektedir [109].



Şekil 2.10. Lazer Aşındırma Yönteminin Şematik Gösterimi.

Kimyasal Buhar Birikimi (CVD)

CNT sentezinde öne çıkan üçüncü metod hidrokarbonların katalitik bozunmasıyla gerçekleştirilen CVD dir [110, 111]. Bu yöntemde karbon kaynağı olarak asetilen [111, 112-114], propilen, etilen [113, 115] veya metan [116, 117] gibi karbonca zengin gazlar kullanılmaktadır. Gaz fazındaki karbon kaynağı inert atmosferde 650–900 °C arasında tüp reaktörde bozunur ve katalizör üzerinde CNT yapısında büyür (Şekil 2.11.) [118]. CVD yönteminde en çok kullanılan katalizörler Fe partikülleri [113, 114], SiO₂ üzerinde Co veya Fe [114, 119], zeolit destek üzerinde Fe veya Co [114, 120] ve Al₂O₃ destek üzerinde Fe [116] dir. Bu yöntemle MWCNT ve SWCNT lerin sentezi gerçekleştirilebilir.



Şekil 2.11. CNT oluşumunun şematik gösterimi.

Nanotüplerin yüksek miktarlarda ve verimli bir şekilde sentezlenmeleri için CVD metodu en uygun ve ucuz yöntemdir [121]. Bu metotla nanotüp kalitesi oldukça yüksek, kullanılan katalizöre ve matrise bağlı olarak düzenli nanotüpler elde etmek mümkündür. Reaksiyon süresi ve sıcaklığı, karbon kaynağı ve derişimi, karbon kaynağının ve inert gazın akış hızı, kullanılan katalizör ve destek maddesi, ortam basıncı CVD yöntemine etki eden en önemli faktörlerdir [110]. Bu parametreler değiştirilerek elde edilen karbon nanotüplerin; kristallliği, çap dağılımı ve saflığı değiştirilebilir. CNT sentez metotlarını, şartlarını, CNT kalitesini ve verimini geliştirmek için birçok araştırma sürdürölmektedir.

2.2.3. Karbon Nanotüplerin Saflaştırılması

Sentezlenen karbon nanotüpler, amorf karbon, aromatik karbon, çok katmanlı karbon nanokapsöl ve metal parçacıklar gibi safsızlıklar içerebilir. Karbon nanotüplerin kullanılmadan önce bu safsızlıklardan arındırılması gerekmektedir [122].

Özellikle ark-buharlaştırma ve lazer aşındırma yöntemleri ile elde edilen karbon nanotüplerde, artıkları grafit formundaki karbon ile sarılmasıyla nanokapsüller ve amorf karbon yapılar oluşmaktadır [122]. Çünkü bu yöntemlerde karbon kaynağı olarak grafit çubuk kullanılmakta ve bu grafit buharlaştırılmaktadır. Bu aşamada grafitin büyük bir kısmı CNT' e dönüşür fakat ortamda yüksek miktarda metal katalizör içeren diğer karbon nano yapılar safsızlık olarak oluşmaktadır. [108].

CVD yöntemiyle CNT sentezi sırasında bu safsızlıklar en aza inmekle birlikte ortamda metal katalizör artıkları bulunmaktadır. Her ne kadar araştırmacıların ana hedefi CNT leri saf olarak elde etmek olsa da günümüzde sentezlenen CNT lerin saflaştırılmaları için birçok yöntem geliştirilmiştir. Literatürde CNT' lerin saflaştırılması için geliştirilmiş metodlardan en yaygın olarak kullanılanlar, hava ortamında termal oksidasyon [109], hidrotermal etkileşim [123], H₂O plazma oksidasyonu [124], asit etkileşimi [125], mikrofiltrasyon yöntemiyle ayırma [126] ve HPLC [127] metodlarıdır. Bu yöntemlere ek olarak CNT duvarları üzerinde tahribata yol açmayan saflaştırma tekniği Murphy ve ark. tarafından gerçekleştirilmiştir. Yöntem polimer kullanılarak grafit yapısındaki safsızlıkların oksidasyona ihtiyaç duyulmadan uzaklaştırılmasına olanak vermektedir [128].

Belirli tip ve safsızlık bulundurmeyen CNT elde edilmesi mümkün değildir. Birçok saflaştırma metodunun uygulanmasında sonra bile numune az miktarda safsızlık barındırabilir. Bu nedenle genellikle CNT' lerin saflaştırılmasında birden fazla teknik kullanılmaktadır. Saflaştırma için kullanılan teknikleri CNT duvarlarında bozunmalara, fiziksel- kimyasal özelliklerinin değişmesine sebep olur.

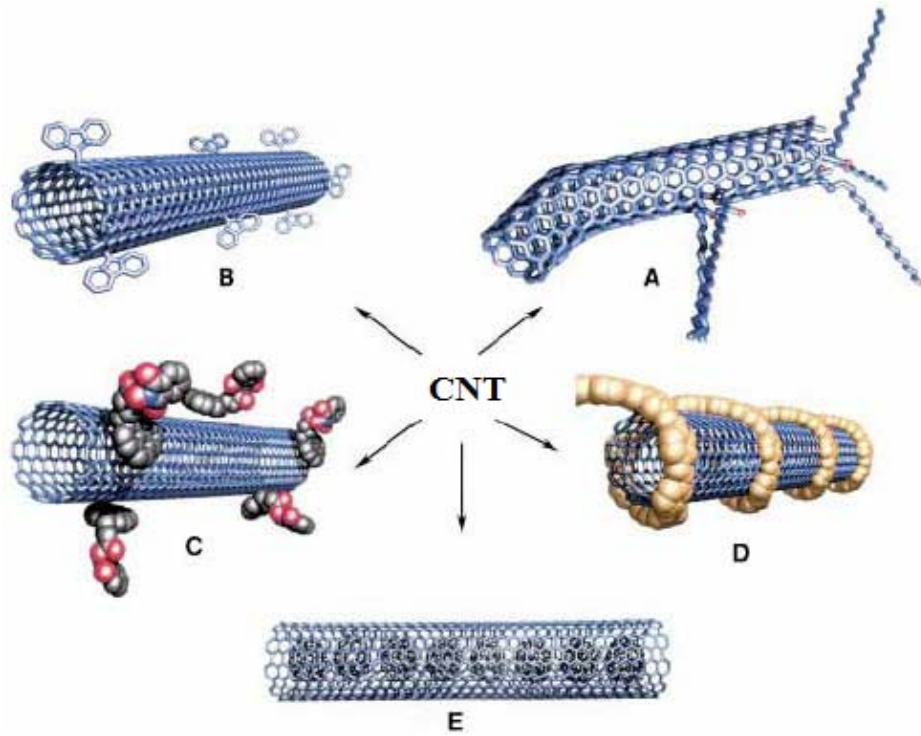
2.2.4. Karbon Nanotüplerin Fonksiyonlandırılması

CNT' lerin yukarıda bahsedilen birçok özelliği farklı uygulama alanlarında kullanılabilmesi için araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Fakat bu uygulamaların birçoğu CNT duvarlarında değişikliğin yapılmasını ve nanotüplerin farklı ortamlarda çözünebilmelerini veya inorganik ya da organik moleküllerin CNT grafit duvarlarına bağlanmasını gerektirmektedir. CNT' lerin fonksiyonlandırılma metodları iki ana gruba ayrılmaktadır (Şekil 2.12.):

A. Endohedral Fonksiyonlandırma [129]

CNT ler tüplerin iç kısımlarının nanoboyuttaki partiküllerle doldurulmasıyla fonksiyonlanılabılırler (Şekil 2.12.E). Bu fonksiyonlandırma

- i. CNT ler, iç kısımlarının doldurulacağı partikülün kolloidal süspansiyon haldeki çözeltisiyle karıştırılır ve daha sonra çözücü ortamdan uzaklaştırılır
- ii. CNT' ler belirli reaksiyon şartlarında (sıcaklık ve kimyasal koşullar) iç duvarlarını doldurabilecek nanopartiküller üretebilecek bir molekülle karıştırılırlar. Gerekli koşullar sağlandığında bu moleküller gerekli nanoparçacıkların oluşumunu sağlar.



Şekil 2.12. CNT fonksiyonlandırma yöntemleri [129].

B. Ekzohedral Fonksiyonlandırma [129]

CNT lerin grafit tabakaların dış kısımlarından fonksiyonelleştirilmeleri için birçok yöntem bulunmaktadır (Şekil 2.12(A-D)). Bu yöntemler CNT ye bağlanacak molekülün bağlanma türüne göre farklılanabilmektedirler.

- i. Fonksiyonel grupların CNT duvarlarında bulunan uç ve/veya kusurlu kısımlara kovalent bağlarla bağlanması [129, 130]
- ii. Fonksiyonel grupların CNT duvarlarına kovalent bağlanması [129, 130]
- iii. Kovalent olmayan bağlarla moleküllerin ve/veya makromoleküllerin CNT duvarlarını sarması [129].

Bu tez kapsamında iki tür fonksiyonlandırma yöntemi kullanıldı. İlk yöntem CNT duvarlarının asit ile etkileştirilerek yüzeylerde kovalent bağlarla bağlı karboksilik asit gruplarının oluşturulması. İkinci yöntem ise CNT duvarlarındaki bu karboksilik asit gruplarının iyonik etkileşim kullanılarak poli(organofosfazen)ler ile duvarların sarılmasıyla kovalent olmayan fonksiyonlandırma tekniğidir.

Endohedral Fonksiyonlandırma

MWCNT lerin iç duvarlarının fonksiyonlandırılması ilk kez Ajayan ve Iijima tarafından CNT lerin iç duvarlarının yüksek basınç ve sıcaklıkta tüplerin iç kısımlarına kurşun partikülleri yerleştirilerek gerçekleştirildi [131] Daha sonra Cs, Se ve S gibi daha küçük moleküller kullanılarak iç fonksiyonlandırma Dujardin tarafından yapılmıştır [132]. Bu fonksiyonlandırma tekniği kullanılarak CNT iç duvarları Co, Ni Fe, Au, Ag gibi birçok metal, metal oksitleri veya nitratları ile fonksiyonlandırılmıştır [133-135].

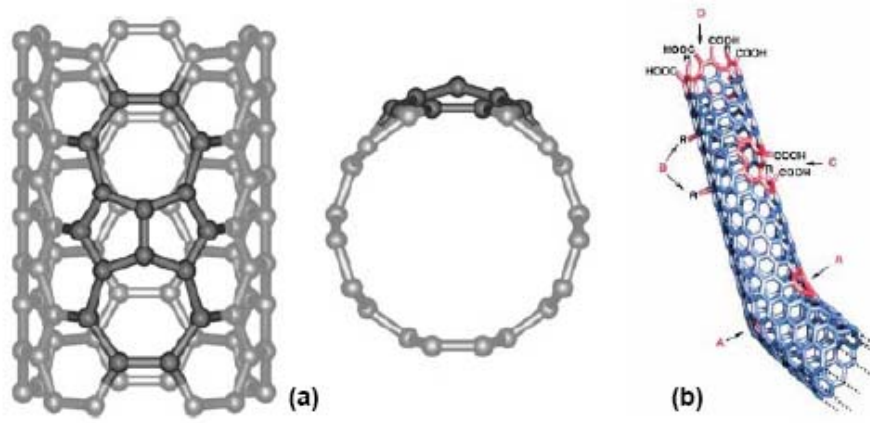
Ekzohedral Fonksiyonlandırma

CNT' lerin dış duvarlarının fonksiyonlandırılmasının amacı CNT' leri istenilen çözücülerde çözünür hale getirilmesidir. Fonksiyonlandırma işlemleri, CNT içeren kompozit malzemelerin sentezinde, sensör uygulamaları için farklı metal

ve/veya organik/inorganik moleküllerin bağlanması için gereklidir. Kovalent bağlarla CNT yüzeyinin modifikasyonunda iki yöntem kullanılmaktadır [136]

Kovalent- Uç veya Kusurlu Duvarlar

Iijima CNT leri, ilk keşfettiğinde grafit tabakalarının mükemmel şekilde kıvrılarak oluşturduğu silindirler olarak tanımlamıştır [2]. Fakat gerçekte mükemmel ve kusursuz yapıda CNT üretilmemektedir. Birçok nanotüpün bükülmüş ve kusurlu kısımları vardır ve duvarlarının bazı kısımları 5 ve 7 li halkalardan oluşmuştur (Şekil 2.13.) [137, 138].



Şekil. 2.13. (a) CNT yapısındaki 5 ve 7 li halkalar, (b) SWCNT üzerindeki karakteristik kusurlar.

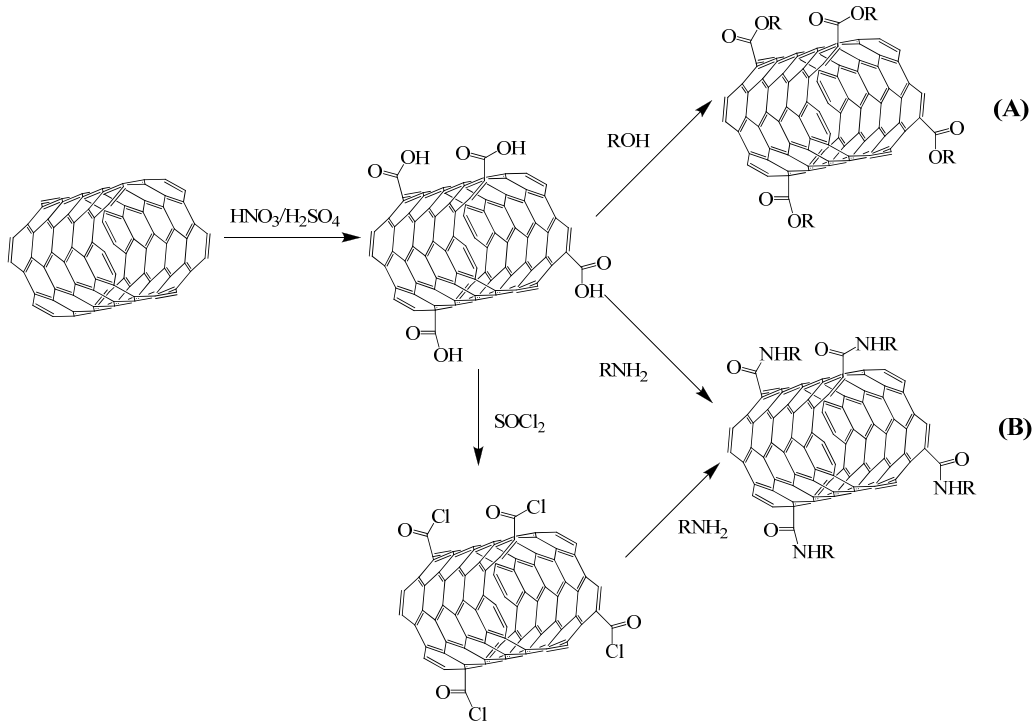
CNT üzerindeki bükülme yerleri ve köşeler gergin olduğu için kimyasal modifikasyonlar için potansiyel yerlerdir. Deneysel çalışmalar göstermiştir ki karboksilik asit grupları gibi fonksiyonel gruplar çoğu zaman CNT lerin uç kısımlarında oluşmaktadır [Şekil 2.13.(b)].

Kovalent- CNT yüzeyinden

CNT lerin fonksiyonelleştirilmesinde kovalent fonksiyonlandırma CNT duvarlarından gerçekleştirilebilir. CNT ler derişik nitrik asit/sülfürik asit karışımı gibi yükseltgen bir ortamla etkileştirilerek yüzeylerinde oksijen bulunduran

fonksiyonel gruplar oluşturulur. Bu teknikle yüzeyde çoğunlukla --COOH grupları ile az miktarda da --C=O ve --OH grupları oluşturulur [136, 139,140]. Bu fonksiyonel gruplar nanotüpler üzerinde gerçekleştirilecek ikincil reaksiyonlar için başlangıç bileşiği olarak kullanılmaktadırlar [141-143].

CNT yüzeyinde birçok yöntemle çok farklı fonksiyonel gruplar oluşturulabilmektedir. Örneğin CNT yüzeyinde Flor grupları yüksek verimle oluşturulup ileri modifikasyonlarda başlangıç grubu olarak kullanılabilir [144, 145]. CNT yüzeyindeki karboksilik asit veya açıl klorür grupları ve/veya alkolle ile etkileştirilerek ester (Şekil 2.14.(A)) veya amit (Şekil 2.14.(B)) fonksiyonel grupları elde edilebilir [146].



Şekil 2.14. Yükseltgenme reaksiyonları ile CNT lerin fonksiyonlandırılması
(A) Esterleşme, (B) Amitleşme.

CNT lerin fonksiyonlandırılması CNT yüzeyinin polimerler, peptitler veya yüzey aktif maddelerin kullanılmasıyla da gerçekleştirilebilir [147]. Bu fonksiyonlandırma kararlı diğer tekniklerdeki gibi kararlı fonksiyonel türler oluşturmazlar. CNT yüzeyinde bir bozunmaya sebep olmamalarından dolayı CNT lerin fiziksel ve kimyasal özellikleri bu fonksiyonlandırmalardan etkilenmez.

Çözücü gerektiren fonksiyonlandırma tekniklerinden kaçınmak için geliştirilen bir yöntem de CNT lerin anilin, izoamil nitrit veya sodyum nitrit kullanılarak çözücüsüz ortamda kovalent fonksiyonlandırılmasıdır [148]. Başka teknik ise CNT yüzeyinin [2+1] siklo katılma reaksiyonları (Bingel Reaksiyonu) ile kovalent modifikasyonudur. [149].

2.2.5. Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları

CNT ler yukarıda bahsedilen özelliklerinden dolayı eşsiz malzemeler olarak kabul edilmektedirler. Böylece geniş potansiyel uygulama alanlarına sahiptirler ve endüstriyel ve akademik araştırmalarda yaygın şekilde çalışılmaktadırlar. CNT' ler alan etkili transistörlerde [150,152], nano seviyedeki cımbızlarda [153], yüksek çözünürlüklü atomik problarda [154], kimyasal problarda [155], mekanik işleticilerde [156], hidrojen depolamada [157], geçici olmayan belleklerde [158], alan emisyonu ekranlarında [159], veri depolama aygıtlarında [160], kimyasal sensörlerde [161] kullanılmaktadırlar.

Diğer taraftan sahip oldukları mekanik özelliklerden dolayı SWCNT ler bilinen en güçlü ve dirençli malzemelerden birisi olduklarından dolayı büyük miktarlardaki gerilmelere bozulmaya uğramadan karşı koyabilirler [161-163]. Hafif olmaları ve yüksek dirençleri nanotüpleri polimer kompozit malzemeler için ideal bileşen haline getirmiştir [164-170]. CNT/polimer nanokompozitlerin uçakların, uzaya gönderilen araçların, depreme dayanıklı evlerin [171] ve nanoelektromekanik sistemlerin [172-174] yapımında kullanımları için araştırmalar devam etmektedir. Manyetik nanotüp-polimer kompozitlerin yönlendirilmiş mikro ve nano seviyedeki akışkan sistemlerdeki uygulama alanlarına yönelik çalışmalar sürmektedir [175-177]. CNT lerin fonksiyonlandırılması çözünürlüklerini ve diğer malzemelerle uyumluluklarını arttırmaktadır. Böylece CNT polimer kompozit malzemeler yaşamın çok çeşitli alanlarında kullanılan malzemeler haline gelmektedir.

2.3. Karbon Nanotüp/Polimer Nanokompozitler

Polimer kompozit malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesi için CNT ler nano boyutta takviye olarak kullanılmaktadır. Yeni tür CNT-polimer nanokompozitlerin hazırlanması farklı teknikler kullanılarak gerçekleştirilmekte ve oluşacak olan kompozit malzemenin özelliklerinin CNT ilavesiyle artması ve/veya yeni fiziksel özellikler göstermesi beklenmektedir. Polimer nanokompozitlerin CNT ye bağlı olan fiziksel özelliklerinin iyileşmesi kompozit malzemedeki dağılıma ve bileşenler arasındaki etkileşimin kuvvetine bağlıdır [178]. CNT ve polimer matriks arasındaki etkileşimler aydınlatılması için kompozit yapısındaki ara yüzey özelliklerine etki eden faktörlerin anlaşılabilmesi ve kontrol edilebilmesi gerekmektedir.

CNT nin bileşen olarak kullanıldığı ilk polimer nanokompozitler 1994 yılında Ajayan ve arkadaşları tarafından elde edilmiştir [179]. O zamandan beri CNT/polimer nanokompozitlerin hazırlanması ve özelliklerinin belirlenmesiyle ilgili birçok çalışma yayınlanmıştır [180]. CNT lerin polimer kullanılarak modifiye edilmesi kovalent bağlar ve/veya kovalent olmayan etkileşimler kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

Kovalent olmayan etkileşimler kullanılarak CNT lerin modifikasyonu fiziksel adsorpsiyona ve/veya polimer ile CNT yüzeyinin sarılmasına dayanmaktadır. CNT lerin grafit yapısındaki duvarları konjuge sistem bulunduran polimerlerle π - π etkileşimine olanak sağlar. Kovalent olmayan etkileşimlere dayanan fonksiyonlandırma CNT duvarlarının konjuge yapısına zarar verilmediği için hazırlanan malzemenin özellikleri de etkilenmez.

İkinci yöntemde CNT yüzeyine polimer zinciri kovalent bağ ile bağlanır. Bu yöntem de iki ayrı yaklaşım kullanılarak gerçekleştirilmektedir. İlk yöntemde (grafting to) sentezlenen ve üzerinde uygun bir fonksiyonel grup bulunduran polimer zinciri katılma reaksiyonları ile CNT yüzeyine bağlanır. Genellikle önceden sentezlenmiş olan polimerler saf, oksitlenmiş veya önceden fonksiyonlandırılmış CNT ile etkileştirilerek kompozit hazırlanır. Bu stratejide en çok CNT lerin çift

bağlarına polimerler radikalik, karbanyon veya halka katılma reaksiyonları ile bağlanır. CNT yüzeyindeki özel hibritleşme türünden dolayı CNT üzerindeki çift bağlara çok çeşitli türdeki katılma reaksiyonları gerçekleştirilebilir. Birçok durumda amino veya hidroksil fonksiyonel gruba sahip polimer zincirleri amit veya esterleşme reaksiyonları ile karboksilik asit fonksiyonel CNT yüzeyine bağlanır [181]. Bu tekniğin dezavantajı bağlanacak polimer miktarının CNT yüzeyinin düşük reaktifliğinden ve sterik engellemelerden dolayı sınırlı olmasıdır.

İkinci yaklaşım (grafting from) polimerleşme reaksiyonunun CNT yüzeyinde gerçekleştirilmesine dayanmaktadır. Bu tür polimerleşme reaksiyonları yüzey tarafından başlatılan polimerleşmeye örnektir. Bu yöntemin avantajı yüksek reaktiflikteki monomerin etkili, kontrollü ve uygun polimerleşmeye olanak vermesidir. CNT yüzeyinde önceden oluşturulmuş olan başlatıcıdan polimer sentezi gerçekleştirilmektedir [181]. Bu yöntemin avantajı polimerleşmenin sterik etkilerden dolayı kısıtlanmaması ve yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin yüzeye etkili biçimde bağlanmasına olanak vermesidir. Ayrıca kompozitler yüksek polimer-CNT oranında hazırlanabilmektedir. Ancak bu yöntemde polimerleşmede reaksiyon şartlarının ve başlatıcı/substrat oranının sıkı şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir.

CNT takviyeli polimer nanokompozitlerde CNT nin özelliklerinin maksimum düzeyde kompozit malzemeye aktarılması için CNT lerin agregasyon oluşturmaması ve iki yüzey arasındaki etkileşimleri arttırmak için matriks içerisinde düzgün dağılmış olmaları gereklidir. Polimer matrisli polimer nanokompozit malzeme üretmek amacıyla çeşitli üretim yöntemleri üzerinde önemli çalışmalar sürdürülmektedir [182-184]. Bunlar yerinde polimerizasyon, eriyik harmanlama ve kimyasal modifikasyon yöntemleridir. Bu yöntemlerden her biri, amaçlanan kompozit özelliklerine ve üretim verimliliğine uygun olarak tercih edilir.

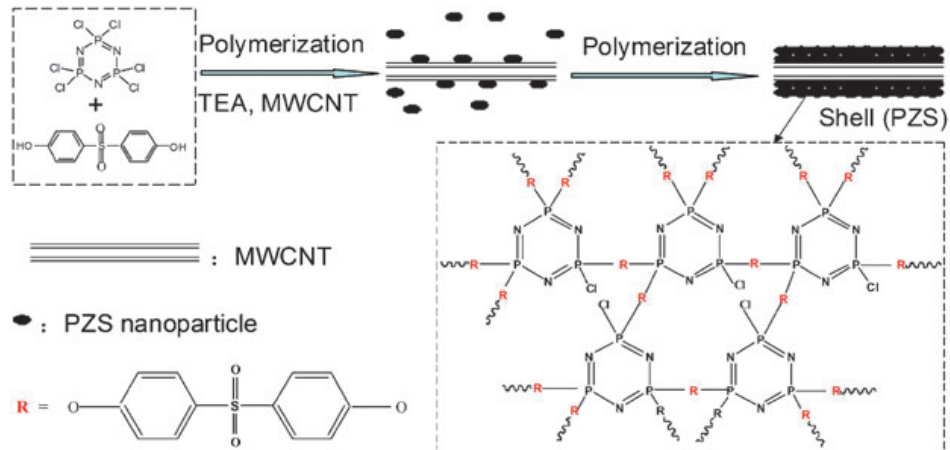
2.3.1. Karbon Nanotüp/ Poli(organofosfazen) Nanokompozitler

CNT/polimer nanokompozitlerin sentezi ve özelliklerinin belirlenmesi konusunda araştırmaların çok çabuk artmasına rağmen; CNT/poli(organofosfazen)

hibrit malzemelerin elde edilmesi ve geliştirilmesi konusundaki araştırmalar çok azdır.

Poli(organofosfazen)ler ilk olarak 2006 yılında Park ve ark. tarafından SWCNT lerin sudaki çözeltilerinin elde edilmesinde lineer tip poli(organofosfazen)' in polielektrot olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir [185]. Bu çalışmada hazırlanan poli(organofosfazen) üzerinde sülfonik asit ile ikincil reaksiyon gerçekleştirilerek, polimer üzerinde sülfonik asit grupları elde edilmiştir. Hazırlanan polimer ile SWCNT nin etkileştirilmesiyle nanokompozit hazırlanmıştır. Poli(organofosfazen) üzerindeki sülfonik asit grupları elde edilen SWCNT/poli(organofosfazen) nanokompozitinin suda dağılmasını sağlamıştır.

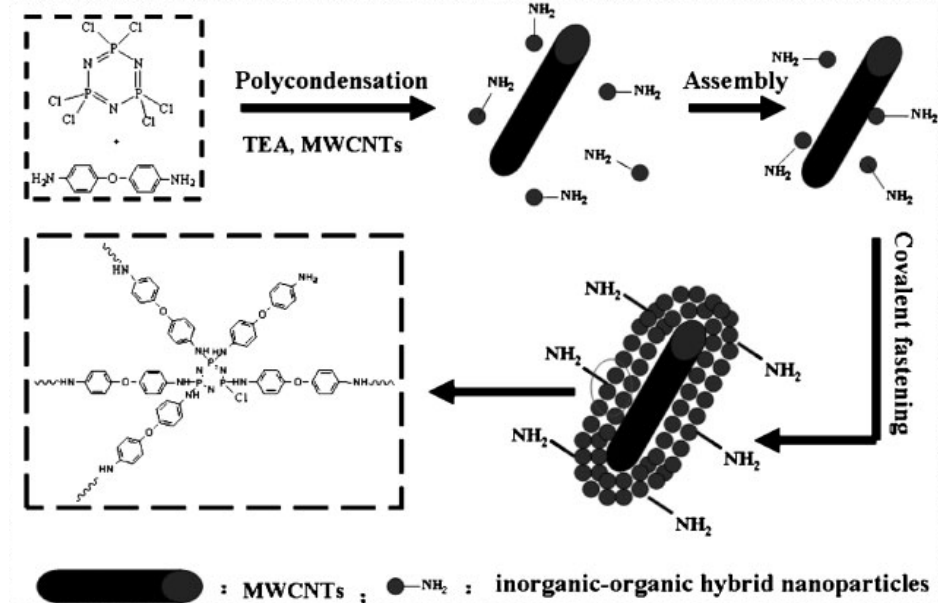
CNT/poli(organofosfazen) hibrit sistemleri ile ilgili diğer bir çalışmada tek adımda siklomatriks türü bir poli(organofosfazen) ve MWCNT kullanılarak kovalent olmayan etkileşimle kompozit hazırlanmıştır [186]. Polimer yerinde polimerizasyon kullanılarak elde edilmiş ve MWCNT üzerinde kaplanmıştır (Şekil 2.15). Oluşan kompozitin suda ve bazı organik çözücülerde çözündüğü bildirilmiştir.



Şekil 2.15. Siklomatriks tipi polifosfazen ile nanokompozit oluşumu [186].

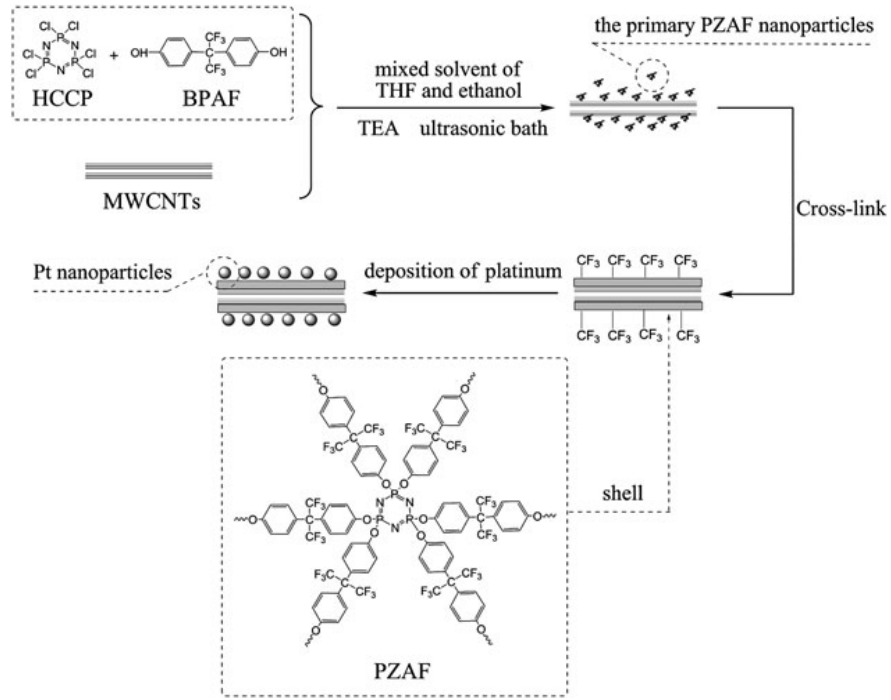
Zhang ve ark. tarafından 2010 yılında gerçekleştirilen çalışmada çapraz bağlı poli(organofosfazen) türevi 4,4-diaminodifenileter ve heksaklorosiklotrifosfazatrien in reaksiyonundan elde edilmiş ve oluşan poli(organofosfazen) kendi kendine tabakalar halinde MWCNT üzerinde birikerek nanokompozit oluşturulmuştur (Şekil

2.16). Oluşan nanokompozit üzerindeki amino uç gruplarının aktivitesi HAuCl_4 ile etkileşiminden belirlenmiştir [187].



Şekil 2.16. Amino gruplara sahip MWCNT/poli(organofosfazen) nanokompozitin şematik gösterimi [187].

Yapılan başka bir çalışmada kovalent olmayan etkileşimler kullanılarak MWCNT/polisiklotrifosfazen-ko-(4,4'-(hekzafloroizopropiliden)difenol) kompozit sentezlenmiş ve metanol'ün elektrokatalitik oksidasyonunda Pt için destek maddesi olarak kullanılmıştır (Şekil 2.17.). Çalışmada sentezlenen nanokompozitin suda ve organik çözücülerde çözündüğü ve elektro katalitik aktivitesinin Pt/MWCNT sistemlerinden daha yüksek olduğu bildirildi [188].



Şekil 2.17. MWCNT/PZAF nanokompozitinin şematik oluşum reaksiyonu ve Pt nanopartiküllerinin birikimi [188].

Fosfazenlerin çözücü ajanı olarak kullanıldığı başka bir çalışma piren uç gruplara sahip dendrimer ve poli(ϵ -kaprolakton) uç gruplara sahip polimer trimer halkasının çekirdek olarak kullanılmasıyla sentezlenmiştir. Sentezlenen dendrimer ve polimer MWCNT nin kovalent olmayan etkileşiminde kullanılmış ve oluşan kompozit bileşiğin THF içerisindeki çözünürlüğü araştırılmıştır. Dendrimer yapıdaki fosfazen bileşiği kullanılarak sentezlenen kompozitin THF içerisinde kararlı çözeltiler oluşturmadığı, polimer yapısındaki yıldız tipi polifosfazen bileşiğiyle hazırlanan kompozitin ise kararlı çözelti oluşturduğu belirlendi [189].

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Cihazlar

Bu tez çalışması kapsamında sentezi gerçekleştirilen ürünlerin yapılarının aydınlatılması ve özelliklerinin incelenmesinde uygulanan teknikler (NMR, FT-IR, XRD, Raman, GPC, EDX, TGA, SEM ve HRTEM) ve bu tekniklerin uygulanmasında kullanılan cihazlar Tablo 3.1. de özetlendi.

Tablo 3.1.Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Teknikler.

Teknik	Cihaz	Bulunduğu Yer
Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	Mettler Toledo	GYTE
NMR Spektroskopisi (NMR)	Varian INOVA 500 MHz	GYTE
Infrared Spektroskopisi (IR)	Bruker Tensor 27	KOU
	Perkin Elmer Spectrum 100	GYTE
Raman Spektroskopisi	HORIBA Jobin-Yvon HR 800UV	İTÜ
	Renishaw InVia Reflex	Yeditepe Üniversitesi
Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)	Philips XL30 SFEG	GYTE
Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskopisi (HRTEM)	Philips-FEI G2 F20 S-Twin	GYTE
	JEOL 2100	TÜBİTAK
X-ışınları dağılımı (XRD)	BRUKER D8 Advance	GYTE
	Bruker C2	Saouthampton Üniversitesi
Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	Agilent 1100	GYTE
Enerji Dağılımı X-Işını Spektroskopisi (EDX)	Philips-FEI G2 F20 S-Twin	GYTE

NMR spektroskopisi (^{31}P ve ^1H) bu çalışmada hazırlanan poli(organofosfazen) türevlerinin ve *f*-MWCNT/poli(organofosfazen) nanokompozitlerin yapıları hakkında bilgi edinilmesi amacıyla kullanıldı. Saf CNT numunelerinin çözelti fazında NMR analizlerinin gerçekleştirilebilmesi için uygun çözücü belirlenemediğinden, CNT'lerin yapı tayininde NMR spektroskopisi incelemelerinin çözelti fazında gerçekleştirilmesi mümkün olmamaktadır.

FT-IR spektroskopisi sentezlenen *s*-MWCNT, *f*-MWCNT, poli(organofosfazen) türevleri ve *f*-MWCNT/poli(organofosfazen) nanokompozitlerinin yüzeyinde bulunan organik-inorganik fonksiyonel grupların belirlenmesinde, yapılarının aydınlatılmasında kullanıldı. Çalışmada *s*-MWCNT, *f*-MWCNT ve *f*-MWCNT/poli(organofosfazen) nanokompozitlerinin FT-IR uygulamaları Ge ATR FT-IR tekniği ile gerçekleştirildi. Ge ATR nin kızıl ötesi ışığı kırma indisi kristal ATR lere göre daha yüksek olduğu için siyah olan CNT numunelerinin FT-IR analizlerinde daha iyi sonuçlar vermektedir.

X-ışını kırınım tekniği bu çalışmada sentezlenen *s*-MWCNT ve *f*-MWCNT' nin tabakalar arası boşluklarının hesaplanmasında ve numune ortamında bulunan safsızlıkların belirlenmesinde kullanıldı. XRD desenlerinde MWCNT' lere ait karakteristik pikin ($2\theta=26^\circ$) varlığı MWCNT sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Çalışmada hazırlanan poli(organofosfazen) türevlerinin ve *f*-MWCNT/poli(organofosfazen) nanokompozitlerinin XRD analizleri de gerçekleştirilerek, nanokompozit sentezi sonrasında XRD desenlerinde gerçekleşen değişimler analiz edildi.

Raman spektroskopisi, CNT lerin yapıları hakkında bilgi edinilmesinde sık olarak kullanılan bir spektroskopik tekniktir. Çünkü CNT lerin karakteristik raman spektrumlarında düzenli grafit duvarlarından kaynaklanan grafit veya G-bandı (1580 cm^{-1}) ve tabakalardaki bozunmalardan kaynaklanan karakteristik D-bandı (1350 cm^{-1}) görülür. İki karakteristik pikin birbirlerine olan oranı ($I_D:I_G$) CNT yüzeyindeki bozulmanın bir ölçüsü olarak kabul edilir. Bu çalışmada sentezlenen *s*-MWCNT, *f*-MWCNT ve *f*-MWCNT/poli(organofosfazen) nanokompozitlerinin yapıları hakkında bilgi edinilmesinde ve fonksiyonlandırma işlemleri sonrasında MWCNT nin dış

grafit tabakasında gerçekleşen bozunmaların yoğunluğunun belirlenmesinde Raman Spektroskopisi kullanıldı.

GPC, bu tez çalışmasında sentezlenen poli(organofosfazen) türevlerinin ortalama molekül kütlelerinin ve heterojenlik indekslerinin belirlenmesinde kullanıldı.

SEM, çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili (0.2- 40 keV) elektronlarla yüzeyin taranması, bu elektron demetinin madde ile etkileşerek yüzeyden yayılması sonucu oluşan *ikincil* elektronların ölçülmesiyle bu tez çalışmasında sentezlenen s-MWCNT, f-MWCNT ve nanokompozitlerin yüzeylerinin topografik yapısının belirlenmesi için görüntü elde edilmesinde kullanıldı.

HRTEM, cismin içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların (~300 eV) görüntülenmesi prensibine dayanan bir teknik olduğu için; bu tez çalışmasında sentezlenen s-MWCNT' lerin saflıklarının belirlenmesinde, iç-dış çaplarının ve grafit tabaka sayısının hesaplanmasında kullanıldı. f-MWCNT' lerin duvarlarında asit etkileşimi sonrasında gerçekleşen bozunmalar bu yöntem ile elde edilen görüntüler ile belirlendi. Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan f-MWCNT/ poli(organofosfazen) nanokompozitlerinin HRTEM görüntülerinden f-MWCNT üzerinde polimerin kaplanma miktarı hesaplandı ve polimer ile kaplanma sonrasında yüzeyde herhangi bir bozunmanın olup olmadığı gözlemlendi.

EDX analizleri TEM ve SEM analizleri sırasında gerçekleştirilebilen ve numunenin elementel analizinin yapılmasında kullanılan analitik bir teknik olduğu için; bu çalışmada sentezlenen bileşiklerde C, O, N ve P atomlarının spektrumda gözlenmesiyle, hazırlanan bileşiklerin yapıları hakkında bilgi edinilmesinde kullanıldı.

Bu çalışma kapsamında sentezlenen bileşiklerin termal kararlılıkları, TGA ile belirlendi. Hazırlanan tüm nanomalzemelerin yüzeylerinde kovalent veya kovalent olmayan etkileşimlerde bulunan maddeler ve ortalama miktarları hesaplandı. s-MWCNT' lerin saflığı ve f-MWCNT üzerinde gerçekleştirilen fonksiyonlandırma işleminin miktarı TGA analizlerinden elde edilen verilerle hesaplandı.

3.2. Kimyasallar

Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler Tablo

3.2. de özetlendi

Tablo 3.2. Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici firma	Katalog No	Özelliği
Fosfonitrilik klorür (trimer)	Fluka Ltd.	79562	≥ 98.0 %
Aseton	Meck Ltd.	100013	Ekstra saf, ≥ 99.0%
Diklormetan	Merck Ltd.	1.06049	Ekstra saf, ≥ 99.0%
<i>n</i> -Hekzan	Merck Ltd.	1.04368	Ekstra saf, ≥ 95 %
Tetrahidrofuran	Merck Ltd.	8.22306	Sentez için, >99.0 %
Siklohekzen	Merck Ltd.	8.02824	Sentez için, ≥ 99.0 %
N-metilpirolidon	Merck Ltd.	8.06072	Sentez için, ≥ 99.0 %
Dikloroeten	Fluka Ltd.	03540	Ekstra saf, >99.0%
Fenol	Fluka Ltd.	77612	Ekstra saf, >99.0%
4-hidroksipiridin	A.AESAR	A14586	Sentez için, 97%
1-dodekanol	Merck Ltd.	803462	Sentez için, 97%
2-(2-metoksietoksi)etanol	A.AESAR	A16063	Sentez için, 98%
Sodyum hidrür	Merck Ltd.	814552	Sentez için, 60 %
Dötorokloroform	Merck Ltd.	1.3420.0500	NMR analizi için, 99.0%
Döteryum oksit	113364.0009	113366.0010	NMR analizi için, 99.8%
Tetrahidrofuran-D8	113364.0009	113364.0009	NMR analizi için, 99.5%
Nikel(II)nitrat-hekzahidrat	Sigma Aldrich	13138-45-9	Ekstra saf, >99.0%
Magnezyum Oksit	Merck Ltd.	105862	Ekstra saf, >99.0%
Sülfürik Asit	Merck Ltd.	100731	Sentez için, 95-97 %
Nitrikasit	Merck Ltd.	101832	Sentez için, 69 %
Hidroklorik Asit	Merck Ltd.	100314	Ekstra Saf, 37 %
Sodyum Klorür	Merck Ltd.	106406	Ekstra Saf, 100 %
Asetilen	Yalız Ltd.		Ekstra Saf, 99,8%
Helyum	Yalız Ltd.		Ekstra Saf, 99,98%
Hidrojen	Yalız Ltd.		Ekstra Saf, 99,998%
Argon	Yalız Ltd.		Ekstra Saf, 99,8%

3.3. Kullanılan Kimyasal Maddelerin sentezi ve Çözücülerin Saflaştırılması

Bu çalışmada reaksiyonlar, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon atmosferinde gerçekleştirildi. Reaksiyon için gerekli olan cam malzemeler, bek alevinde kızdırılıp kurutulduktan sonra kullanıldılar. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler ve kompozit malzemeler, uygun saflaştırma yöntemleri ile saflaştırıldılar.

Ni/MgO (%15) Katalizörünün Sentezi: 7,44 gr $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 250 mL' lik yuvarlak dipli balonda bulunan 100 mL etanolde oda sıcaklığındaki ultrasonik banyoda 2 saat süresince dağıtıldı. Aynı şekilde 8.5 g MgO 250 mL' lik yuvarlak dipli balonda bulunan 100 mL etanolde oda sıcaklığındaki ultrasonik banyoda 2 saat süresince dağıtıldı. MgO in etanol çözeltisi $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in etanol çözeltisine karıştırılarak ilave edildi ve 24 saat süresince oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Katı halde elde edilen katalizör 48 saat süresince 60 °C' de çalışan vakum etüvünde kurutuldu ve havanda dövüldü. Sentezlenen katalizör 650 °C' de hava ortamında 6 saat süresince kül fırınında kalsine edildi. Elde edilen toz halindeki katalizör MWCNT sentezinde kullanıldı.

Hidroklorik asit gazının elde edilmesi: Sentezlenen polimerlerin protonlanmasında kullanılan $\text{HCl}_{(g)}$, H_2SO_4 (%95-97) ve NaCl (%100) nin (1:1; w:w) 500 mL lik yuvarlak dipli bir balonda etkileştirilmesi ile elde edildi ve yatay cam köprü yardımı ile protonlanma reaksiyonu yapılacak polimerin THF çözeltisine gönderildi.

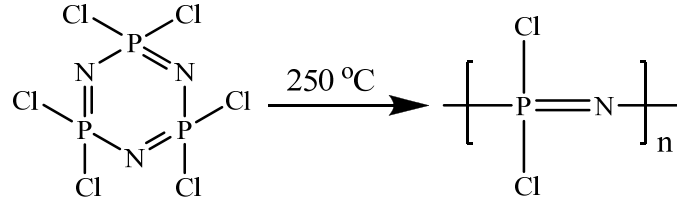
Tetrahidrofuran: Reaksiyon sırasında çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) % 27 K, % 73 Na içeren alaşım üzerinde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve havanın neminden etkilenmesini önlemek için sıvı üzerindeki gaz fazı argon ile değiştirilerek ağzı sıkıca kapatıldı. Reaksiyondan önce argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

Trimer: Polimerleşme reaksiyonunda kullanılan trimer iki basamaklı bir işlem uygulanarak saflaştırıldı. İlk basamakta heksaklorosiklotrifosfazatrien (trimer), hezanda yeniden kristallendirildi, ayrılan kristaller kurutulduktan sonra ikinci adımda süblimleştirme ile saflaştırma yapıldı. Süblimasyon düzeneğine konulan trimerin %60 ı süblimleştirildikten sonra süblimleşen saf trimer alındı ve hemen reaksiyonda hemen kullanıldı.

4. DENEYSEL BÖLÜM

CNT' ler olağan üstü fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Fakat uygulama alanlarının belirlenmesine yönelik araştırmalarda karşılaşılan en büyük problem organik veya inorganik çözücülerde çözünür olmamalarıdır. Literatürde bu dezavantajlarının önüne geçilmesi için araştırmacılar tarafından geliştirilen birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerden en çok kullanılan, CNT' lerin etrafının polimerler ile sarılarak çözünürlüğünün sağlanmasıdır. Poli(organofosfazen)ler organik makromoleküllere göre termal olarak kararlı, inert malzemeler oldukları ve fosfor atomları üzerinde bağlı gruplara göre özellikleri çok geniş bir alanda değişebildiği için karbon nanotüplerin çözünebilir hale getirilmelerinde ve CNT/poli(organofosfazen) nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılabilecek eşsiz özellikte malzemelerdir. Bu sayede elde edilecek nanokompozitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, fosfazen polimerlerinin süstitüe yan gruplarına göre değişebilir. Bu nedenlerle bu tez kapsamında, inorganik ve organik çözücülerde çözünebilir, termal kararlılığı yüksek, çeşitli *f*-MWCNT/poli(organofosfazen) nanokompozitlerinin sentezi tasarlandı. Tasarlanan bileşiklerin sentezi için heksaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) termal halka açılma polimerizasyon tekniği kullanılarak polimerleştirildi ve poli(diklorofosfazen) (1) elde edildi. MWCNT' ler, CVD tekniği ile sentezlendi, saflaştırıldı ve asit etkileşim metodu kullanılarak *f*-MWCNT elde edildi. Poli(diklorofosfazen)' in çeşitli reaktifler ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarından farklı özelliklerde poli(organofosfazen)ler (2, 3, 4 ve 5) elde edildi. Daha sonra bu bileşikler (2, 3, 4 ve 5) HCl_(g) ile etkileştirilerek quaterner piridinyum klorür türevleri PPY, PZS, PDK ve PEG elde edildi. Elde edilen *f*-MWCNT ve poli(organofosfazen)lerden (PPY, PZS, PDK, PEG) dörder farklı *f*-MWCNT-poli(organofosfazen) oranında [$R_{bes} = 1:1; 1:3; 1:5; 1:10$ (w:w)] nanokompozitler (*f*-MWCNT/PPY, *f*-MWCNT/PZS, *f*-MWCNT/PDK ve *f*-MWCNT/PEG) hazırlandı. Hazırlanan nanokompozitlerden en iyi termal davranış ve çözünürlük gösteren nanokompozitin yapısı Ge-ATR FT-IR, ¹H, ³¹P NMR, Raman, XRD, EDX spektroskopik teknikleri ile aydınlatıldı. Nanokompozitlerin yüzey özellikleri SEM ve HRTEM teknikleri ile incelendi.

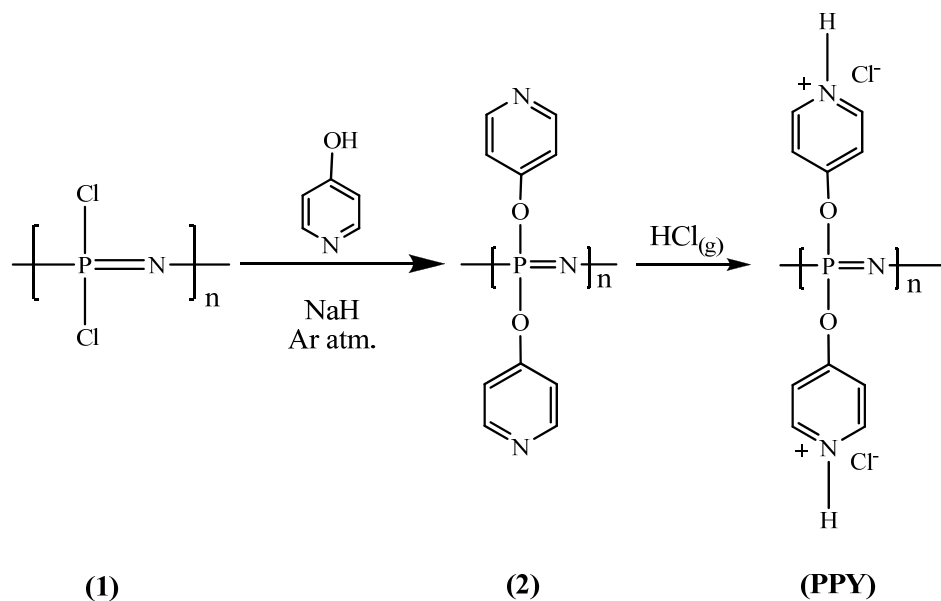
4.1. Poli(diklorofosfazen) Sentezi



(1)

Poli(diklorofosfazen) (1) literatürde belirtildiği gibi [190] kapalı havası alınmış bir cam tüpte hekzaklorosiklotrifosfazatrienin 250 °C’ de halka açılma polimerizasyon reaksiyonu ile elde edildi. Bileşik 1 in Ortalama Molekül kütlesi: 1.02×10^5 g/mol; Heterojenlik İndeksi (HI): 3.38 ve ^{31}P NMR (CDCl_3): $\delta = -17.6$ ppm de ($\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}$) dir.

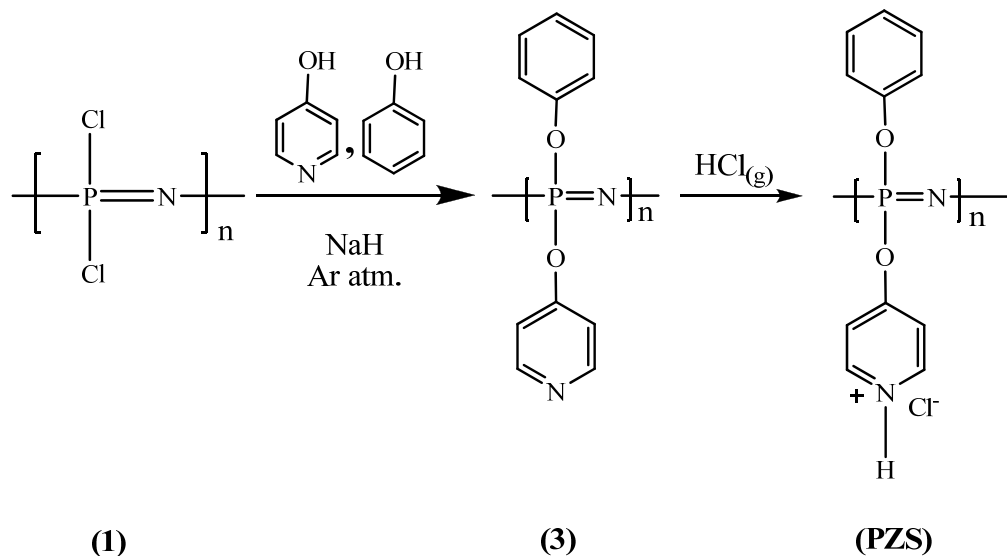
4.2. PPY Sentezi



4-hidroksipiridin (3.28 g, 34.4 mmol, 2.1 eq) ve NaH (1.38 g, 34.4 mmol, 2.1 eq) 50 mL kuru THF' de 250 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda oda sıcaklığında 2 saat süre ile etkileştirildi. Elde edilen 4-hidroksipiridin' in sodyum tuzu, 100 mL kuru THF de çözülmüş bileşik (1) (2 g, 17.2 mmol/monomer, 1 eq) çözeltisi üzerine kuru kabin içinde argon atmosferinde ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra kuru kabinden çıkarılarak 5 gün THF'in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen ham polimer diyaliz membran (Mw: 2000) içerisinde sırasıyla 100'er mL n-hekzan, su, etanol ile üçer kere yıkandıktan sonra saat camına alınarak vakum etüvünde kurutma (200 mmHg) amacıyla 60 °C' de bir gün bekletildi ve bileşik (2) katı halde elde edildi (2.3 g, % 57.3).

Bileşik (2) (380 mg) 38 mL kuru THF de 50 mL lik yuvarlak dipli balon içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak çözüldü. Bileşik (2) nin THF içindeki çözeltisi 4 saat $\text{HCl}_{(g)}$ ile (reaksiyon sonucu oluşan bileşik (2) nin kuaterner piridinyum klorür tuzunun (PPY) organik çözücü içerisinde çökmesi tamamlanıncaya kadar) muamele edildi.

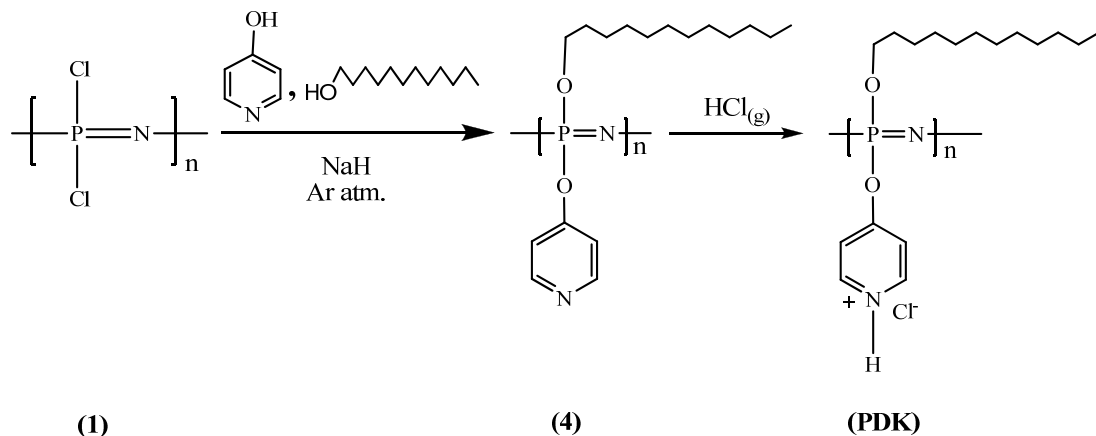
4.3. PZS' nin Sentezi



4-hidroksipiridin (1.80 g, 18.92 mmol, 1.1 eq) ve fenol (1.78 g, 18.92 mmol, 1.1 eq) 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu iki ayrı balonda 50 şer mL kuru THF' de oda sıcaklığında NaH (1.38 g, 34.4 mmol, 1.1 eq) ile 2 saat süre ile etkileştirildi. Elde edilen sodyum 4-hidroksipiridinolat ve sodyum fenolat' ın THF çözeltileri 100 mL kuru THF de çözülmüş bileşik (1) (2 g, 17.2 mmol/monomer, 1 eq) çözeltisi üzerine kuru kabin içinde argon atmosferinde sırayla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra kuru kabinden çıkarılarak 5 gün THF'in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen ham polimer diyaliz membran (Mw: 2000) içerisinde sırasıyla 100'er mL n-hekzan, su, etanol ile üçer kere yıkandıktan sonra saat camına alınarak vakum etüvünde kurutma (200 mmHg) amacıyla 60 °C' de bir gün bekletildi ve bileşik (3) katı halde elde edildi (2.2 g, % 55.1).

Bileşik (3) (380 mg) 38 mL kuru THF de 50 mL lik yuvarlak dipli balon içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak çözüldü. Bileşik (3) ün THF içerisindeki çözeltisi 3 saat $\text{HCl}_{(g)}$ ile (reaksiyon sonucu oluşan bileşik (3) ün kuaterner piridinyum klorür tuzunun (PZS) organik çözücü içerisinde çökmesi tamamlanıncaya kadar) muamele edildi.

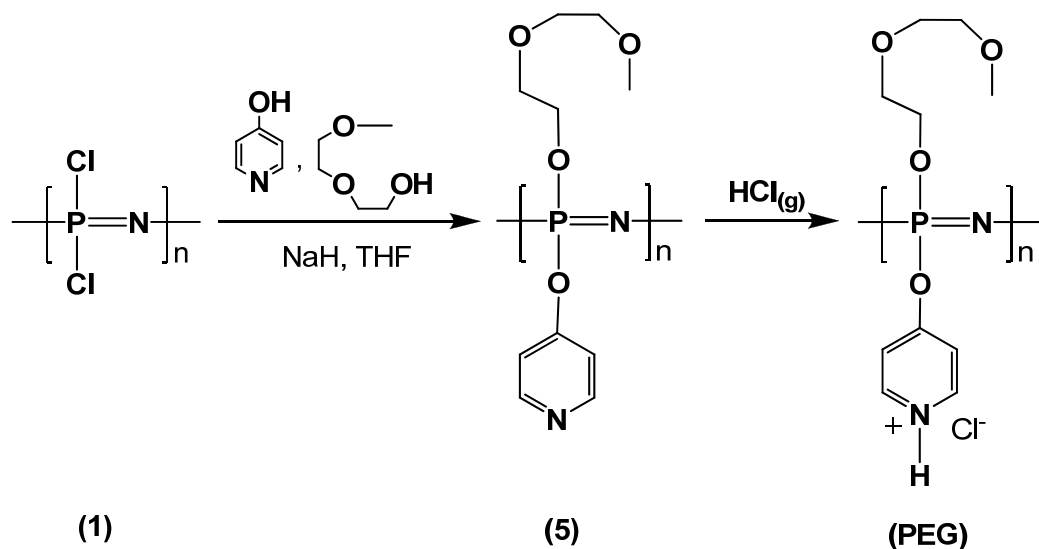
4.4. PDK' nın Sentezi



4-hidroksipiridin (1.80 g, 18.92 mmol, 1.1 eq) ve 1-dodekanol (3.52 g, 18.92 mmol, 1.1 eq) 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu iki ayrı balonda 50 şer mL kuru THF' de oda sıcaklığında NaH (1.38 g, 34.4 mmol, 1.1 eq) ile 2 saat süre ile etkileştirildi. Elde edilen sodyum 4-hidroksipiridinolat ve sodyum 1-dodekanolat' ın THF çözeltileri 100 mL kuru THF de çözülmüş bileşik (1) (2 g, 17.2 mmol/monomer, 1 eq) çözeltisi üzerine kuru kabin içerisinde argon atmosferinde sırasıyla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra kuru kabinden çıkarılarak 5 gün THF'in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen ham polimer diyaliz membran (Mw: 2000) içerisinde sırasıyla 100'er mL n-hekzan, su, etanol ile üçer kere yıkandıktan sonra saat camına alınarak vakum etüvünde kurutma (200 mmHg) amacıyla 60 °C' de bir gün bekletildi ve bileşik (4) katı halde elde edildi (2.5 g, % 44.8).

Bileşik (4) (380 mg) 38 mL kuru THF de 50 mL lik yuvarlak dipli balon içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak çözüldü. Bileşik (4) ün THF içerisindeki çözeltisi 3 saat HCl_(g) ile (reaksiyon sonucu oluşan bileşik (4) ün kuaterner piridinyum klorür tuzunun (PDK) organik çözücü içerisinde çökmesi tamamlanıncaya kadar) muamele edildi.

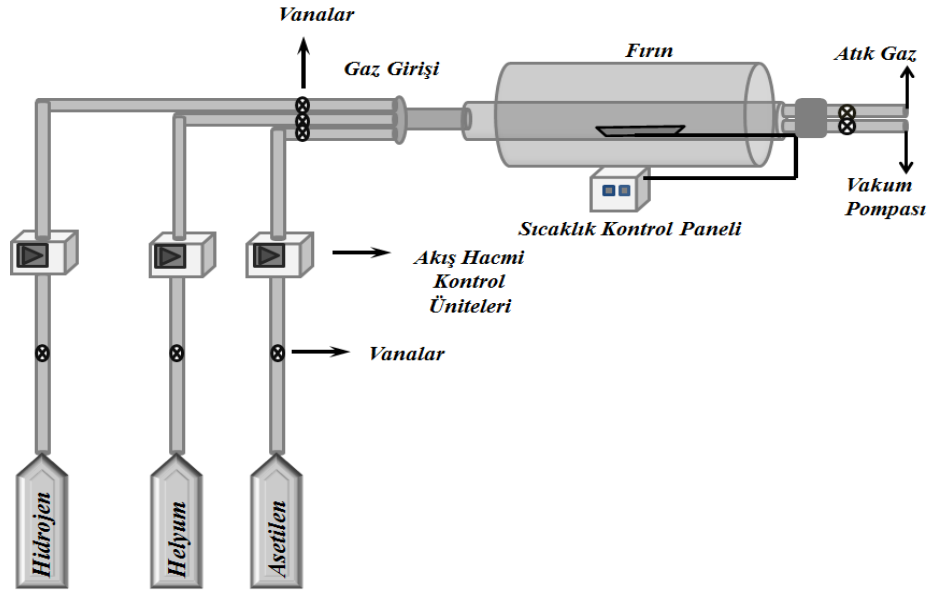
4.5. PEG' in Sentezi



4-hidroksipiridin (1.80 g, 18.92 mmol, 1.1 eq) ve 2-(2-metoksietoksi)etanol (2.27 g, 18.92 mmol, 1.1 eq) 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu iki ayrı balonda 50 şer mL kuru THF' de oda sıcaklığında NaH (1.38 g, 34.4 mmol, 1.1 eq) ile 2 saat süre ile etkileştirildi. Elde edilen sodyum 4-hidroksipiridinolat ve sodyum 2-(2-methoxyethoxy)ethanolat' ın THF çözeltileri 100 mL kuru THF de çözülmüş bileşik (1) (2 g, 17.2 mmol/monomer, 1 eq) çözeltisi üzerine kuru kabin içerisinde argon atmosferinde sırasıyla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra kuru kabinden çıkarılarak 5 gün THF'in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen ham polimer diyaliz membran (Mw: 2000) içerisinde sırasıyla 100'er mL n-hekzan, su, etanol ile üçer kere yıkandıktan sonra saat camına alınarak vakum etüvünde (200 mmHg) kurutma amacıyla 60 °C' de bir gün bekletildi ve bileşik (5) katı halde elde edildi (2.8 g, % 63).

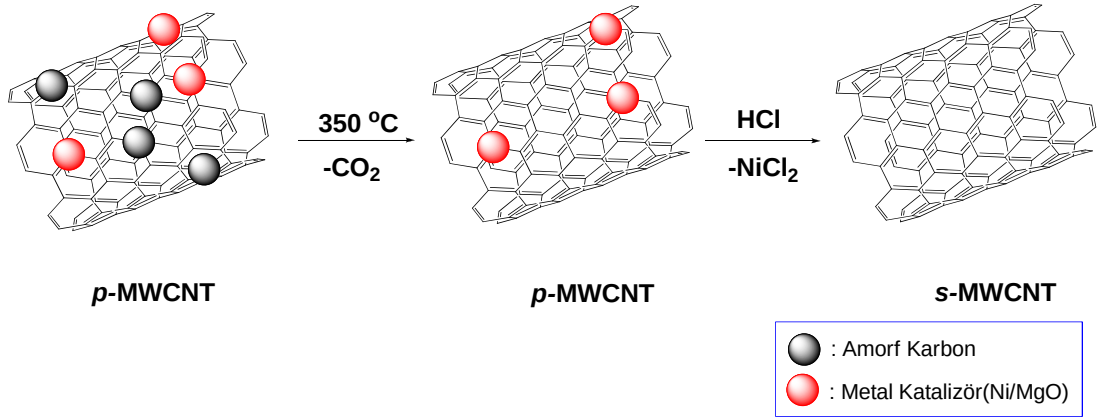
Bileşik (5) (380 mg) 38 mL kuru THF de 50 mL lik yuvarlak dipli balon içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak çözüldü. Bileşik (5) in THF içerisindeki çözeltisi 3 saat $\text{HCl}_{(g)}$ ile (reaksiyon sonucu oluşan bileşik (5) nin kuaterner piridinyum klorür tuzunun (PEG) organik çözücü içerisinde çökmesi tamamlanıncaya kadar) muamele edildi.

4. 6. Çok Katmanlı Karbon Nanotüpler' in Sentezi



Kütlece %15 Ni içeren Ni/MgO katalizörü kuvartz kroze içerisine dağıtılarak, CVD reaktörünün sıcaklık değişiminin en az ve sıcaklığın en fazla olduğu reaktörün başlangıç noktasından 50 cm uzaklıkta bulunan orta noktasına tel yardımı ile yerleştirildi. Ortamda var olan su buharını uzaklaştırmak amacı ile reaktör vakum altında 3 saat 120 °C' de ısıtıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon ortamını inert hale getirmek için 20 mL/dk gaz akış hızı ile sisteme $\text{He}_{(g)}$ verildi ve reaktörün sıcaklığı kademeli olarak 600 °C' ye çıkarıldı ve sıcaklığın sabitlenmesi beklendi. Daha sonra katalizörün indirgenmesi amacı ile 600 °C' deki reaktör içerisine 2 saat süresince 20 mL/dk gaz akış hızı ile saf $\text{H}_{2(g)}$ gönderildi. Bu sürenin sonunda $\text{H}_{2(g)}$ kesilip, 20 mL/dk gaz akış hızı ile $\text{He}_{(g)}$ 30 dk reaktöre verildikten sonra sıcaklık 700 °C' ye yükseltildi ve sıcaklığın sabitlenmesi beklendi. % 99,8 saflıkta asetilen 20 mL/dk hızla 30 dk süresince reaktöre gönderildi. Daha sonra $\text{He}_{(g)}$ ortamında reaktörün sıcaklığı oda sıcaklığına kadar indirildi ve sentezlenen *p*-MWCNT' ler kuvartz krozeden alındı. Reaktördeki gazlar, sentez süresinde ve sonunda teflon boru sistemi yardımıyla çeker ocaktan dışarıya atıldı.

4. 7. Çok Katmanlı Karbon Nanotüpler' in Saflaştırılması

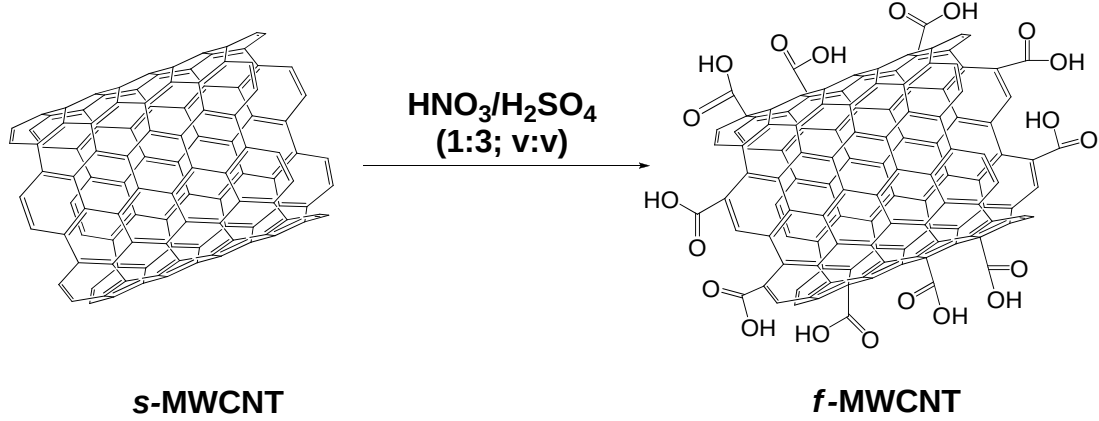


CVD metodu ile sentezlenmiş olan *p*-MWCNT' ler az miktarda da olsa bir takım safsızlıklar içerebilir. Bu safsızlıklar amorf karbon yapıları, reaksiyona girmemiş katalizörler ve yüzeyi grafitle kaplanmış katalizörler olabilir.

MWCNT yanında oluşmuş olabilecek amorf karbon yapıların uzaklaştırılması için 5 gr *p*-MWCNT, porselen kroze içerisinde hava ortamında, kül fırında, 450 °C' de, 3 saat süresince termal oksidasyona maruz bırakıldı ve *p*-MWCNT içerisinde safsızlık olarak bulunan amorf karbon grupları CO₂ ye dönüştürülerek MWCNT numunesinden uzaklaştırıldı (Safsızlık miktarı: % 0,56).

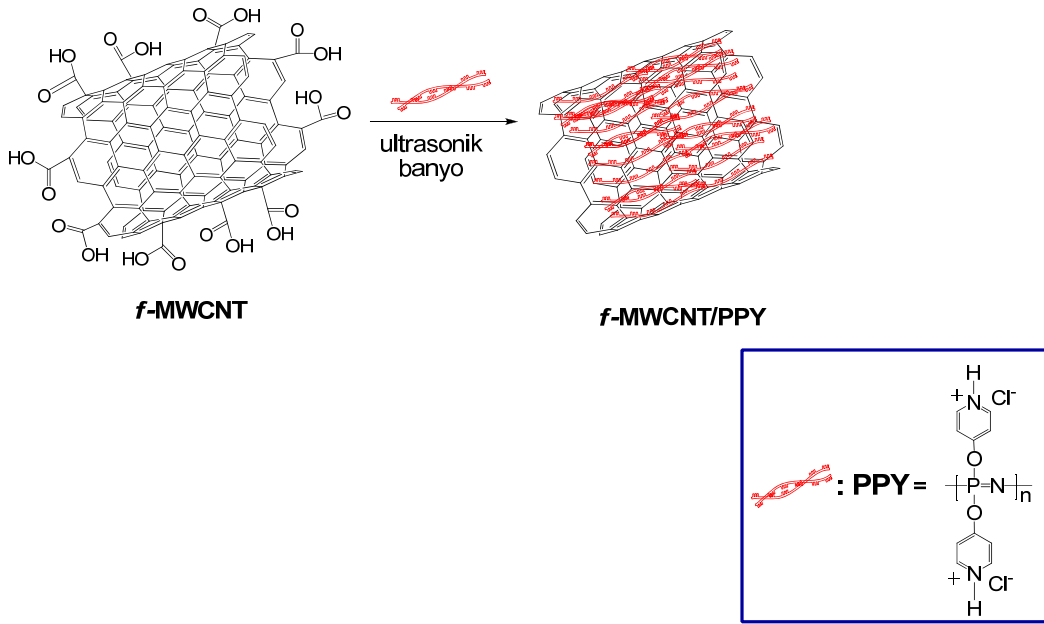
p-MWCNT' lerin sentezi sırasında oluşmuş olabilecek katalizör artıklarının ortamdan uzaklaştırılması amacı ile 5g MWCNT, 250 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 60 mL 3M HCl ile 40 °C de manyetik karıştırıcı yardımıyla 24 saat etkileştirildi. Bu süre sonunda karıştırıcı durdurulduğunda *s*-MWCNT' lerin dibе çöktüğü ve üst kısımda kalan asit çözeltisinin renginin % 15 Ni/MgO katalizörünün karakteristik rengi olan yeşile döndüğü gözlemlendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına getirildikten sonra 4000 rpm' de çalışan santrifüjde 30 dk döndürüldü ve sıvı HCl fazı ortamdan uzaklaştırıldı. Katı siyah madde 100 mL saf su ile üstteki çözücü kısmı renksiz olana kadar 5 kere yıkandı ve çözücü fazı santrifüj (4000 rpm, 30 dk) yardımıyla ayrıldı ve *s*-MWCNT elde edildi. *s*-MWCNT 60°C' de 48 saat süresince vakum etüvünde kurutuldu (Safsızlık miktarı: % 1).

4.8. Saflaştırılmış Çok Katmanlı Karbon Nanotüpler' in Fonksiyonlandırılması



1 g s-MWNT 50 mL derişik $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ karışımında (3:1; v:v; % 98, % 70) yuvarlak dipli 100 mL' lik balonda 40 °C' de 1 gün süresince ultrasonik banyoda etkileştirildi. Reaksiyon balonu aseton-buz karışımı içerisinde konularak karışımın sıcaklığı -15 °C ye getirildi. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılmakta olan reaksiyon karışımına etanol (100 mL; %96) damlatma hunisinden damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat karıştırılmadan bekletildi, oluşan karboksilik asit fonksiyonel çok katmanlı karbon nanotüplerin (*f*-MWCNT) reaksiyon karışımının alt kısmında biriktiği ve üst kısımda renksiz bir çözelti oluştuğu gözlemlendi. Karışımın santrifüj (4000 rpm; 30 dk) yardımıyla asit-etanol karışımı uzaklaştırıldı. Oluşan *f*-MWCNT ler etanol (50 mL; %96) ile 5 kere yıkanarak saflaştırıldı. *f*-MWCNT 48 saat 60°C de çalışan (200 mmHg) vakum etüvünde kurutuldu.

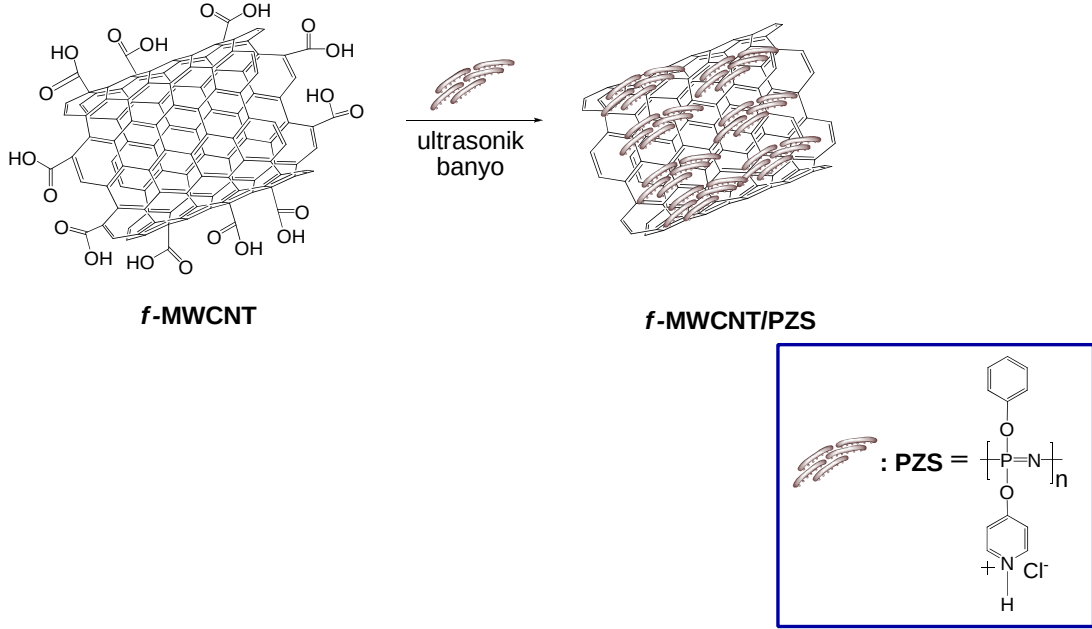
4.9. *f*-MWCNT/PPY Nanokompozitlerinin Sentezi



f-MWCNT/PPY nanokompozitler $R_{\text{bes}} = 1:1; 1:3; 1:5; 1:10$ (w:w) *f*-MWCNT-PPY oranlarında aynı reaksiyon şartlarında hazırlandı. Reaksiyonlar için kullanılan yöntem aşağıda anlatıldı.

f-MWCNT (20 mg, 1eq) 50 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 5 mL NMP içerisinde ultrasonik banyo yardımı ile 10 dk çözücü içerisinde dağıtıldı. Karışıma pH kâğıdı ile kontrol edilerek ortama pH~8 olana kadar trietilamin ilave edildi ve reaksiyon karışımı 5 dk daha ultrasonik banyoda etkileştirildi. Reaksiyon karışımına uygun eşdeğer miktarda PPY ilave edildi ve ultrasonik banyoda 2.5 saat etkileştirildikten sonra karışım oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımı ile 36 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı distile su ile (6x20 mL) üstteki çözelti renksiz olana kadar ve reaksiyonun gerçekleştirilmesi sırasında çözücü olarak kullanılan NMP ortamdan uzaklaştırılana kadar yıkandı ve santrifüj (1 saat; 4500 rpm; +4 °C) yardımıyla *f*-MWCNT/PPY çöktürüldü. Katı kısım aseton (2x50 mL) ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde (200 mmHg) kurutma amacıyla 3 gün 60 °C de bekletildi ve *f*-MWCNT/PPY elde edildi.

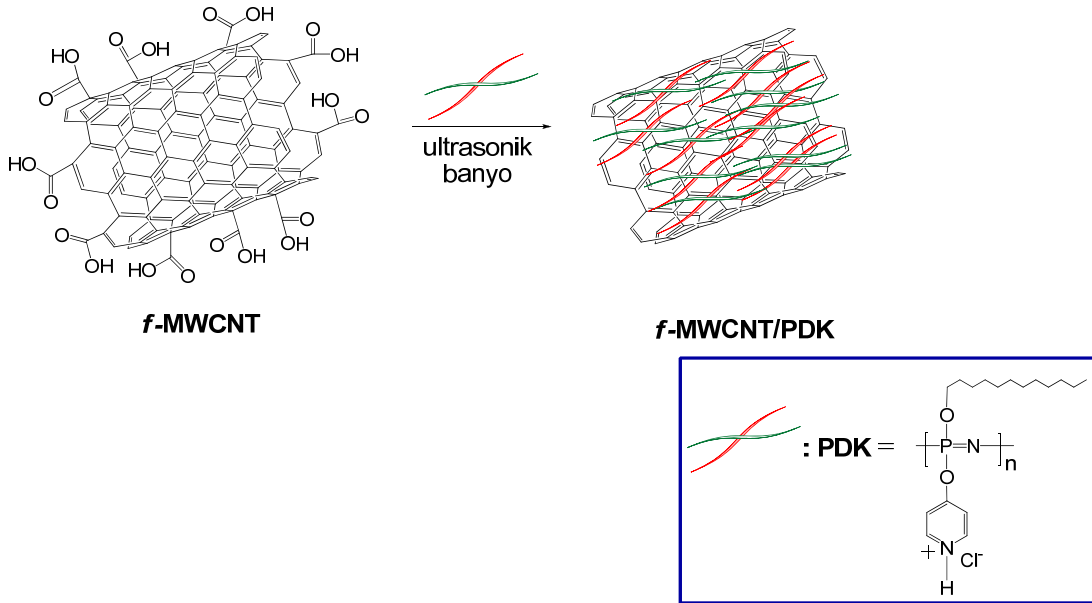
4.10. *f*-MWCNT/PZS Nanokompozitlerinin Sentezi



f-MWCNT/PZS nanokompozitler $R_{\text{bes}} = 1:1; 1:3; 1:5; 1:10$ (w:w) *f*-MWCNT-PZS oranlarında aynı reaksiyon şartlarında hazırlandı. Reaksiyonlar için kullanılan yöntem aşağıda anlatıldı.

f-MWCNT (20 mg, 1eq) 50 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 5 mL DCE içerisinde ultrasonik banyo yardımı ile 10 dk çözücü içerisinde dağıtıldı. Karışıma pH kâğıdı ile kontrol edilerek ortama pH~8 olana kadar trietilamin ilave edildi ve reaksiyon karışımı 5 dk daha ultrasonik banyoda etkileştirildi. Reaksiyon karışımına uygun eşdeğer miktarda PZS ilave edildi ve ultrasonik banyoda 2.5 saat etkileştirildikten sonra karışım oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımı ile 36 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı distile su ile (6x20 mL) üstteki çözelti renksiz olana kadar yıkandı ve santrifüj (1 saat; 4500 rpm; +4 °C) yardımıyla *f*-MWCNT/PZS çöktürüldü. Katı kısım aseton (2x50 mL) ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde (200 mmHg) kurutma amacıyla 3 gün 60 °C de bekletildi ve *f*-MWCNT/PZS elde edildi.

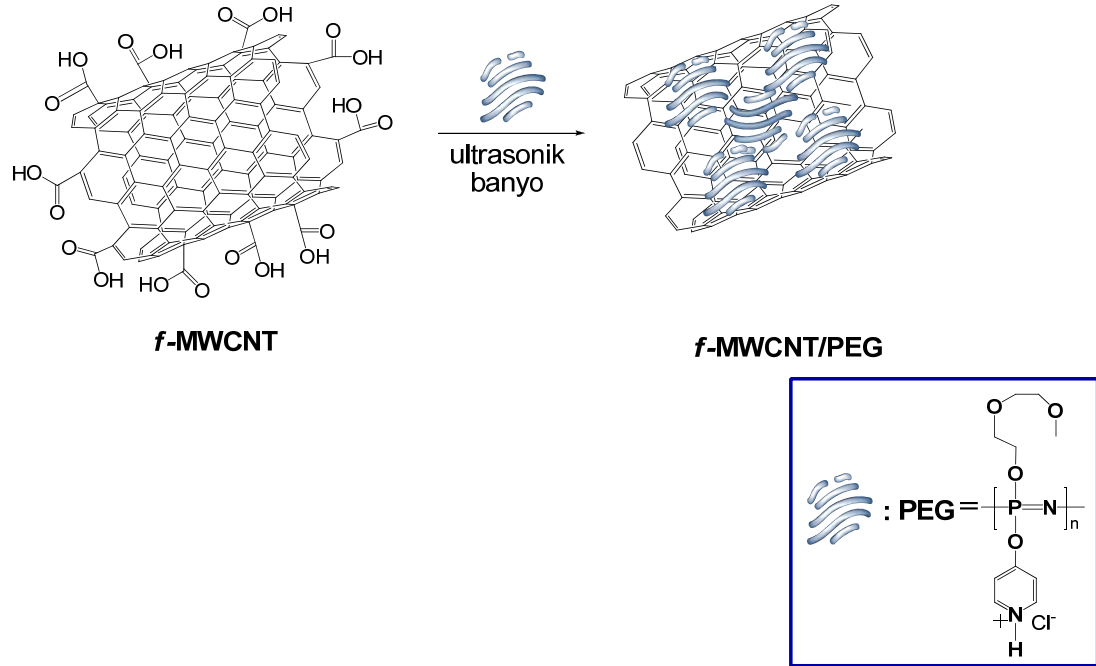
4.11. *f*-MWCNT/PDK Nanokompozitlerinin Sentezi



f-MWCNT/PDK nanokompozitler $R_{bes} = 1:1; 1:3; 1:5; 1:10$ (w:w) *f*-MWCNT-PDK oranlarında aynı reaksiyon şartlarında hazırlandı. Reaksiyonlar için kullanılan yöntem aşağıda anlatıldı.

f-MWCNT (20 mg, 1eq) 50 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 5 mL NMP içerisinde ultrasonik banyo yardımı ile 10 dk çözücü içerisinde dağıtıldı. Karışıma pH kâğıdı ile kontrol edilerek ortama pH~8 olana kadar trietilamin ilave edildi ve reaksiyon karışımı 5 dk daha ultrasonik banyoda etkileştirildi. Reaksiyon karışımına uygun eşdeğer miktarda PDK ilave edildi ve ultrasonik banyoda 2.5 saat etkileştirildikten sonra karışım oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımı ile 36 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı distile su ile (5x20 mL) üstteki çözelti renksiz olana kadar ve reaksiyonun gerçekleştirilmesi sırasında çözücü olarak kullanılan NMP ortamdan uzaklaştırılana kadar yıkandı ve santrifüj (30 dk; 4500 rpm; +4 °C) yardımıyla *f*-MWCNT/PDK çöktürüldü. Katı kısım aseton (2x50 mL) ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde (200 mmHg) kurutma amacıyla 3 gün 60 °C de bekletildi ve *f*-MWCNT/PDK elde edildi.

4.12. *f*-MWCNT/PEG Nanokompozitlerinin Sentezi



f-MWCNT/PEG nanokompozitler $R_{bes} = 1:1; 1:3; 1:5; 1:10$ (w:w) *f*-MWCNT-PEG oranlarında aynı reaksiyon şartlarında hazırlandı. Reaksiyonlar için kullanılan yöntem aşağıda anlatıldı.

f-MWCNT (20 mg, 1eq) 50 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 5 mL NMP içerisinde ultrasonik banyo yardımı ile 10 dk çözücü içerisinde dağıtıldı. Karışıma pH kâğıdı ile kontrol edilerek ortama pH~8 olana kadar trietilamin ilave edildi ve reaksiyon karışımı 5 dk daha ultrasonik banyoda etkileştirildi. Reaksiyon karışımına uygun eşdeğer miktarda PEG ilave edildi ve ultrasonik banyoda 2.5 saat etkileştirildikten sonra karışım oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımı ile 36 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı distile su ile (5x20 mL) üstteki çözelti renksiz olana kadar ve reaksiyonun gerçekleştirilmesi sırasında çözücü olarak kullanılan NMP ortamdan uzaklaştırılana kadar yıkandı ve santrifüj (30 dk; 4500 rpm; +4 °C) yardımıyla *f*-MWCNT/PEG çöktürüldü. Katı kısım aseton (2x50 mL) ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde (200 mmHg) kurutma amacıyla 3 gün 60 °C de bekletildi ve *f*-MWCNT/PEG elde edildi.

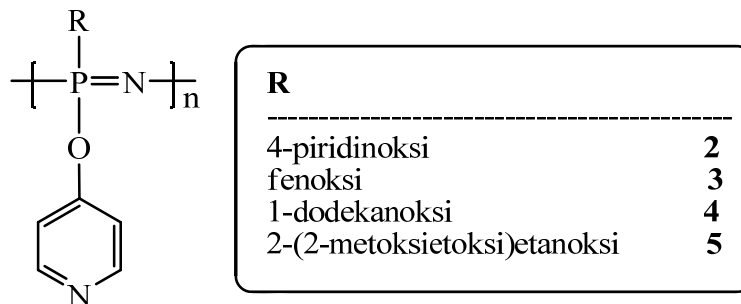
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. DENEYSEL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1.1. Polimer 2, 3, 4, 5' in Yapı Analizleri

Poli(diklorofosfazen)' in (a) 4-hidroksipiridin ile 1:2 mol oranında gerçekleştirilen reaksiyonundan polimer 2, (b) 4-hidroksipiridin ve fenol ile 1:1:1 mol oranında gerçekleştirilen reaksiyonundan polimer 3, (c) 4-hidroksipiridin ve 1-dodekanol ile 1:1:1 mol oranında gerçekleştirilen reaksiyonundan polimer 4, (d) 4-hidroksipiridin ve 2-(2-metoksietoksi)etanol ile 1:1:1 mol oranında gerçekleştirilen reaksiyonundan polimer 5 elde edildi (Şekil 5.1.).

Polimer 2-5' in yapısı GPC, ^{31}P NMR, ^1H NMR ve FT-IR tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Bileşiklerin GPC analizlerinden elde edilen veriler Tablo 5.1. de, ^{31}P ve ^1H NMR analizlerinden elde edilen sonuçlar Tablo 5.2. de ve FT-IR sonuçları Tablo 5.3. te özetlendi. Bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan bu tekniklerden elde edilen sonuçların önerilen yapıları desteklediği belirlendi. Polimer 2' ye ait ^{31}P NMR, ^1H NMR ve FT-IR spektrumları sentezi gerçekleştirilmiş olan polimer 2-5' i temsil eden örnek analiz olarak gösterildi ve elde edilen sonuçlar yorumlandı.



Şekil 5.1. 2, 3, 4 ve 5 polimerlerinin yapısı.

Sentezlenen **2**, **3**, **4** ve **5** polimerlerine ait polistiren standarda karşı alınmış GPC sonuçları Tablo 5.1. de özetlendi. GPC sonuçlarına göre polimerlerin ortalama molekül kütlelerinin ve heterojenlik indekslerinin polimerleşme için kullanılan halka açılma polimerleşme tekniğinin uygulandığı literatürdeki benzer çalışmalardan elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu görüldü.

Tablo 5.1. 2, 3, 4 ve 5 polimerlerinin GPC verileri.

Bileşik	GPC [†]	
	$M_w(10^5)$	Heterojenlik İndeksi HI (M_w/M_n)
2	3.9	2.3
3	2.3	2.6
4	5.4	2.4
5	4.3	2.6

[†]GPC kromatogramları: THF, 0.5mL/dk. Polistiren std.

Polimer **2-5**' e ait ³¹P NMR ve ¹HNMR verileri Tablo 5.2. de özetlendi. Polimer **2-5**' e ait ³¹P NMR ve ¹H NMR sonuçları incelendiğinde sonuçların önerilen polimer kompozisyonlarından beklenen sonuçlarla uyumlu olduğu ve başlangıç bileşiği olarak kullanılan poli(diklorofosfazen) (1) üzerinde yer değiştirmemiş klor atomunun kalmadığı görüldü.

Tablo 5. 2. 2, 3, 4, 5 Polimerlerine ait ^{31}P NMR ve ^1H NMR verileri.

Polimer	^{31}P NMR [†] δ (ppm)			^1H NMR [†] δ (ppm)			
	P(OR)_2	$\text{P(OR)(OC}_5\text{H}_4\text{NH)}$	$\text{P(OC}_5\text{H}_4\text{NH)}_2$	Aromatik CH	Piridin CH	Alifatik CH_2	Alifatik CH_3
2[†]	-	-	-11.43 (br.s, 1P)	-	7.92 (br.s, 4H) 6.73 (br.s, 4H)	-	-
3[*]	-	-18.5 (br.m, 1P)	-	8.64 (br, m)		-	-
4[†]	-2.10 (br.s, 1P)	-10.24 (br.s, 1P)	-11.59 (br.s, 1P)	-	7.92 (br.s, 2H) 6.84 (br.s, 2H)	3.54 (br.t, 2H) 1.29 (br.m, 18H)	0.88 (br.m, 3H)
5[‡]	-	-8.26 (br.m)	-	-	7.77 (br.s, 2H) 6.39 (br.s, 2H)	4.06 (br.t, 2H) 3.74 (br.t, 2H) 3.61 (br.t, 2H) 3.51 (br.t, 2H)	3.33 (br.s, 3H)

[†] D₂O, 298 °K; ^{*} THF-d₈, 298 °K; [‡] CDCl₃, 298 °K

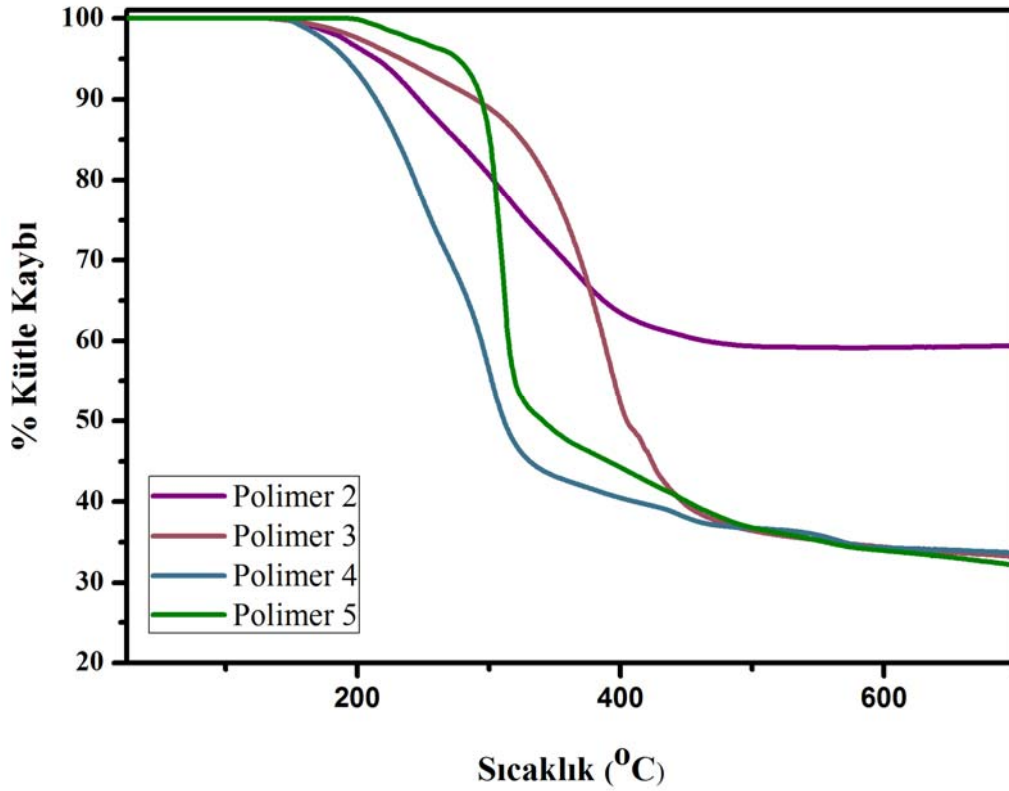
Polimer **2-5'** e ait FT-IR spektrumlarından elde edilen veriler Tablo 5.3' te özetlendi. Polimerlere (2-5) ait spektrumlarda polimerlerin üzerinde bulunan fonksiyonel grupların eğilme ve gerilme titreşimlerinden kaynaklanan piklerin sentezlenen polimerler (2-5) için önerilen yapıları desteklediği görülmektedir.

Tablo 5. 3. Polimer 2, 3, 4 ve 5' e ait FT-IR verileri.

Titreşim Türü	2	3	4	5
Ar C-H (eğilme)	2958	3062	3047	-
Alifatik C-H (eğilme)	-	-	2922	2921
Ar C=C (gerilme)	1636	1587	1588	1588
C=N (gerilme)	1496	1483	1493	1498
P=N (gerilme)	1197	1185	1194	1194
C-O-C (simetrik gerilme)	-	-	-	1052
P-O-R (gerilme)	-	-	1000	-
P-O-Ph (gerilme)	-	917	-	-
P-O-Py (gerilme)	-	-	900	900
P-N-P (simetrik gerilme)	898	752	822	822

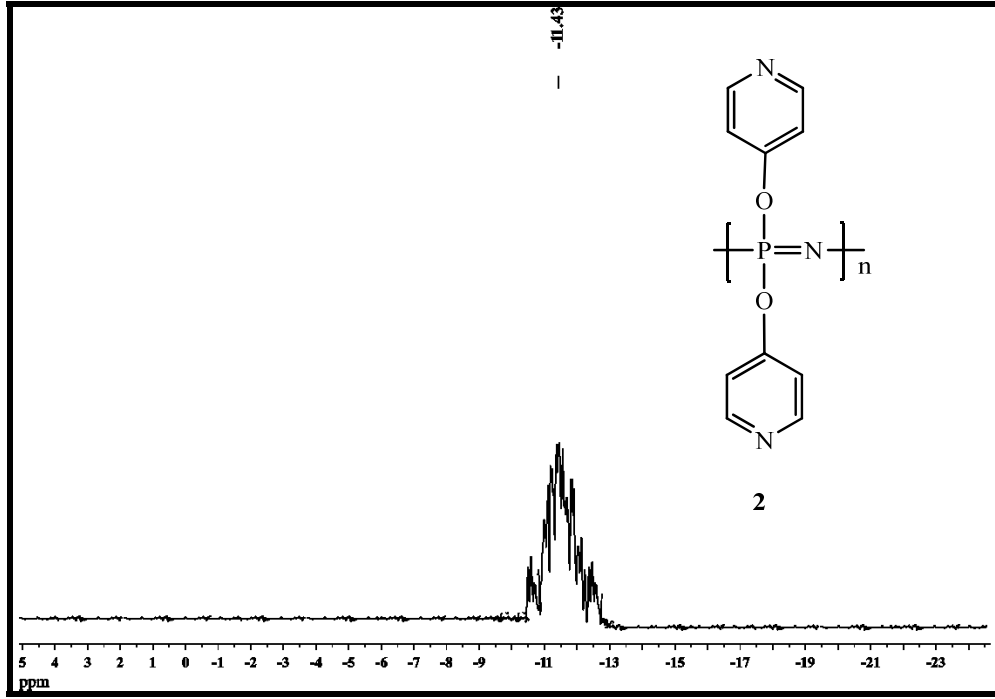
2-5 polimerlerine ait karşılaştırmalı **TGA termogramları** Termogram 5.1.' de verildi (N₂, 25-700 °C, 10°C/dk). Polimer **2**' nin TGA termogramında 150 °C'den başlayarak 420 °C' de biten tek basamaklı bozunmayla polimer **2** kütlelerinin % 41 ini kaybetmektedir. Bu sıcaklık aralığında bileşik üzerindeki yan grup (4-piridinoksi) bozunmaktadır. Polimerin 420-700 °C arasındaki termogramında kütle kaybı görülmemektedir. Bu sıcaklıktan sonra da bileşiğin % 41 i bozunmadan kalmaktadır. Polimer **3**' e ait TGA termogramında 190 °C'den başlayarak 430 °C' de biten tek basamaklı bozunmayla polimer **3**, kütlelerinin % 42 sini kaybetmektedir. Bu sıcaklık aralığında polimer üzerinde bulunan yan grupların (fenoksi, 4-piridinoksi) bozunduğu düşünülmektedir. Polimer **3**' ün 430-700 °C arasındaki termogramında geriye kalan kütlelerinin %9' unu kaybetmekte ve bileşiğin 700 °C' de %33' ü bozunmadan kalmaktadır. Polimer **4**' e ait TGA termogramında, bileşik 180 °C' den başlayarak 325 °C' de biten tek basamaklı bozunmada kütlelerinin toplam % 55' ini kaybetmektedir. Bu sıcaklık aralığında bileşik üzerinde bulunan gruplar (4-piridinoksi, 1-dodekanoksi) bozunmaktadır. Polimer **4**' ün 430-700 °C arasındaki termogramında geriye kalan kütlelerinin %9' u bozunmaktadır. Bileşiğin 700 °C de %33' ü bozunmadan kalmaktadır. Polimer **5** ait TGA termogramında, 280 °C' den başlayarak 365 °C' de biten tek basamaklı bozunmayla kütlelerinin % 53' ünü

kaybetmektedir. Bu ağırlık kaybı polimer 5 üzerinde bulunan yan grupların (4-piridinoksi, 2-(2-metoksietoksi)etanoksi bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Polimer 5' in 430-700 °C arasındaki termogramında geriye kalan kütlesinin %9' unu kaybettiği görülmektedir. Bileşiğin 700 °C de %33' ü bozunmadan kalmaktadır (Termogram 5.1.).



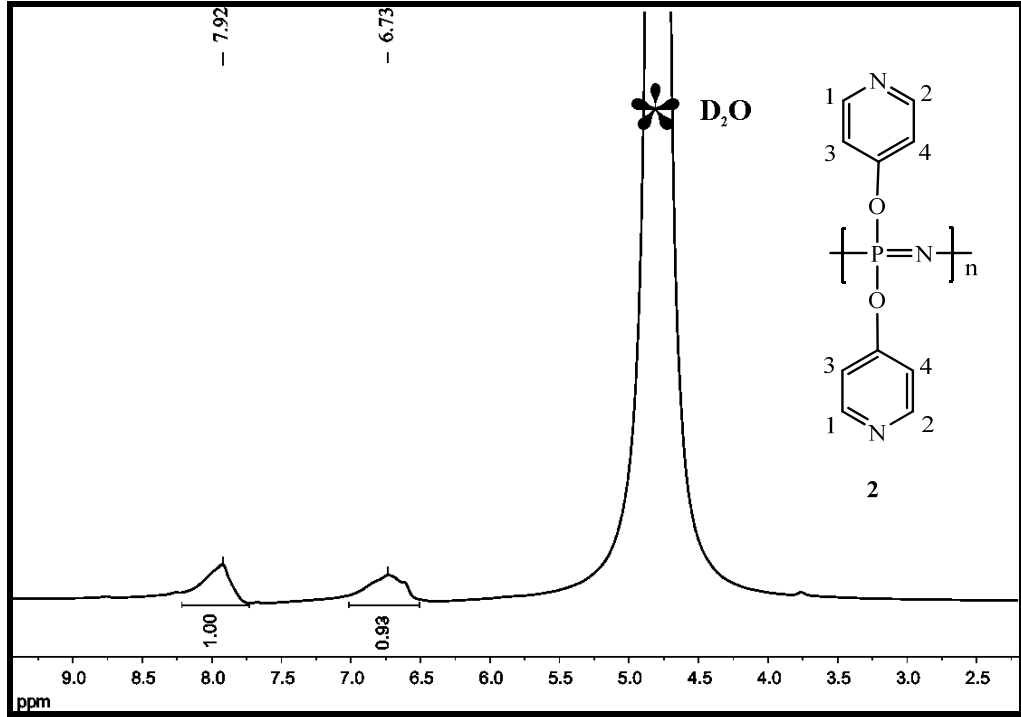
Termogram 5.1. 2, 3, 4, 5 polimerlerine ait TGA termogramları.

Polimer 2' ye ait **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** (D_2O , 298 °K) verileri incelendiğinde $\delta = -11.43$ ppm' de rezonansa gelmiş olan geniş pik polimerdeki $\text{P}(\text{OC}_5\text{H}_4\text{N})_2$ gruplarının fosfor atomlarına aittir. Polimere ait spektrumda $\delta = -11.43$ ppm' de tek ve yayvan bir pik görülmüş olması bileşikte poli(diklorofosfazen) (1) üzerindeki klor atomlarının tümünün 4-hidroksipiridin ile yer değiştirdiğini ve yapıda PCl_2 ve $\text{P}(\text{OC}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$ gruplarının olmadığını göstermektedir (Spektrum 5.1.).



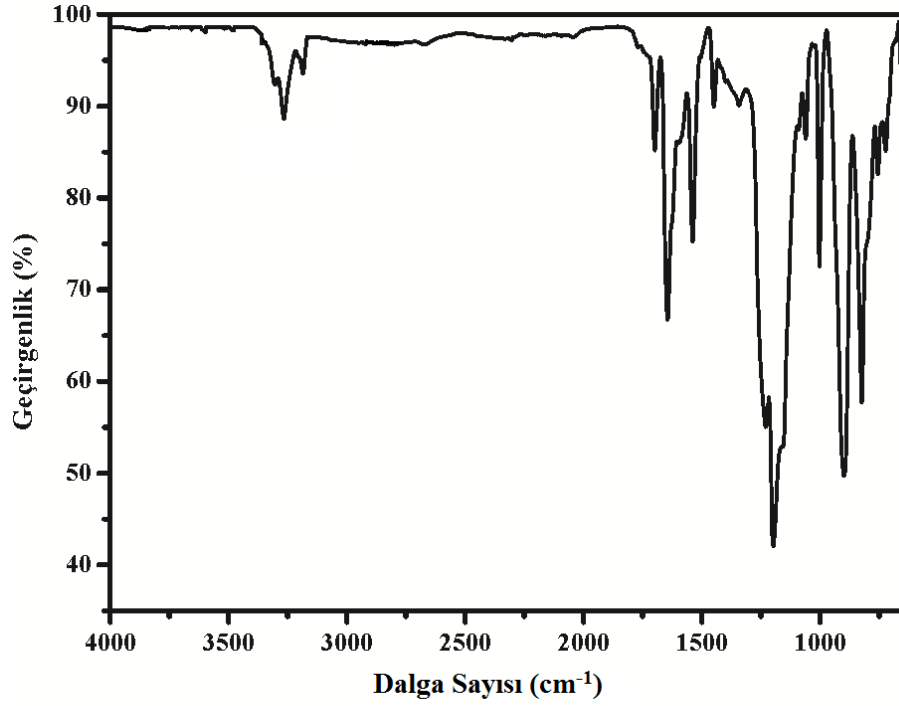
Spektrum 5.1. Polimer 2' ye ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

Polimer 2' ye ait **fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu** (CDCl_3 , 298 °K) incelendiğinde $\delta=7.92$ ppm'de 1 ve 2 numaralı CH protonları, $\delta=6.73$ ppm'de 3 ve 4 numaralı CH protonları rezonansa gelmiştir. Bileşik polimerik yapıda olduğu için bu pikler yayvan şekilde gözlenmektedir. $\delta=4.79$ ppm' de gözlenen pik D_2O çözücüsünde döteryumlanmadan kalan protonlara aittir. Bu spektruma ait integral değerleri 1:0.93 olup önerilen polimer yapısını desteklemektedir (Spektrum 5.2.).



Spektrum 5.2. Polimer 2' ye ait fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.

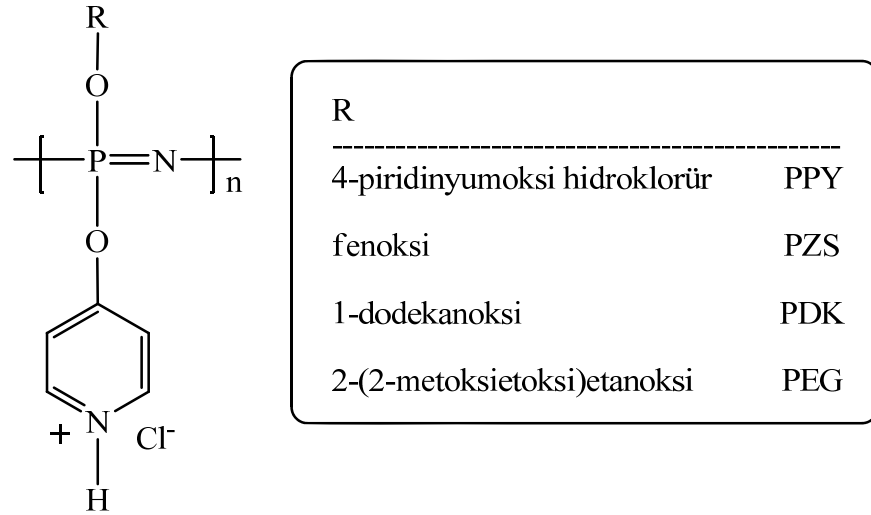
Polimer 2' ye ait **FT-IR spektrumunda** ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) 3250 cm^{-1} de gözlenen pik molekül içi N-H gerilme titreşimlerine aittir. 1636 ve 1588 cm^{-1} de C=C eğilme, 1496 cm^{-1} de C=N eğilme titreşimleri görülmektedir. Fosfazen bileşiklerinin karakteristik P=N eğilme titreşimleri 1227 ve 1197 cm^{-1} de görülmektedir. 898 cm^{-1} deki pik P-O-Py eğilme titreşimlerine aittir (Spektrum 5.3.).



Spektrum 5.3. Polimer 2' ye ait FT-IR spektrumu.

5.1.2. PPY, PZS, PDK ve PEG Polimerlerinin Yapı Analizi

2, 3, 4 ve 5 polimerlerinin $\text{HCl}_{(g)}$ ile etkileştirilmesinden kuaterner piridinyum klorür grubu içeren sırasıyla **PPY**, **PZS**, **PDK** ve **PEG** bileşikleri elde edildi (Şekil 5.2.). Elde edilen bileşiklerin yapıları ^{31}P NMR, ^1H NMR, FT-IR ve XRD yöntemleri ile aydınlatıldı. Elde edilen bileşiklere ait ^{31}P NMR, ^1H NMR verileri Tablo 5.4. te, FT-IR spektrumlarından elde edilen veriler Tablo 5.5. te özetlendi.



Şekil 5.2. PPY, PZS, PDK ve PEG polimerlerinin yapısı.

PPY, PZS, PDK ve PEG polimerlerine ait ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektrumları (D_2O , 298 °K) incelendiğinde elde edilen sonuçların önerilen yapıları desteklediği ve polimer **2-5'** in ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektrumlarından elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu görüldü. Bileşiklerin yapısında önerilen protonlanmış kuaterner piridinyum gruplarında bulunan N-H grubuna ait pik çözücü olarak D_2O kullanılması sebebi ile (polimerler yapılarındaki iyonik grup dolayısı ile organik çözücülerde çözünmemektedir) döteryumlanarak spektrumlarda görülmemektedir (Tablo 5. 4.).

Tablo 5.4. PPY, PZS, PDK ve PEG polimerlerine ait ^{31}P NMR ve ^1H NMR verileri.

Bileşik	^{31}P NMR [†] δ (ppm)			^1H NMR [†] δ (ppm)			
	P(OR)_2	$\text{P(OR)(OC}_5\text{H}_4\text{NH)}$	$\text{P(OC}_5\text{H}_4\text{NH)}_2$	Aromatik CH	Piridin CH	Alifatik CH_2	Alifatik CH_3
PPY	-	-	-11.43 (br.s, 1P)	-	7.92 (br.s, 4H) 6.73 (br.s, 4H)	-	-
PZS	-	-18.5 (br.m, 1P)	-	8.64 (br, m)		-	-
PDK	-2.10 (br.s, 1P)	-10.24 (br.s, 1P)	-11.59 (br.s, 1P)	-	7.92 (br.s, 2H) 6.84 (br.s, 2H)	3.54 (br.t, 2H) 1.29 (br.m, 18H)	0.88 (br.m, 3H)
PEG	-	-8.26 (br.m)	-	-	7.77 (br.s, 2H) 6.39 (br.s, 2H)	4.06 (br.t, 2H) 3.74 (br.t, 2H) 3.61 (br.t, 2H) 3.51 (br.t, 2H)	3.33 (br.s, 3H)

[†]D₂O, 298 °K

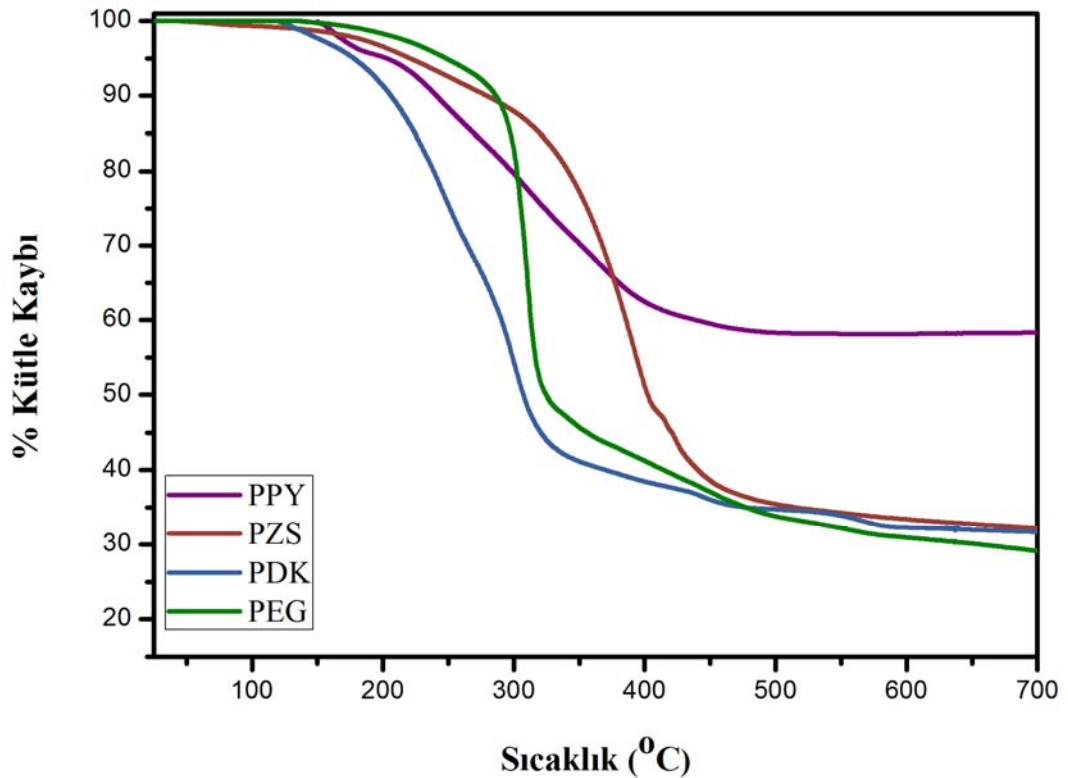
PPY, PZS, PDK ve PEG polimerlerine ait FT-IR spektrumları incelendiğinde spektrumlarda polimer **2-5'** e ait FT-IR spektrumlarında görülen piklerin yanında yapılarındaki $^+\text{N-H}$ grubunun eğilme titreşimlerine ait pikler görüldü. Polimerlere ait spektrumlar önerilen polimer yapısından beklenen spektrum verileriyle uyumlu olup önerilen yapıları desteklemektedir (Tablo 5.5.).

Tablo 5.5. PPY, PZS, PDK ve PEG polimerlerine ait FT-IR verileri.

Titreşim Türü	PPY	PZS	PDK	PEG
N-H (eğilme)	3250	3247	3255	3253
Ar C-H (eğilme)	2958	3062	3047	-
Alifatik C-H (eğilme)	-	-	2922	2921
Ar C=C (gerilme)	1636 1588	1587	1588	1588
C=N (gerilme)	1496	1483	1493	1498
P=N (gerilme)	1197	1185	1194	1194
C-O-C (simetrik gerilme)	-	-	-	1052
P-O-R (gerilme)	-	-	1000	-
P-O-Ph (gerilme)	-	917	-	-
P-O-Py (gerilme)	-	-	900	900
P-N-P (simetrik gerilme)	898	752	822	822

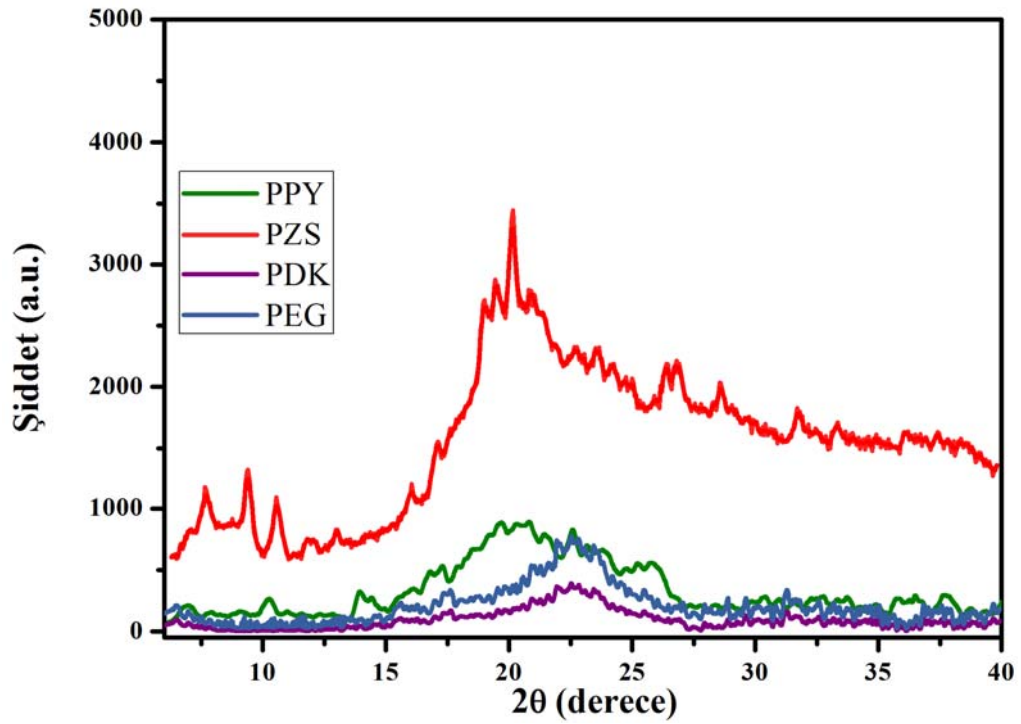
PPY, PZS, PDK ve PEG polimerlerine ait **TGA termogramları** Termogram 5.2. de karşılaştırılmalı olarak verildi (N₂, 25-700 °C, 10°C/dk). **PPY** 151 °C'den başlayarak 182 °C' de biten ilk bozunmasında toplam kütesinin %4 ünü kaybetmektedir. Bu kütle kaybı polimer (PPY) üzerinde bulunan HCl grubunun bozunmasından kaynaklanmaktadır. Polimerin 215 °C' den başlayarak 410 °C' de biten ikinci bozunmasında bileşiğe süstitüe olmuş yan gruplar (4-piridinoksi) bozunmaktadır ve **PPY** bu sıcaklık aralığında geriye kalan ağırlığının %33 ünü kaybetmektedir. Polimerin 700 °C' de %58' i bozunmadan kalmaktadır. **PZS**' ye ait TGA termogramında, **PZS**, 180 °C' den başlayarak 250 °C' de biten ilk bozunmada toplam kütesinin % 5' ini kaybetmektedir. Bu kütle kaybı **PZS** üzerinde bulunan HCl grubunun bozunmasından kaynaklanmaktadır. Bileşiğin 310 °C' den başlayarak 425 °C' de biten ikinci bozunmada bileşiğe süstitüe olmuş yan gruplar (4-piridinoksi ve fenoksi) ayrılmaktadır ve **PZS** bu sıcaklık aralığında geriye kalan kütesinin %44 ünü kaybetmektedir. Bileşik 425-700 °C aralığında geriye kalan kütesinin %10 unu daha kaybetmektedir. Polimerin 700 °C de %32 si bozunmadan kalmaktadır. **PDK**' ya ait TGA termogramında, polimerin 180 °C'den başlayarak 330 °C' de biten ilk bozunmasında toplam kütesinin %58 ini kaybetmiştir. Bu kütle kaybı polimer (PDK) üzerinde bulunan HCl ve bileşiğe süstitüe olmuş yan gruplar (4-piridinoksi ve 1-dodekanoksi) bozunmaktadır. Polimerin bu sıcaklıktan sonraki 350-545 °C aralığındaki iki basamaklı bozunmasında, bileşik geriye kalan kütesinin

%10 unu kaybetmektedir. Bileşiğin 700 °C de %31 i bozunmadan kalmaktadır. **PEG** polimerine ait TGA termogramında, bileşiğin 281 °C’ den başlayarak 330 °C’ de biten ilk bozunmasında toplam kütesinin % 52 sini kaybetmiştir. Bu kütle kaybının **PEG** üzerinde bulunan HCl ve polimere süstitüe olmuş yan grupların (4-piridinoksi ve 2-(2-metoksietoksi)etanoksi) bozunması olduğu düşünülmektedir. Polimerin bu sıcaklıktan sonraki 405-490 °C aralığındaki ikinci bozunmasında, bileşik geriye kalan kütesinin %14 ünü kaybetmektedir. Bileşiğin 700 °C de %29 u bozunmadan kalmaktadır. Üzerlerinde protolanmış kuaterner piridinyum grubu bulunduran **PPY**, **PZS**, **PDK** ve **PEG** polimerlerinin TGA termogramları beklenildiği gibi sentezlendikleri polimerler olan polimer **2-5** ile benzer olmakla beraber ilk protonlanmış poli(organofosfazen) türevlerinin (PPY, PZS, PDK ve PEG) ilk bozunmaya başladıkları sıcaklıklarda azalma görülmektedir. Protonlanmış polimerlerin (**PPY**, **PZS**, **PDK** ve **PEG**) yapılarındaki HCl gruplarının düşük sıcaklıkta bozunmasından dolayı, polimer **2-5**’e göre ilk bozunma sıcaklıkları ve 700 °C’ de bozunmadan kalan miktarları daha düşüktür (Termogram5.2.).



Termogram 5.2. PPY, PZS, PDK, PEG polimerlerinin TGA termogramları.

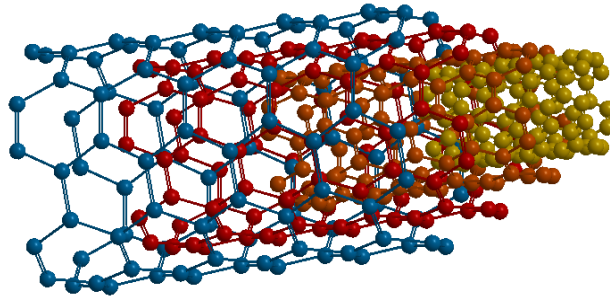
PPY, PZS, PDK ve PEG polimerlerine ait **XRD desenleri** (4 dk./der.; $2\Theta = 5-40^\circ$) Spektrum 5.4. te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. **PPY** polimerinin XRD deseninde $2\Theta = 20^\circ, 22.6^\circ$ ve 25.2° üç adet, **PZS** polimerinin XRD deseninde $2\Theta = 7^\circ, 9^\circ, 10.5^\circ$ ve 20° de dört adet, **PDK** polimerinin XRD deseninde $2\Theta = 6.5^\circ, 22.5^\circ$ ve 31.5° de üç adet, **PEG** polimerine ait XRD deseninde ise $2\Theta = 6.4^\circ, 22.5^\circ$ ve 31.2° de saçılma pikleri yayvan şekilde üst üste çakışmış olarak görülmektedir. Poli(organo Fosfazen)' e ait olan bu pikler, polimerlerde kristalin yapı düşük olduğu için yayvan şekilde görülmektedir. Tez kapsamında sentezlenmiş olan nanokompozitlere ait XRD desenlerinde kompozit oluşumunun karakterize edilmesinde bu pikler değerlendirilecektir (Spektrum 5.4.).



Spektrum 5.4. PPY, PZS, PDK ve PEG bileşiklerinin XDR desenleri.

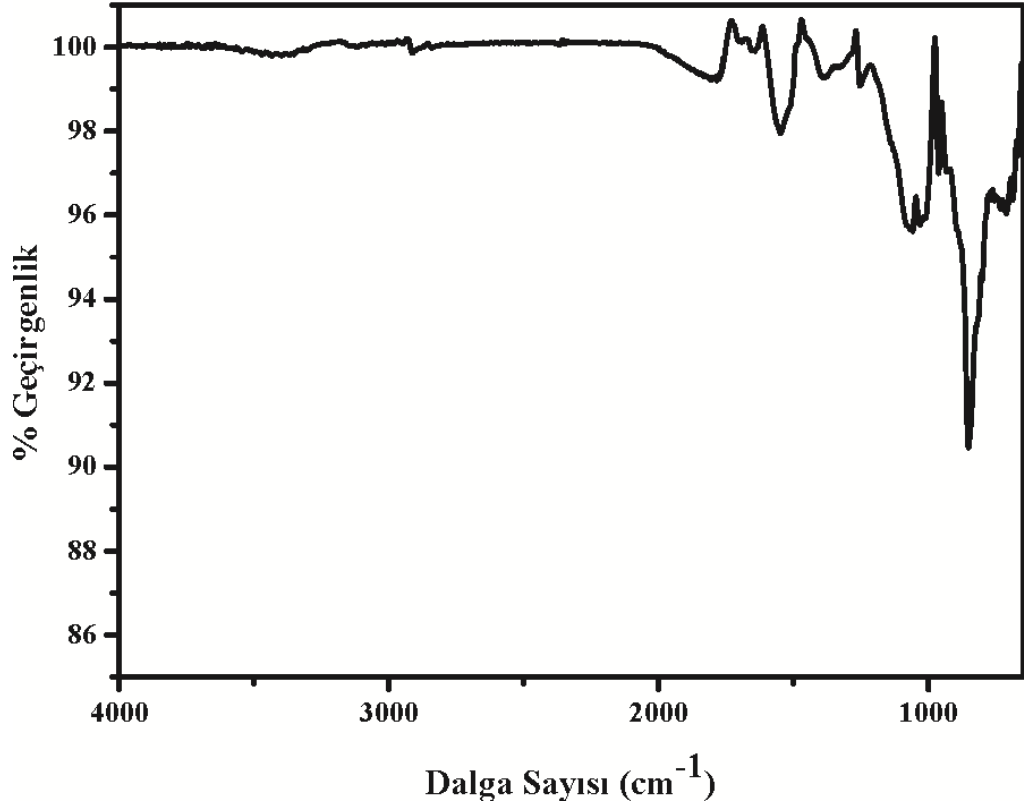
5.1.3. *s*-MWCNT' nin Yapı Analizi

CVD yöntemi ile sentezlenen saf olmayan çok katmanlı karbon nanotüplerin (*p*-MWCNT) yapısında sentez sırasında uygulanan işlemlerden kaynaklanan safsızlıklar (amorftan karbon grupları ve katalizör artığı) bulunmaktadır. Bu sebeple *p*-MWCNT' ler analiz işlemlerinden ve fonksiyonlandırılmaya tabii tutulmadan önce saflaştırıldı. *s*-MWCNT' ler Ge ATR FT-IR, XRD ve Raman analizleri ile karakterize edildi, SEM ve HRTEM ile morfolojik özellikleri ve TGA ile termal kararlılıkları belirlendi. Ek olarak gerçekleştirilen analizlerden elde edilen verilerle *s*-MWCNT' lerin saflıkları kontrol edildi (Şekil 5.3.).



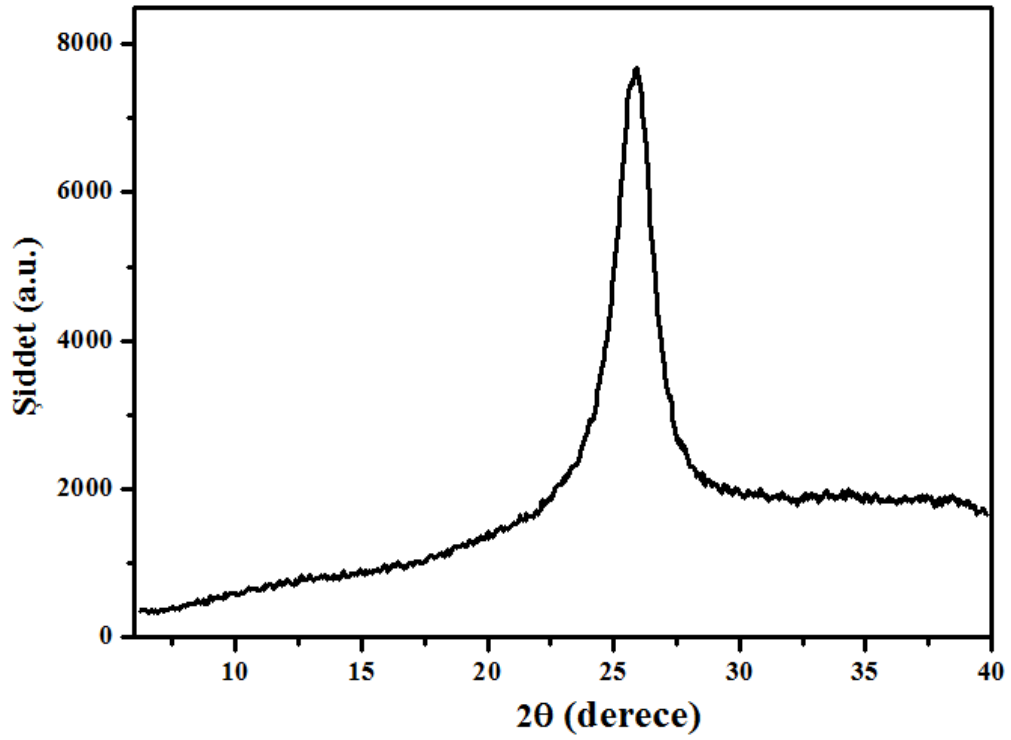
Şekil 5.3. *s*-MWCNTnin yapısı.

s-MWCNT' ye ait Ge-ATR FT-IR spektrumunda ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$) 1549 cm^{-1} de karbon nanotüplerin grafit tabakalarının C=C eğilme titreşimleri görülmektedir. Saf karbon nanotüplerde C=C eğilme titreşimleri dışında IR aktif titreşim bulunmamaktadır. *s*-MWCNT ye ait Ge-ATR FT-IR spektrumları önerilen *s*-MWCNT yapısını desteklemektedir (Spektrum 5.5.).



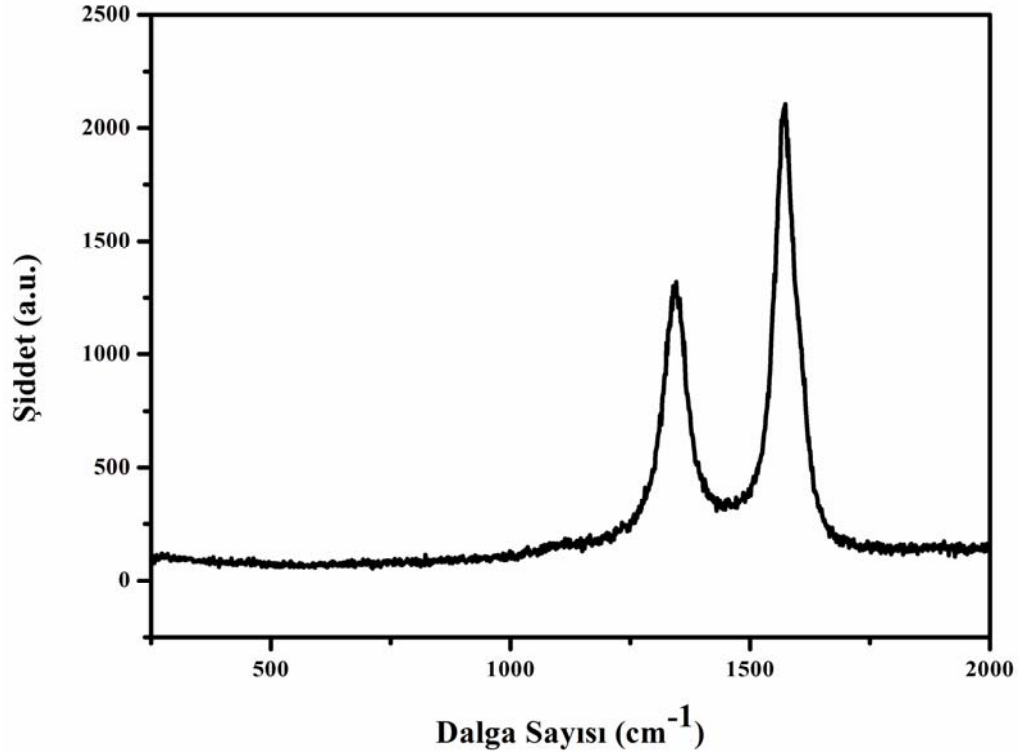
Spektrum 5.5. *s*-MWCNT' ye ait Ge-ATR FT-IR spektrumu.

s-MWCNT' ye ait **XRD deseninde** (4 dk./der.; $2\Theta = 5-40^\circ$) $2\Theta = 26.2^\circ$ de görülen XRD saçılma piki MWCNT' nin karakteristik pikidir. Bileşiğe ait XDR deseninden tabakalar arası uzaklığın 0.342 nm olduğu hesaplanmıştır ve XRD deseninde bu aralıkta başka herhangi bir pikin gözlenmemesi saflaştırma işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir (Spektrum 5.6.).



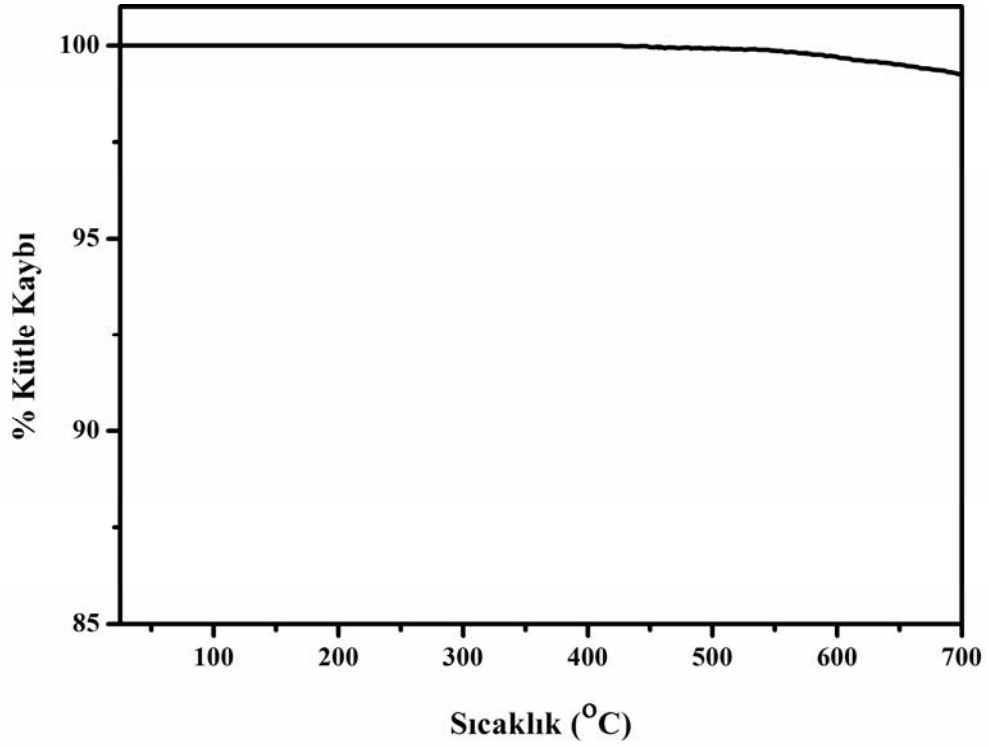
Spektrum 5.6. s-MWCNT' ye ait XRD deseni.

s-MWCNT' nin Raman Spektrumu (514 nm) incelendiğinde 1345 cm^{-1} ve 1580 cm^{-1} de iki pik görülmektedir. 1345 cm^{-1} de görülen pik **MWCNT'** nin karakteristik D bandına aittir ve **MWCNT'** nin grafit tabakalarında bulunan bozuk ve deforme olmuş yapılardan kaynaklanır. 1580 cm^{-1} de görülen karakteristik G bandına ait pik ise ve grafit tabakalarının aktif E_{2g} titreşimleri sonucunda görülür. Spektrumlarda görülen D ve G piklerinin oranlarından (I_{1350}/I_{1580}) **MWCNT'** nin tabakalarındaki bozulmaların yoğunluğu belirlenebilir. Bileşiğe ait raman spektrumunda da G bandının D bandından daha şiddetli olması çok katmanlı karbon nanotüplerde dış katmanlarında düzenli kristalin yapının korunduğunun göstermektedir (Spektrum 5.7.).



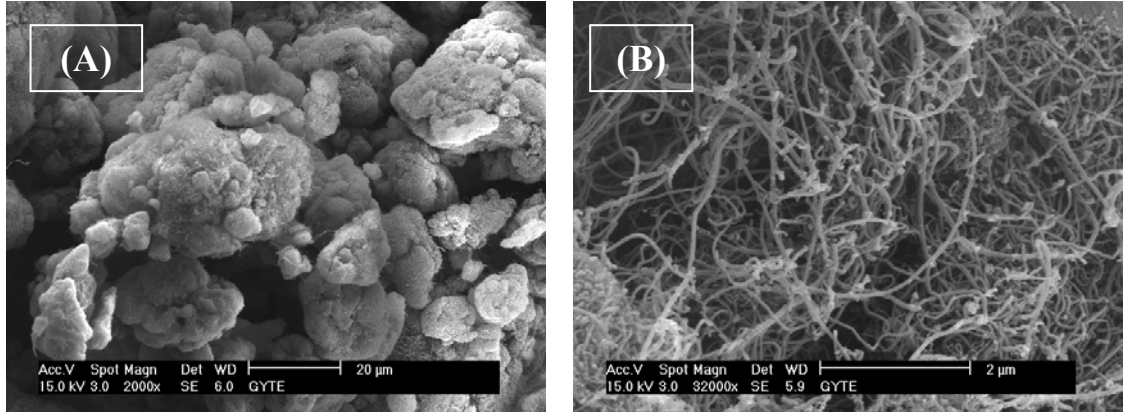
Spektrum 5.7. s-MWCNT ye ait Raman spektrumu.

s-MWCNT bileşiğine ait **TGA termogramında** (N₂, 25-700 °C, 10°C/dk), bileşiğin termal kararlılığının beklenildiği gibi çok yüksek olduğu ve 700 °C toplam kütlelerinin %99.2' sinin bozunmadan kaldığı görülmektedir. Bu sıcaklık aralığında bir kütle kaybının görülmemesi **MWCNT'** lerin başarılı şekilde saflaştırıldığı ve yapıda amorf karbon gruplarının ve katalizör artıklarının bulunmadığını göstermektedir (Termogram 5.3.).



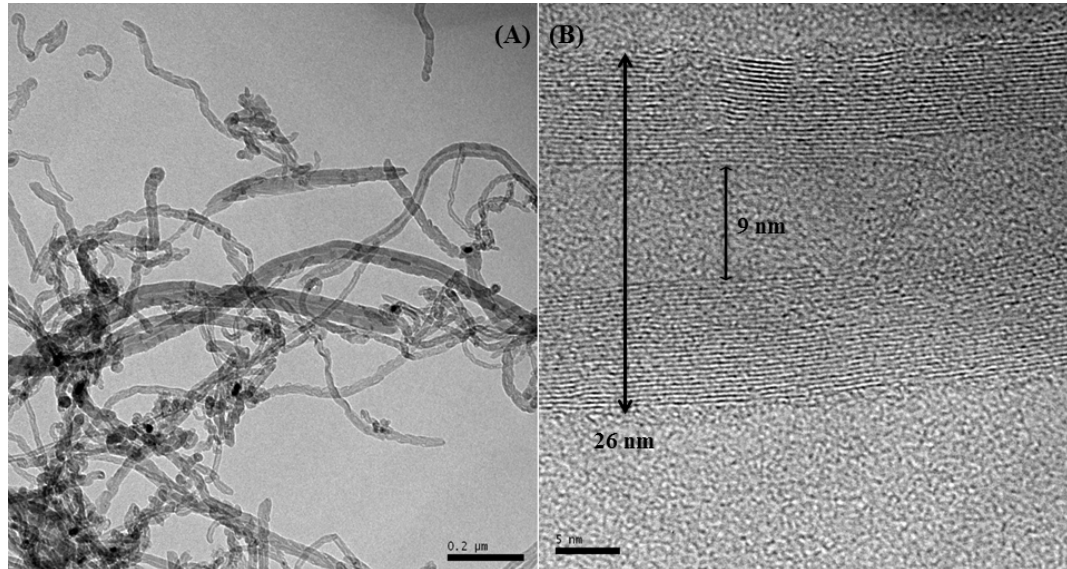
Termogram 5.3. s-MWCNT' ye ait TGA termogramı.

s-MWCNT' ye ait 20 μm ' deki SEM görüntüsü incelendiğinde çapları 7-10 μm arasında değişen s-MWCNT yumakları görülmektedir [Şekil 5.4. (A)]. Şekil 5.4 (B)' de s-MWCNT' nin 2 μm ' deki SEM görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüden yapılan hesaplamalardan, sentezlenen s-MWCNT' lerin çaplarının 20-50 nm arasında değiştiği ve boylarının yaklaşık 5 μm olduğu belirlendi. s-MWCNT' ye ait SEM görüntülerinde katalizör artığının görülmemesi saflaştırma işleminin başarılı olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.4. s-MWCNT' lerin (A) 20 μm, (B) 2 μm' deki SEM görüntüleri.

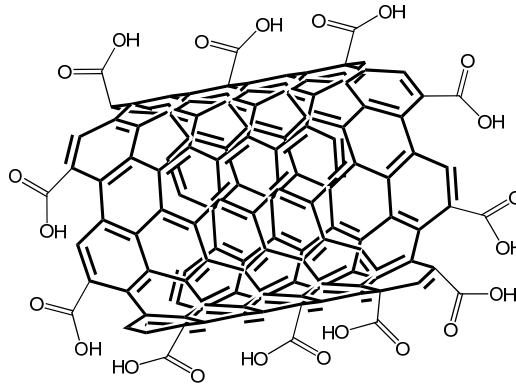
s-MWCNT' ye ait **HRTEM** görüntüleri incelendiğinde 0.2 μm' den alınan görüntüde s-MWCNT' lerin kapalı uçlu oldukları, farklı uzunluklarda ve çaplarda sentezlendikleri görülmektedir [Şekil 5.5. (A)]. Şekil 5.5. (B) de ise 5' nm den alınmış HRTEM mikrografi görülmektedir. Bu görüntüden ortalama grafit tabakası sayısının 26 olduğu belirlendi. s-MWCNT'lerin iç çaplarının yaklaşık 9 nm ve dış çaplarının yaklaşık 26 nm olduğu hesaplandı. Ayrıca beklenildiği gibi dış katmanlara gidildikçe düzenli yapının bozulduğu görüldü.



Şekil 5.5. s-MWCNT' lerin (A) 0,2 μm, (B) 5 nm' deki HRTEM görüntüleri.

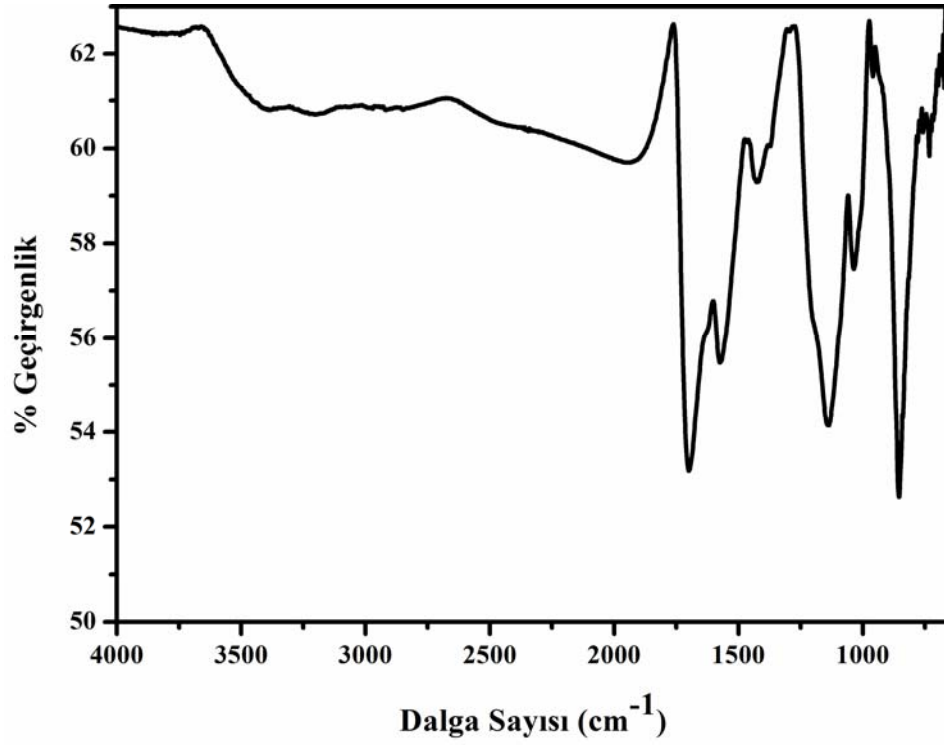
5.1.4. *f*-MWCNT' nin Yapı Analizi

f-MWCNT, *s*-MWCNT' nin derişik HNO₃/H₂SO₄ (3:1; v:v) ile karbon nanotüplerin duvarlarında bulunan karbon atomlarının yükseltgenmesi ile elde edildi (Şekil 5.6.). Elde edilen *f*-MWCNT' lerin yapısı ve fonksiyonlandırma prosedürünün neden olduğu duvar yapılarındaki bozulmalar XRD, Raman, Ge-ATR FT-IR ile analiz edildi. Termal özellikleri TGA ve morfolojik yapıları SEM ve HRTEM ile incelendi



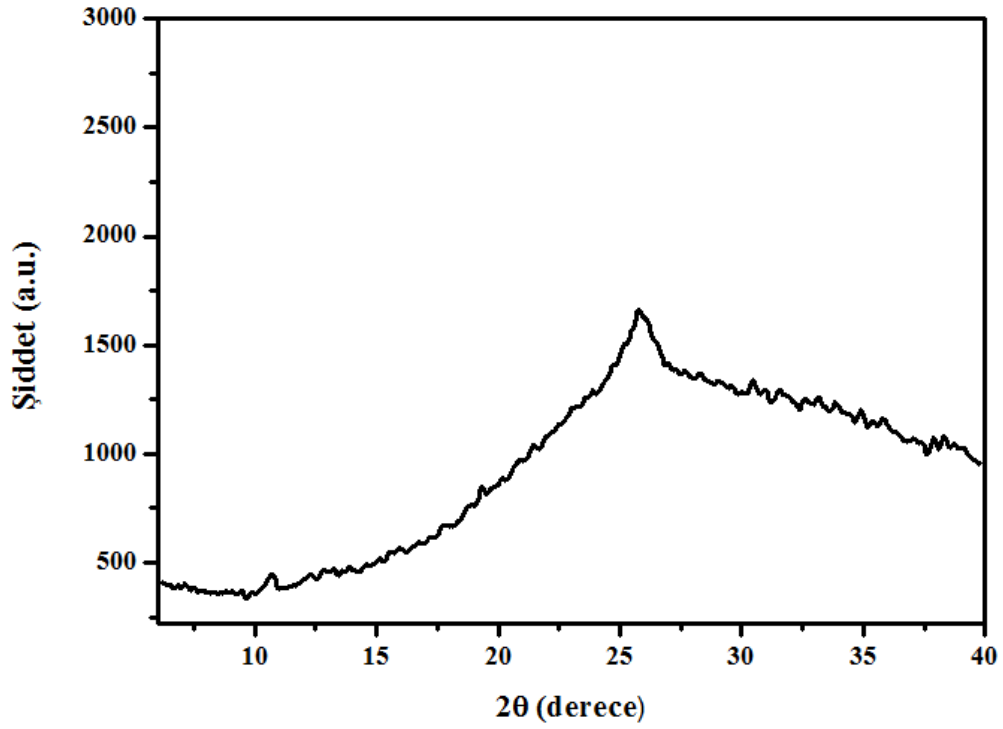
Şekil 5. 6. *f*-MWCNT' nin şematik yapısı.

f-MWCNT' ye ait Ge-ATR FT-IR spektrumunda ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) 3397 cm^{-1} de karboksilik asit gruplarının O-H eğilme titreşimleri, 1702 cm^{-1} karboksilik asit gruplarının C=O gerilme titreşimleri görölmektedir. 1561 cm^{-1} de CNT' lerin grafit tabakalarındaki C=C gerilme titreşimlerine ait pik görölmektedir. 1421 cm^{-1} de karboksilik asit gruplarındaki C-O eğilme titreşimleri, 1139 cm^{-1} de ise C-O-H eğilme titreşimleri görölmektedir. Bileşğin Ge ATR FT-IR spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.8.).



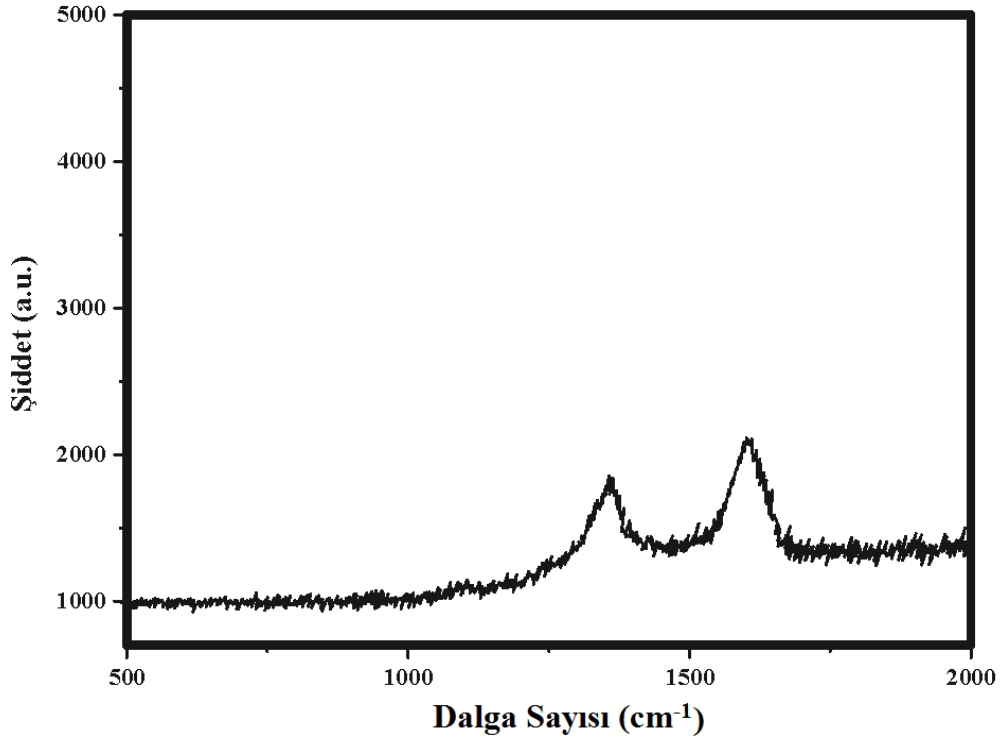
Spektrum 5.8. *f*-MWCNT' ye ait Ge-ATR FT-IR spektrumu.

f-MWCNT' ye ait **XRD deseninde** (4 dk./der.; $2\theta = 5-40^\circ$) $2\theta = 26.2^\circ$ de gözlenen bileşiğe ait saçılma piki **MWCNT'** nin karakteristik pikidir. *f*-MWCNT sentezi sırasında kullanılan asit etkileşimi **MWCNT** duvarlarında deformasyona sebebiyet verdiği için MWCNT nin kristalin yapısı azalmakta ve ilgili pikin şiddeti [*s*-MWCNT' nin XRD desenindeki pikin şiddeti ile karşılaştırıldığında (Spektrum 5.6)] düşmektedir ve pik yayvan şekilde görülmektedir (Spektrum 5.9.).



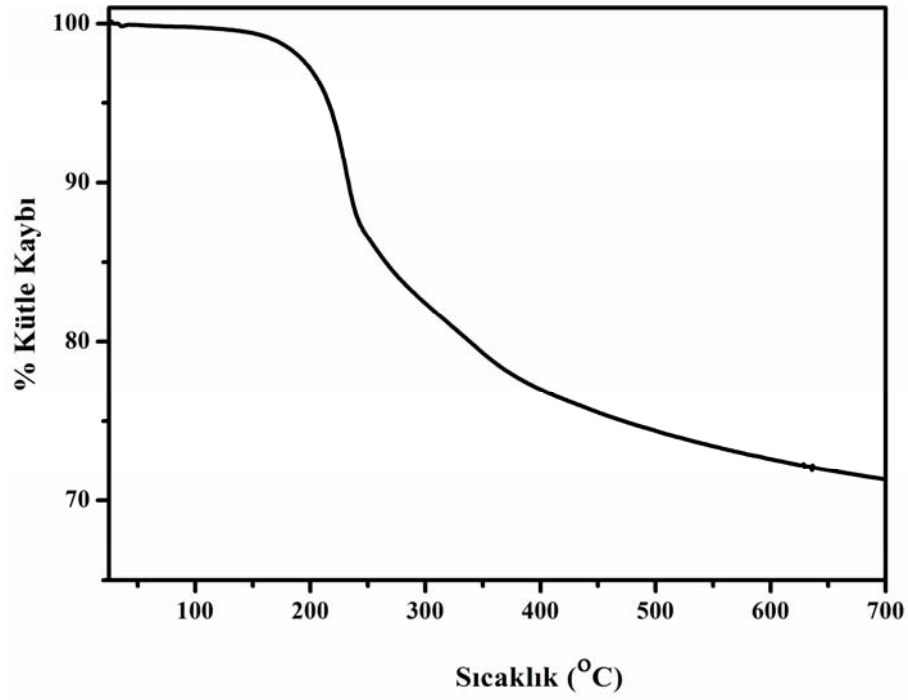
Spektrum 5.9. *f*-MWCNT' ye ait XRD deseni.

f-MWCNT' nin **Raman Spektrumu** (514 nm) incelendiğinde 1350 cm^{-1} ve 1577 cm^{-1} de iki pik gözlenmektedir. 1350 cm^{-1} de gözlenen pik MWCNT' nin D bantlarına aittir ve MWCNT' nin grafit tabakalarında bulunan bozuk ve deforme olmuş yapılardan kaynaklanır. Bu pik Spektrum 5.7. de verilmiş olan *s*-MWCNT' nin Raman Spektrumundaki D bandına oranla yapıdaki asit etkileşimi sonucu gerçekleşen deformasyondan dolayı daha şiddetli olarak görülmektedir. 1577 cm^{-1} de görülen pik ise G bandına aittir ve grafit tabakalarının aktif E_{2g} titreşimlerinden kaynaklanır. Spektrumlardaki D ve G piklerinin oranlarından (I_{1350}/I_{1577}) MWCNT' nin tabakalarındaki bozulmaların yoğunluğu belirlenebilir. Bileşiğe ait raman spektrumunda D bandının şiddetinin Spektrum 5.7' deki *s*-MWCNT' nin D bandının şiddetine göre artmış olması çok katmanlı karbon nanotüplerin dış katmanlarında düzenli kristalin yapının bozulduğunu göstermektedir (Spektrum 5.10.).



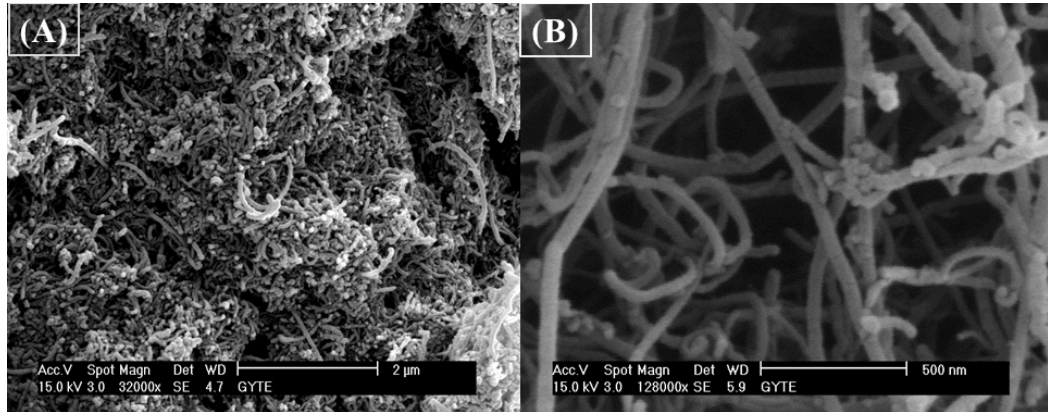
Spektrum 5.10. *f*-MWCNT' ye ait raman spektrumu.

***f*-MWCNT** bileşigine ait **TGA termogramında** (N_2 , 25-700 °C, 10°C/dk), 200-400 °C aralığındaki tek basamaklı bozunmada bileşik toplam kütesinin %23' ünü kaybetmektedir. Bu aralıkta bileşik üzerinde fonksiyonlandırma işlemi sonucu elde edilmiş olan fonksiyonel gruplar (karboksilik asit, alkol vb.) bozunmaktadır. Bileşiğin 700 °C de %71 i bozunmadan kalmaktadır (Termogram5.4.).



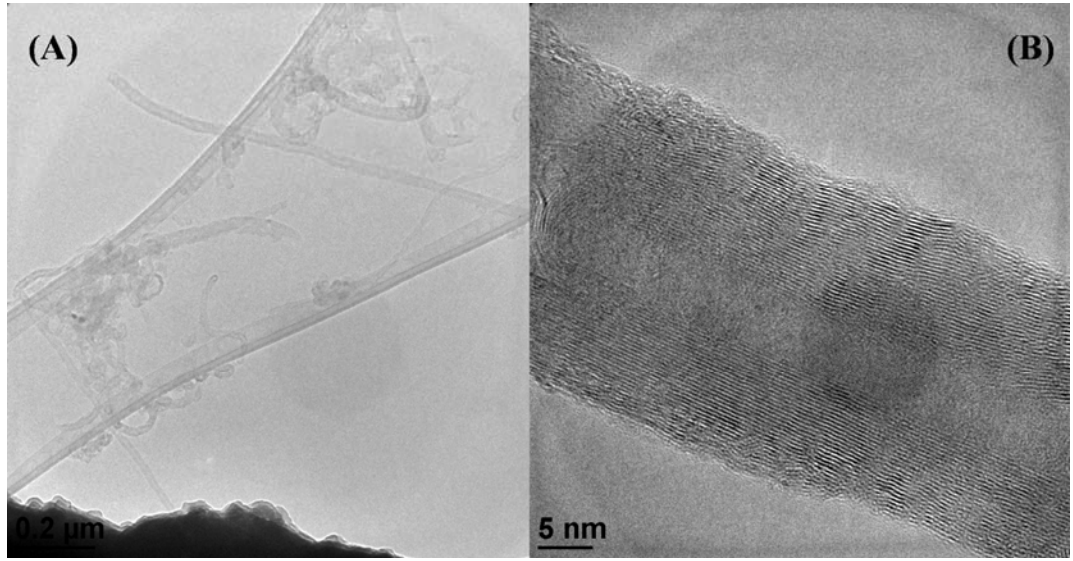
Termogram 5.4. *f*-MWCNT'ye ait TGA termogramı.

f-MWCNT'ye ait 20 μm 'deki SEM görüntüsü incelendiğinde değişen çaplarda *f*-MWCNT yumakları görülmektedir [Şekil 5.7. (A)]. Şekil 5.7 (B)'de *f*-MWCNT'nin 500 nm'deki SEM görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüden yapılan hesaplamalardan, sentezlenen *f*-MWCNT'lerin çaplarının 20-50 nm arasında değiştiği bulundu. Şekil 5.4. deki *s*-MWCNT'nin SEM mikrograflarına oranla *f*-MWCNT yumaklarının asit etkileşimi ile daha düzensiz hale geldiği fakat duvar yapılarının korunduğu görüldü.



Şekil 5.7. *f*-MWCNT'lerin (A) 2 μm (B) 500 nm'deki SEM görüntüleri.

f-MWCNT' ye ait HRTEM görüntüleri incelendiğinde 0.2 μm ' den alınan görüntüde farklı uzunluklarda ve çaplarda kapalı uçlu *f*-MWCNT' ler görülmektedir [Şekil 5.8. (A)]. Şekil 5.8. (B) de ise 5 nm' den alınmış HRTEM mikrografı görülmektedir. Bu görüntüde ortalama grafit tabakası sayısının 33 olduğu belirlendi. *f*-MWCNT'lerin iç çaplarının yaklaşık 5 nm ve dış çaplarının yaklaşık 26 nm olduğu hesaplandı. Ayrıca beklenildiği gibi dış katmanlara gidildikçe düzenli yapının bozulduğu görüldü.



Şekil 5.8. *f*-MWCNT' lerin (A) 0.2 μm (B) 5 nm' deki HRTEM görüntüleri.

5.1.5. *f*-MWCNT/poli(organofosfazen) Nanokompozitlerinin Yapı Analizi

f-MWCNT/poli(organofosfazen) nanokompozitleri (*f*-MWCNT/PPY; *f*-MWCNT/PZS; *f*-MWCNT/PDK; *f*-MWCNT/PEG) *f*-MWCNT ve kuaterner piridinyum klorür grubu bulunduran poli(organofosfazen) türevlerinin (PPY, PZS, PDK, PEG) 4 farklı kütle oranındaki [$R_{\text{bes}} = 1:1; 1:3; 1:5; 1:10$ (w:w)] karışımlarının etkileştirilmesiyle hazırlandı. Sentezlenen nanokompozitlerin termal kararlılıkları ve çözünürlükleri değerlendirilerek ideal orana sahip olan nanokompozit belirlendi. Sentezlenen nanokompozitlerin çözünürlüklerinin karşılaştırılabilmesi için tüm

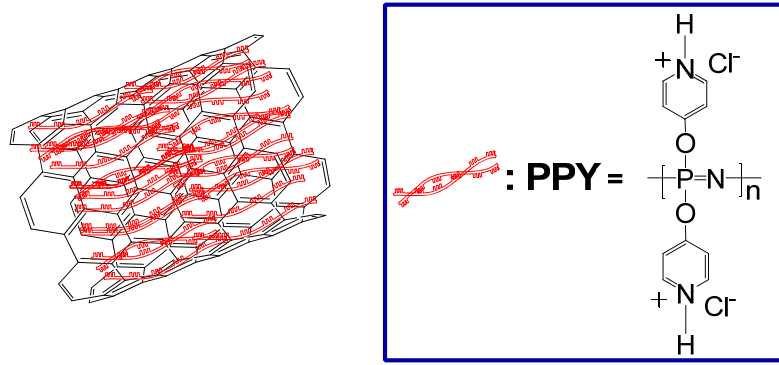
kompozitlerin 2 mg/mL' lik su, tetrahidrofuran, diklorometan, aseton, kloroform N,N-dimetilformamit ve dimetilsülfoksit içerisindeki çözeltileri ultrasonik banyoda 10 dk. yüksek frekanslı ses dalgalarına tabii tutulmasıyla hazırlandı ve çözeltilerin kararlılıklarının kontrol edilebilmesi için 5 gün oda sıcaklığında bekletildi. Sentezlenen *f*-MWCNT/poli(organofosfazen) nanokompozitlerinin seçilen çözücülerdeki çözünürlük testlerine ait sonuçlar Tablo 5.6. da özetlendi. En iyi çözünürlüğe ve termal kararlılığa sahip olan kompozitin yapısı spektroskopik ve morfolojik yöntemlerle belirlendi.

Tablo 5.6. *f*-MWCNT/poli(organofosfazen) nanokompozitlerinin belirlenen çözücülerdeki çözünürlükleri.

	Su	THF	DCM	Aseton	CHCl ₃	DMF	DMSO
<i>f</i> -MWCNT/PPY _{1:1}	-	-	-	-	-	-	-
<i>f</i> -MWCNT/PPY _{1:3}	+	-	-	-	-	-	-
<i>f</i> -MWCNT/PPY _{1:5}	++	+	-	-	+	++	++
<i>f</i> -MWCNT/PPY _{1:10}	++	+	-	-	+	++	++
<i>f</i> -MWCNT/PZS _{1:1}	-	-	-	-	-	-	-
<i>f</i> -MWCNT/PZS _{1:3}	+	+	+	-	-	+	+
<i>f</i> -MWCNT/PZS _{1:5}	++	++	+	-	-	++	++
<i>f</i> -MWCNT/PZS _{1:10}	++	++	++	-	-	++	++
<i>f</i> -MWCNT/PDK _{1:1}	-	-	-	-	-	-	-
<i>f</i> -MWCNT/PDK _{1:3}	-	+	-	-	-	-	-
<i>f</i> -MWCNT/PDK _{1:5}	+	++	+	-	-	+	+
<i>f</i> -MWCNT/PDK _{1:10}	+	++	+	-	-	++	++
<i>f</i> -MWCNT/PEG _{1:1}	+	+	-	-	-	+	+
<i>f</i> -MWCNT/PEG _{1:3}	+	+	+	-	+	+	+
<i>f</i> -MWCNT/PEG _{1:5}	++	++	+	+	++	++	++
<i>f</i> -MWCNT/PEG _{1:10}	++	++	++	+	++	++	++

5.1.6. *f*-MWCNT/PPY NanokompozitlerininYapı Analizi

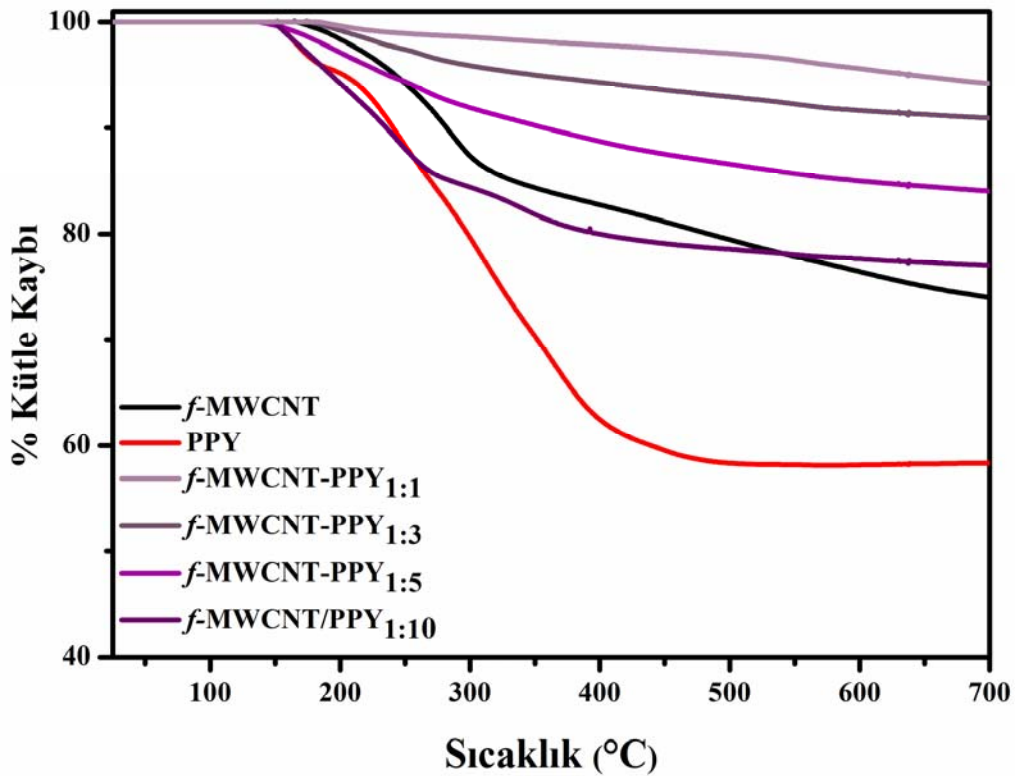
f-MWCNT/PPY nanokompozitleri *f*-MWCNT ile PPY' nin aynı reaksiyon şartlarında 4 farklı miktardaki *f*-MWCNT-PPY karışımlarının [$R_{bes} = 1:1; 1:3; 1:5; 1:10$ (w:w)] etkileştirilmesiyle hazırlandı (Şekil 5.9). Hazırlanan nanokompozitlerin belirlenen çözücülerdeki çözünürlükleri Tablo 5.6. da özetlendi.



Şekil 5.9. *f*-MWCNT/PPY nanokompozitlerinin şematik yapısı.

f-MWCNT/PPY_{1:1}, *f*-MWCNT/PPY_{1:3}, *f*-MWCNT/PPY_{1:5}, *f*-MWCNT/PPY_{1:10} nanokompozitlerine ait TGA termogramları (N₂, 25-700 °C, 10°C/dk), Termogram 5.5. de hazırlandıkları bileşikler *f*-MWCNT ve PPY' nin TGA termogramları ile karşılaştırmalı olarak verildi. *f*-MWCNT/PPY_{1:1}, 200-700 °C aralığındaki toplam kütesinin %6 sını kaybetmektedir. Bileşiğin termal özellikleri hazırlandığı malzemelerden oldukça farklıdır. Örneğin *f*-MWCNT'nin 170-340 °C aralığındaki kütle kaybı (COOH grupları) %6 iken *f*-MWCNT/PPY_{1:1} in bu aralıktaki toplam kütle kaybı %1.6 dır. *f*-MWCNT/PPY_{1:3} nanokompoziti 180 °C' den başlayarak 700 °C' ye kadar devam eden bozunmada toplam kütesinin %8.6 sını kaybetmektedir. *f*-MWCNT/PPY_{1:5} nanokompozitininTGA termogramında bileşik 172-700 °C aralığında tek basamaklı bozunmakta ve 700 °C de toplam kütesinin %84 ü bozunmadan kalmaktadır. *f*-MWCNT/PPY_{1:5} nanokompozitinin aksine *f*-MWCNT/PPY_{1:10} nanokompozitin termal karakteri PPY' nin termal davranışına benzer özellik göstermektedir. Bileşiğin 700 °C de bozunmadan kalan

miktarı %77 dir. *f*-MWCNT/PPY nanokompozitlerinin termal kararlılığı kompozitteki PPY miktarı arttıkça beklenildiği gibi düşmekte ve PPY polimerinin termal davranışına benzer hale gelmektedir. *f*-MWCNT/PPY nanokompozitlerinin termal davranışı özellikle düşük polimer miktarıyla hazırlanan kompozitlerde sentezlendikleri bileşiklerin termal özellikleri ile (*f*-MWCNT, PPY) benzerlik göstermemektedir. Çünkü *f*-MWCNT üzerinde bulunan $-COO^-$ grupları ile PPY'nin kuaterner piridinyum klorür grupları arasında olan iyonik etkileşim *f*-MWCNT üzerindeki karboksilik asit ve PPY üzerindeki protonlanmış piridinyum klorür gruplarının düşük sıcaklıklarda kararlı olmasını ve kompozit malzemenin termal kararlılığının artmasını sağlamaktadır (Termogram 5.5.).

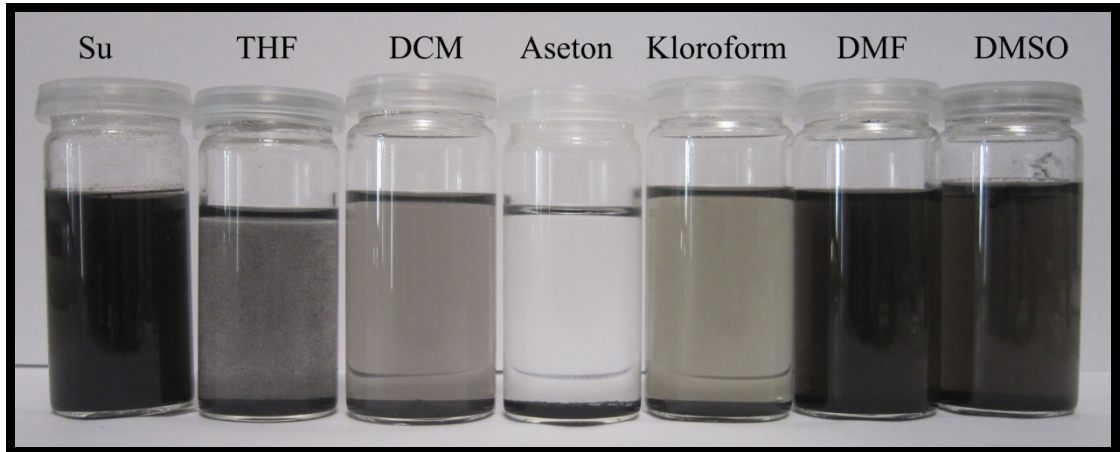


Termogram 5.5. *f*-MWCNT, PPY ve *f*-MWCNT/PPY nanokompozitlerinin karşılaştırmalı TGA termogramları.

Sentezlenen *f*-MWCNT/PPY nanokompozitlerinin çözünürlükleri ve termal kararlılıkları göz önüne alınarak optimum *f*-MWCNT-PPY kütle oranı $R_{bes}=1:5$ (w:w) olarak belirlendi. Çünkü *f*-MWCNT-PPY_{1:1} ve *f*-MWCNT-PPY_{1:3} nanokompozitlerinin termal kararlılıkları, *f*-MWCNT-PPY_{1:5} ve *f*-MWCNT-PPY_{1:10} un termal kararlılığından yüksek olmasına rağmen çözünürlükleri sınırlıdır

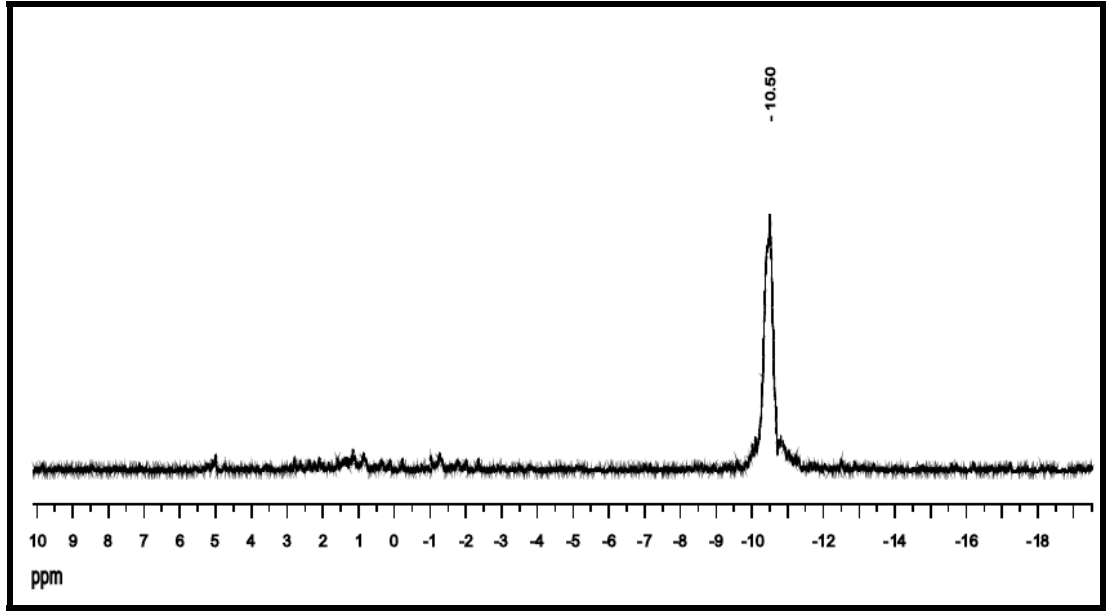
(Tablo 5.6.). *f*-MWCNT-PPY_{1:10}'un ise termal kararlılığı *f*-MWCNT-PPY_{1:5} den daha düşüktür. Termal kararlılığı ve çözünürlüğü en iyi olan *f*-MWCNT-PPY_{1:5} nanokompoziti bu iki faktör göz önüne alınarak optimum bileşimdeki kompozit olarak belirlendi.

f-MWCNT-PPY_{1:5} nanokompozitinin belirlenen çözücülerdeki (Su, THF, DCM, Aseton Kloroform, DMF ve DMSO) çözünürlüklerine (2 mg/mL; 5 gün) ait görüntü Şekil 5.10. da verildi. Kompozitin 5 gün sonunda Su, DMF ve DMSO da kararlı çözeltiler oluşturduğu, THF' de nanokompozitin parçacık halinde asılı kaldığı ve DCM, aseton ve kloroformda çözünür olmadığı görüldü. *f*-MWCNT-poli(organofosfazen) sistemlerinde çözünürlük polimerin çözünürlüğüne bağlı olarak değiştiği için, hazırlanan *f*-MWCNT/PPY nanokompozitleri de suda, DMF ve DMSO gibi polaritesi yüksek organik çözücülerde çözünmekte diğer organik çözücülerde kararlı çözeltiler oluşturmamaktadır.



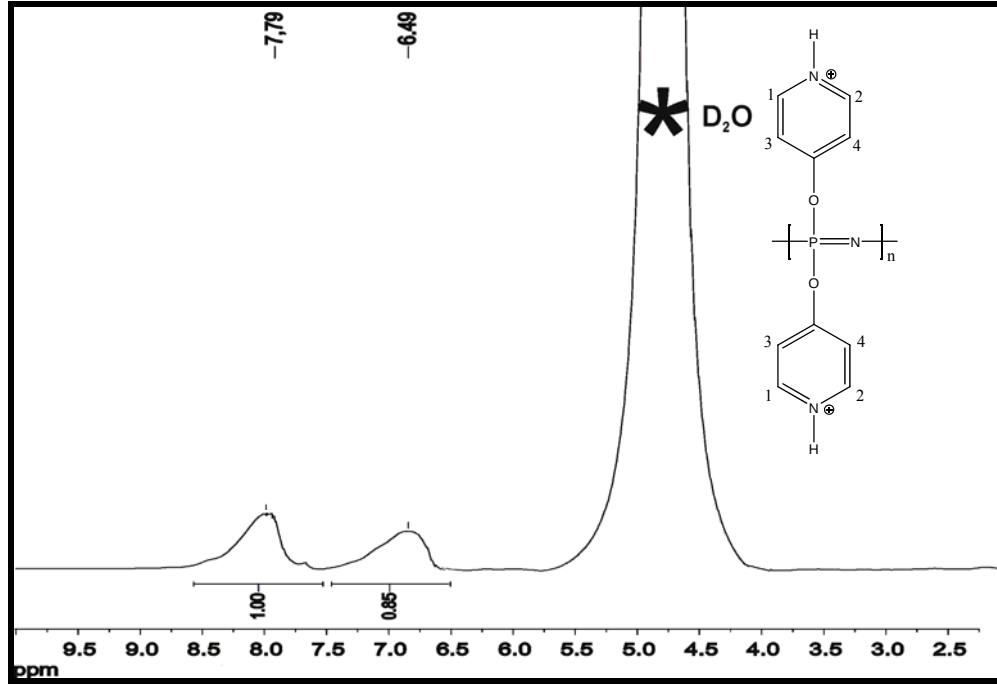
Şekil 5.10. *f*-MWCNT/PPY_{1:5} nanokompozitinin belirlenen çözücülerdeki çözünürlüğü.

f-MWCNT/PPY_{1:5} nanokompozitine ait **proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu** (D₂O, 298 °K) verileri incelendiğinde $\delta = -10.50$ ppm'de rezonansa gelmiş olan geniş pik polimerdeki (PPY) $\text{P}(\text{OC}_5\text{H}_4\text{N})_2$ gruplarının fosfor atomlarına aittir ve önerilen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.11.).



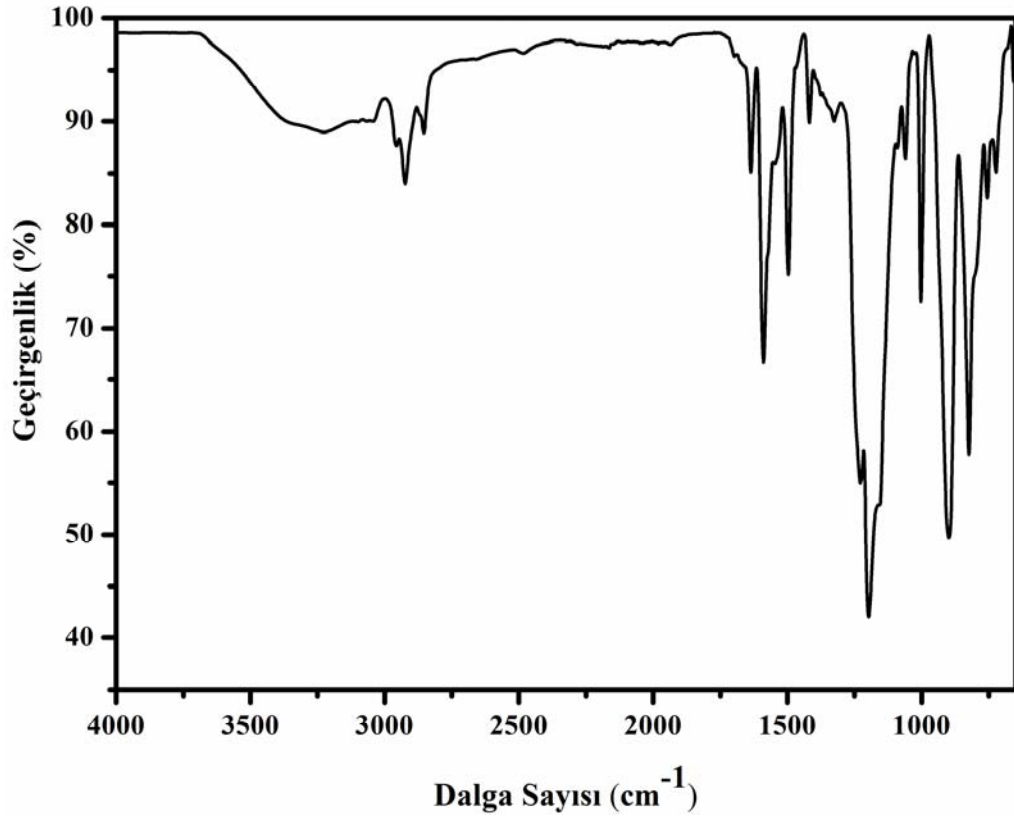
Spektrum 5.11. *f*-MWCNT/PPY_{1:5} nanokompozitine ait proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu.

f-MWCNT/PPY_{1:5} nanokompozitine ait **fosfor ile eşleşmiş ¹H NMR spektrumu** (D₂O, 298 °K) incelendiğinde $\delta=7.79$ ve ppm'de 1 ve 2 numaralı CH protonları ve $\delta=6.49$ ppm'de 3 ve 4 numaralı CH protonları rezonansa gelmiştir. Bileşik polimer yapıda olduğu için bu pikler yayvan şekilde gözlenmektedir. $\delta=4.79$ ppm'de gözlenen pik D₂O çözücüsünde döteryumlanmadan kalan protonlara aittir. Bu spektruma ait integral değerleri 1:0.85 olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.12.).



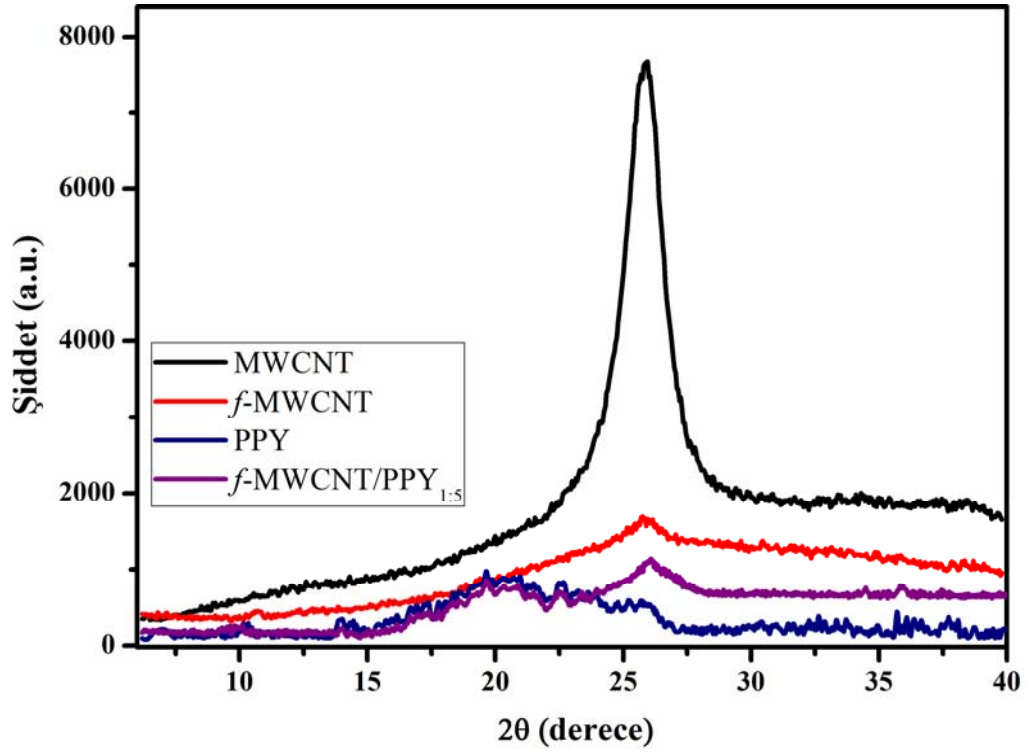
Spektrum 5.12. $f\text{-MWCNT/PPY}_{1:5}$ nanokompozitine ait fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.

$f\text{-MWCNT/PPY}_{1:5}$ nanokompozitine ait **Ge-ATR FT-IR spektrumunda** ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) 3233 cm^{-1} de karboksilik asit gruplarının O-H eğilme titreşimleri ve piridinyumoksi gruplarının N-H eğilme titreşimleri üst üste çakışarak yayvan pik oluşturmuşlardır. $\text{N}^+\text{-H}$ eğilme titreşimleri 2922 cm^{-1} de, karboksilik asit gruplarının C=O gerilme titreşimleri 1636 cm^{-1} de gözlenmektedir. 1593 cm^{-1} de gözlenen pik yapıdaki C=C gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. C-O-H eğilme titreşimlerinden kaynaklanan pik 1495 cm^{-1} de görülmektedir. Fosfazen bileşiklerinin karakteristik P=N eğilme titreşimleri 1197 cm^{-1} de ve 897 cm^{-1} deki pik P-O-Py eğilme titreşimlerine aittir. Polimere ait spektrumda görülen fonksiyonel grup pikleri önerilen kompozit bileşimiyle uyumlu olup yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.13.).



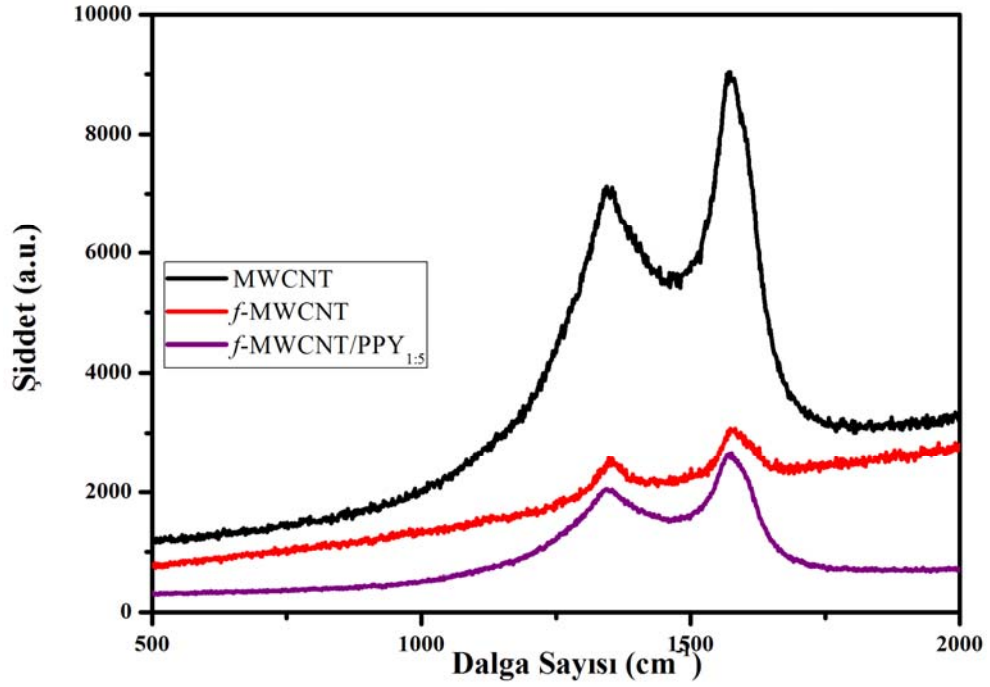
Spektrum 5.13. *f*-MWCNT/PPY_{1.5} nanokompozitine ait Ge-ATR FT-IR spektrumu.

f-MWCNT/PPY_{1.5}' e ait **XRD deseninde** (4 dk./der.; $2\theta = 5-40^\circ$) $2\theta = 15-23^\circ$ aralığında **PPY'** nin XRD deseninde gözlenen pik çokluğu ve 26.2° de MWCNT lerin karakteristik XRD piki görülmektedir. *f*-MWCNT' nin sentezi sırasında duvar yapısında gerçekleştirilen deformasyondan ve **PPY** ile gerçekleştirilen fonksiyonlandırma sırasında polimer ile *f*-MWCNT duvarlarının sarılmasından dolayı *f*-MWCNT' nin grafit tabakalarının düzenlenmelerinde azalma görülmektedir. Bu sebeple $2\theta = 26^\circ$ de gözlenen pikin şiddeti düşmekte ve yayvan şekilde görülmektedir. Bileşiğe ait XRD desenindeki pikin kompozit oluşumundan sonra şiddetinin azalması kompozit oluşumunu kanıtlamaktadır ve önerilen yapıyla uyum içerisinde (Spektrum 5.14.).



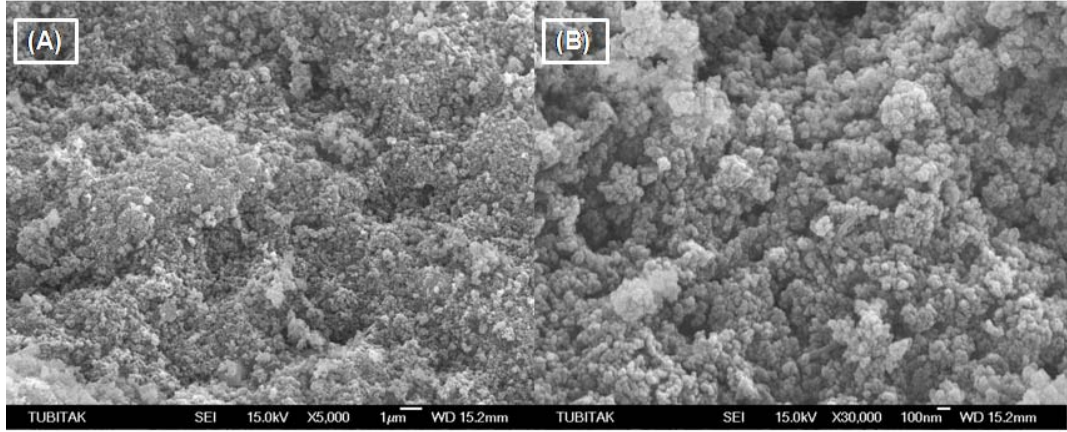
Spektrum 5.14. MWCNT, *f*-MWCNT, PPY ve *f*-MWCNT/PPY_{1:5}' e ait XRD karşılaştırmalı desenleri.

f-MWCNT/PPY_{1:5}' in **Raman Spektrumu** (514 nm) incelendiğinde 1350 cm^{-1} ve 1577 cm^{-1} de iki pik gözlenmektedir. 1350 cm^{-1} de gözlenen MWCNT' nin karakteristik D bandının şiddeti, fonksiyonlandırma işlemleri (asit etkileşimi ve kompozit oluşumu) sonrasında grafit tabakalarının bozunmasından dolayı artmaktadır. 1577 cm^{-1} de görülen pik ise karakteristik G bandına aittir ve grafit tabakalarının aktif E_{2g} titreşimlerinden kaynaklanır. *f*-MWCNT' nin PPY polimeri ile kaplanması sonucunda bileşiğin düzenli kristalin yapısı azalarak bileşiğe ait raman spektrumunda D bandının şiddetinin beklendiği gibi artmasına sebep olmaktadır ve kompozit oluşumunu desteklemektedir (Spektrum 5.15.).



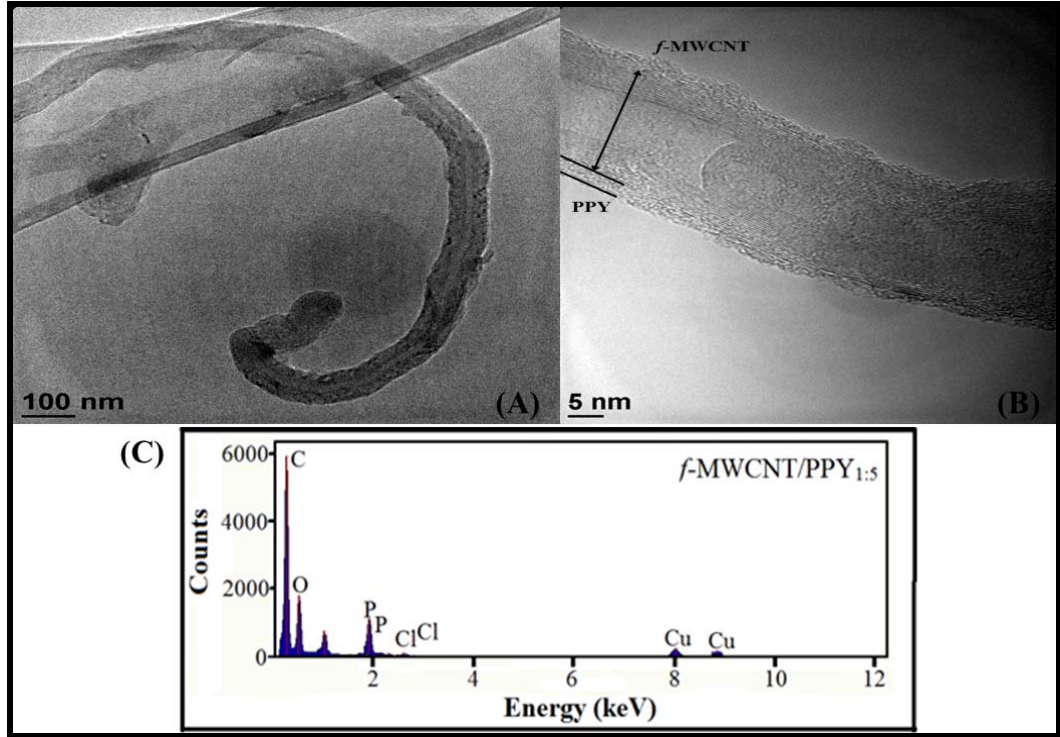
Spektrum 5.15. MWCNT, *f*-MWCNT, *f*-MWCNT/PPY_{1.5} bileşiklerine ait karşılaştırmalı raman spektrumları.

f-MWCNT/PPY_{1.5} e ait 1 μm SEM görüntüleri incelendiğinde değişen çaplarda *f*-MWCNT/PPY_{1.5} yumakları görülmektedir [Şekil 5.11. (A)]. Şekil 5.11 (B)' de *f*-MWCNT/PPY_{1.5}' in 10 μm deki yüzey görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüden yapılan hesaplamalardan, hazırlanan *f*-MWCNT/PPY_{1.5} nanokompozitlerinin çapları 45-80 nm arasında değiştiği görüldü. *f*-MWCNT/PPY_{1.5} yumaklarının MWCNT' lerin düzgün şekilde aynı yönde yönlenmesiyle oluştuğu mikrografların incelenmesinden anlaşılmaktadır (Şekil 5.11).



Şekil 5.11. *f*-MWCNT/PPY_{1.5}' in (A) 1 µm (B) 100 nm' deki SEM görüntüleri.

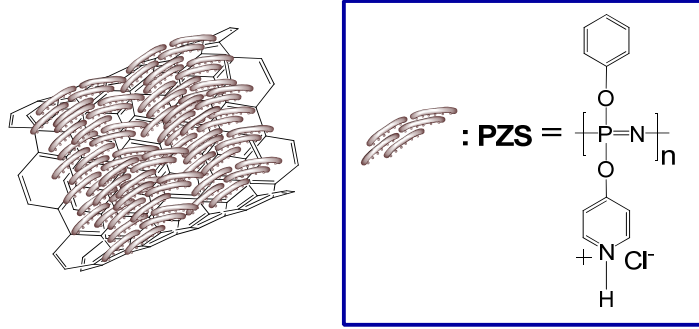
f-MWCNT/PPY_{1.5} e ait HRTEM görüntüleri incelendiğinde, 100 nm' den alınan görüntüde *f*-MWCNT/PPY_{1.5} nanokompozit üzerinde PPY' nin düzgün şekilde kaplandığı, MWCNT'lerin kapalı uçlu oldukları görülmektedir [Şekil 5.12. (A)]. Şekil 5.12.(B) de ise kompozitin 5 nm den alınmış HRTEM mikrografı görülmektedir. Bu görüntüden ortalama grafit tabakası sayısının 15 olduğu, *f*-MWCNT'lerin iç çaplarının yaklaşık 7.9 nm ve dış çaplarının yaklaşık 16.7 nm olduğu hesaplandı. PPY' nin *f*-MWCNT üzerindeki kaplanma kalınlığı ortalama 2.1-4.2 nm olarak hesaplandı. Şekil 5.12. (C)' de *f*-MWCNT/PPY_{1.5} nanokompozitine ait HRTEM analizi ile birlikte alınmış EDX analizi sonucu görülmektedir. EDX analizinde kompozitin yapısında bulunması beklenen C, O, P ve Cl elementleri gözlenmektedir. Yapıda gözlenen Cu ise analizin yapıldığı ortamın Cu olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.12. *f*-MWCNT/PPY_{1:5}' in (A) 100 nm (B) 5 nm' deki HRTEM görüntüleri (C) EDX analizi.

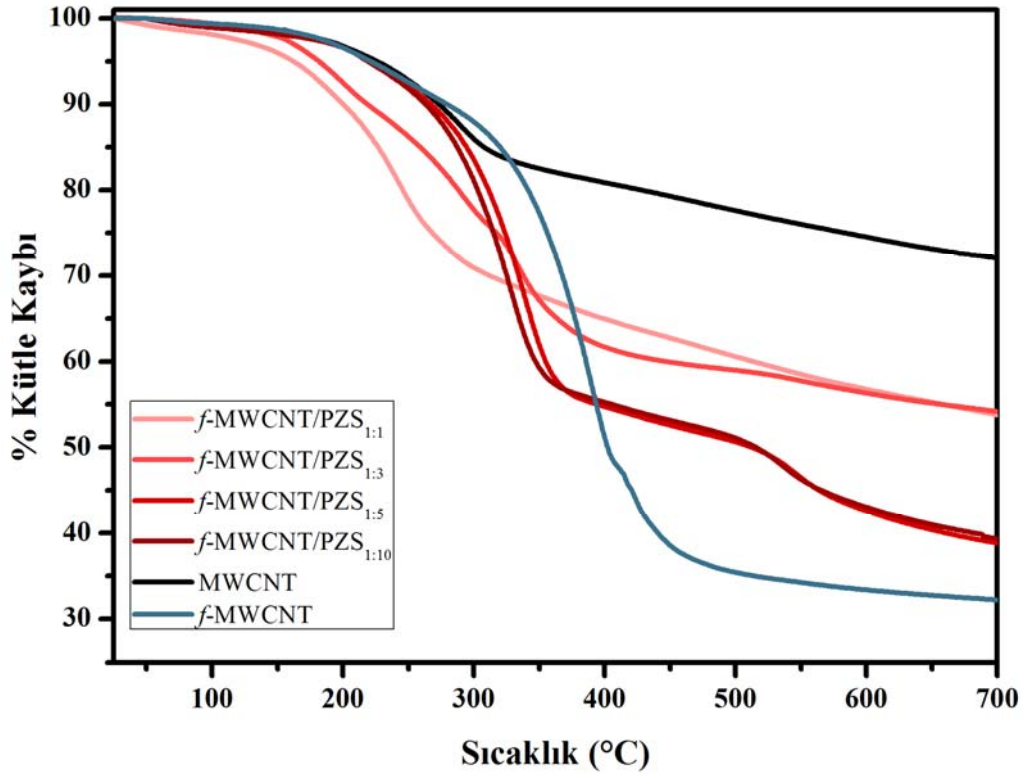
5.1.7. *f*-MWCNT/PZS Nanokompozitlerinin Yapı Analizi

f-MWCNT/PZS nanokompozitleri *f*-MWCNT ile PZS' nin aynı reaksiyon şartlarında 4 farklı miktardaki *f*-MWCNT-PPY karışımlarının [$R_{\text{bes}} = 1:1; 1:3; 1:5; 1:10$ (w:w)] etkileştirilmesi sonucunda hazırlandı (Şekil 5.13.). Hazırlanan nanokompozitlerin belirlenen çözücülerdeki çözünürlükleri Tablo 5.6. da özetlendi.



Şekil 5.13. *f*-MWCNT/PZS nanokompozitlerinin şematik yapısı.

f-MWCNT/PZS_{1:1}, *f*-MWCNT/PZS_{1:3}, *f*-MWCNT/PZS_{1:5}, *f*-MWCNT/PZS_{1:10} nanokompozitlerine ait TGA termogramları (N₂, 25-700 °C, 10°C/dk), Termogram 5.6. da hazırlandıkları bileşikler olan *f*-MWCNT ve PPY' nin TGA termogramları ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. *f*-MWCNT/PPY_{1:1}, 150-280 °C aralığındaki toplam kütesinin %27 sini kaybetmektedir. Bileşik 300-700 °C aralığında geriye kalan ağırlığının %19 unu daha kaybetmektedir ve 700 °C de bozunmadan kalan miktarı %54' tür. Bileşiğin termal karakteri *f*-MWCNT ye benzemekle beraber daha düşük bozunma sıcaklığına sahiptir. *f*-MWCNT/PZS_{1:3} nanokompozitinin 157-390 °C aralığındaki bozunmasında toplam kütesinin %38' ini kaybetmektedir. Bileşik bu sıcaklıktan sonra da yavaş şekilde bozunmaya devam etmekte ve 700 °C de %54' ü bozunmadan kalmaktadır. *f*-MWCNT/PZS_{1:5} nanokompozitinin TGA termogramında bileşik 270-360 °C aralığında gerçekleşen ilk bozunmasında toplam ağırlığının %43' ünü kaybetmektedir, ikinci bozunmasında ise (500-700 °C) geriye kalan ağırlığının %18' ini daha kaybetmektedir. *f*-MWCNT/PPY_{1:10} nanokompozitin termal karakteri *f*-MWCNT/PZS_{1:5} in termal davranışı ile benzerdir ve bileşiğin 700 °C de bozunmadan kalan miktarı %39' dur. *f*-MWCNT/PZS nanokompozitlerinin termal kararlılığı kompozitteki PZS miktarı arttıkça beklenildiği gibi düşmekte ve polimerin maksimum kaplanma değerine R_{bes}=1:5 (w:w) oranında ulaşıldığı gözlemlendi. R_{bes}=1:5 (w:w) *f*-MWCNT/polimer oranından daha yüksek polimer oranında, R_{bes}=1:10 (w:w), TGA termogramında değişiklik görülmemektedir. Çünkü *f*-MWCNT-PZS sisteminde maksimum polimer oranına R_{bes}= 1:5 (w:w) te ulaşılmıştır (Termogram 5.6.).



Termogram 5.6. f -MWCNT, PZS ve f -MWCNT/PZS nanokompozitlerinin karşılaştırmalı TGA termogramları.

Hazırlanan f -MWCNT/PZS nanokompozitlerinin çözünürlükleri ve termal kararlılıkları göz önüne alınarak optimum f -MWCNT-PZS oranı $R_{bes}=1:5$ (w:w) olarak belirlendi. Çünkü f -MWCNT/PZS_{1:1} ve f -MWCNT/PZS_{1:3} nanokompozitlerinin termal kararlılıkları f -MWCNT/PZS_{1:5} ve f -MWCNT-PZS_{1:10} un termal kararlılığından yüksek olmasına rağmen çözünürlükleri sınırlıdır (Tablo 5.6.). f -MWCNT/PZS_{1:5} ve f -MWCNT/PZS_{1:10} nanokompozitlerinin termal kararlılıkları ve çözünürlükleri aynıdır. Bu sebeple f -MWCNT-PZS sisteminde optimum oran 1:5 olarak belirlendi.

f -MWCNT-PZS_{1:5} nanokompozitinin belirlenen çözücülerdeki (Su, THF, DCM, Aseton Kloroform, DMF ve DMSO) çözünürlüklerine (2 mg/mL; 5 gün) ait görüntü Şekil 5.14' te verildi. Kompozitin 5 gün sonunda Su, THF, DMF ve DMSO da kararlı çözeltiler oluşturduğu, DCM ve kloroform içerisindeki çözünürlüğünün daha düşük olduğu ve nanokompozitin aseton içerisinde çözünür olmadığı denemeler sonunda görüldü. f -MWCNT-poli(organofosfazen) sistemlerde çözünürlük polimerin çözünürlüğüne bağlı olarak değiştiği için hazırlanan f -MWCNT/PZS

nanokompozitleri de suda, THF, DMF ve DMSO gibi polaritesi yüksek organik çözücülerde çözünmektedir. Nanokompozitin kloroform ve DCM gibi polar organik çözücülerde de çözünür olduğu görüldü.



Şekil 5. 14. *f*-MWCNT/PZS_{1.5} nanokompozitinin belirlenen çözücülerdeki çözünürlüğü.

f-MWCNT/PZS_{1.5} nanokompozitinin **proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu** ve **fosfor ile eşleşmiş ¹H NMR spektrumu** (THF-d₈, 298 °K) verileri Tablo 5.7. de verildi. Spektrumlara ait veriler incelendiğinde nanokompozitin yapısında bulunan polimere (PZS) ait pikler nanokompozitin ³¹P NMR ve ¹H NMR larında da beklenen manyetik alanda rezonansa geldiği görülmektedir. Bu pikler nanokompozit oluşumundan sonra **PPY** nin piklerine oranla daha yayvan olduğu görülmektedir. Sonuçlar önerilen kompozit yapısıyla uyum içerisinde olup kompozit oluşumunu desteklemektedir.

Tablo 5.7. *f*-MWCNT/PZS_{1.5} e ait ³¹P ve ¹H NMR verileri.

³¹ P NMR [†] δ (ppm)	¹ H NMR [†] δ (ppm)
<u>P</u> (OC ₆ H ₅)(OC ₅ H ₄ N)	Aromatik <u>CH</u> , Piridin <u>CH</u>
-18.5 (br,m)	8.6-9.0 (br, m)

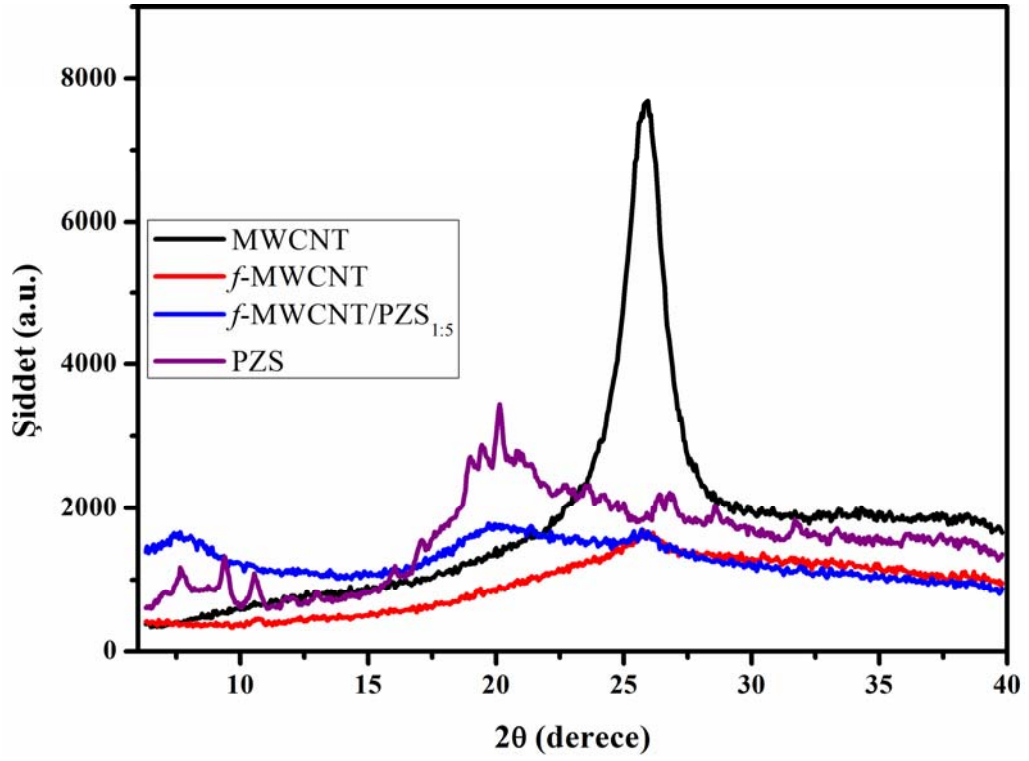
[†] THF-d₈, 298 °K

f-MWCNT/PZS_{1:5} nanokompozitinin Ge ATR FT-IR spektrumu verileri Tablo 5.8. de verildi. Spektruma ait veriler incelendiğinde nanokompozitin yapısında bulunan polimere (PZS) ait piklerin, nanokompozitin FT-IR spektrumunda da mevcut olduğu görülmektedir. Sonuçlar önerilen kompozit yapısı ile uyum içerisinde olup kompozit oluşumunu desteklemektedir (Tablo 5.8.).

Tablo 5.8. *f*-MWCNT/PZS_{1:5} e ait Ge ATR FT-IR verileri.

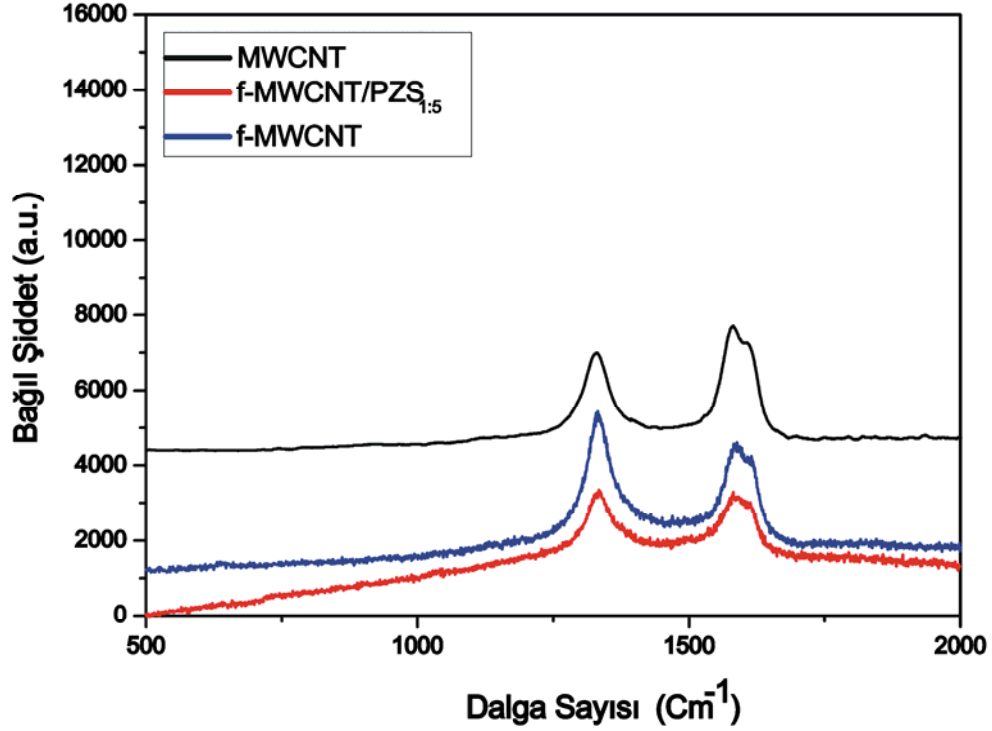
Titreşim Türü	Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Titreşim Türü	Dalga Boyu (cm ⁻¹)
Ar C-H (eğilme)	3062	P-O-Ph	1236
Ar C=C (gerilme)	1587	P=N (gerilme)	1184
Ar C=C (gerilme)	1482	P-O-Ph (gerilme)	911

f-MWCNT/PZS_{1:5}' e ait XRD deseninde (4 dk./der.; 2 Θ = 5-40 °) 2 Θ =7 ve 20° de PZS bileşiğinin XRD deseninde gözlenen iki pik ve 26.2° de MWCNT' lerin karakteristik XRD piki gözlenmektedir. *f*-MWCNT sentezi sırasında duvar yapısında gerçekleştirilen deformasyondan ve PZS ile gerçekleştirilen fonksiyonlandırma sırasında polimer ile *f*-MWCNT duvarlarının sarılmasından dolayı *f*-MWCNT' nin grafit duvarlarının kristalin yapısı azalmaktadır. Bu sebeple 2 Θ = 26° de gözlenen pikin şiddeti düşmekte ve yayvanlaşmaktadır. Bileşiğe ait XRD desenindeki pikin şiddetinin kompozit oluşumundan sonra azalması kompozitin oluştuğunu göstermektedir (Spektrum 5.16.).



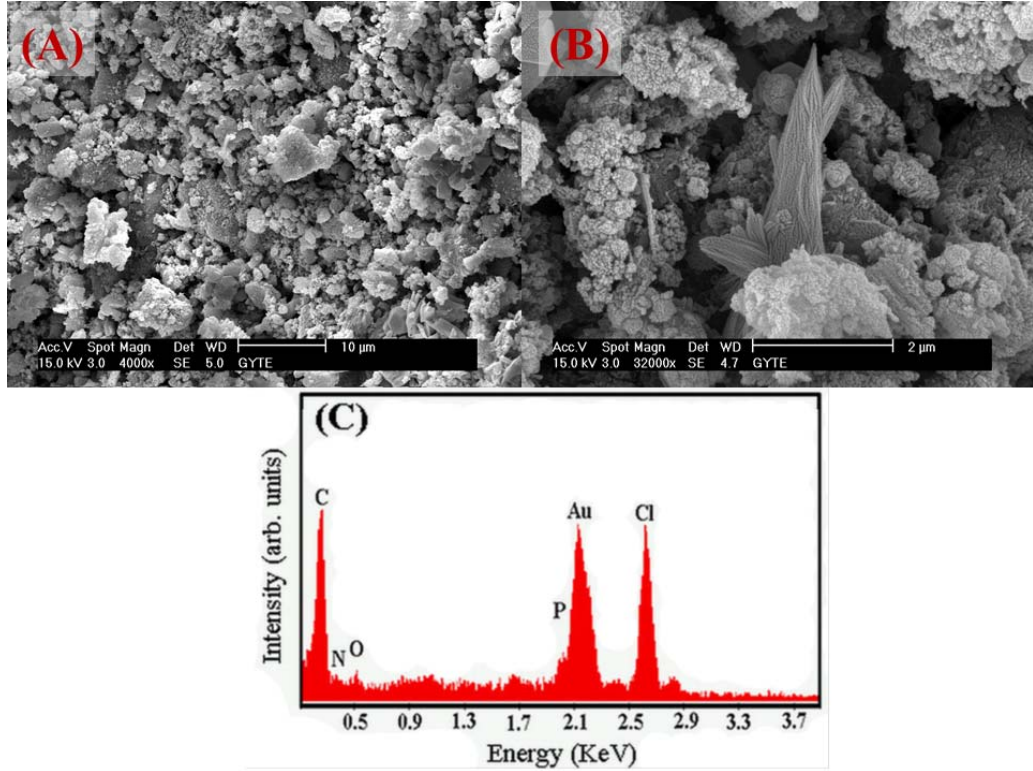
Spektrum 5.16. MWCNT, *f*-MWCNT, PZS ve *f*-MWCNT/PZS_{1:5}' e ait XRD karşılaştırmalı desenleri.

f-MWCNT/PZS_{1:5}' in **Raman Spektrumu** (615 nm) incelendiğinde 1350 cm^{-1} MWCNT' nin karakteristik D bandının şiddetinin fonksiyonlandırma işlemleri (asit etkileşimi ve kompozit oluşumu) sonrasında arttığı görülmektedir. 1577 cm^{-1} de gözlenen pik MWCNT' deki grafit tabakalarının aktif E_{2g} titreşimlerinden kaynaklanan G bandıdır. *f*-MWCNT' nin polimer (PZS) ile kaplanması sonucunda beklendiği gibi *f*-MWCNT' nin kristalin yapısı azalmakta ve D bandının şiddeti artmaktadır. Bu sonuç önerilen kompozit yapısı ile uyum içerisinde olup, kompozit oluşumunu desteklemektedir (Spektrum 5.17.).



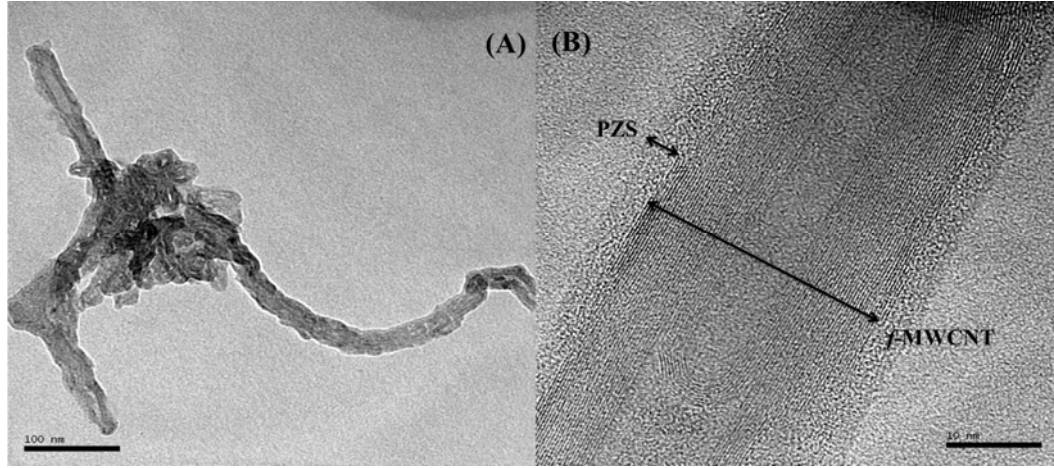
Spektrum 5.17. MWCNT, *f*-MWCNT, *f*-MWCNT/PZS_{1.5} bileşiklerine ait karşılaştırmalı raman spektrumları.

f-MWCNT/PZS_{1.5} nanokompozitine ait 10 μm ' deki SEM görüntüsü incelendiğinde değişen çaplarda *f*-MWCNT/PZS_{1.5} yumakları görülmektedir [Şekil 5.15. (A)]. Şekil 5.15 (B)' de *f*-MWCNT/PZS_{1.5}' in 2 μm ' deki malzemenin yüzey görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüden yapılan hesaplamalardan, hazırlanan *f*-MWCNT/PZS_{1.5} nanokompozitlerinin çaplarının 30-60 nm arasında değiştiği görüldü. *f*-MWCNT/PZS_{1.5} yumaklarının MWCNT' lerin düzgün şekilde aynı yönde yönelmesiyle oluştuğu mikrograflardan görülmektedir. Şekil 5.15 (C) de kompozite ait EDX spektrumunda kompozitin yapısında bulunan C, N, O ve P elementlerine ait pikler gözlenmektedir.



Şekil 5.15. *f*-MWCNT/PZS_{1:5}' in (A) 10 μm (B) 2 μm' deki SEM görüntüleri (C) EDX analizi.

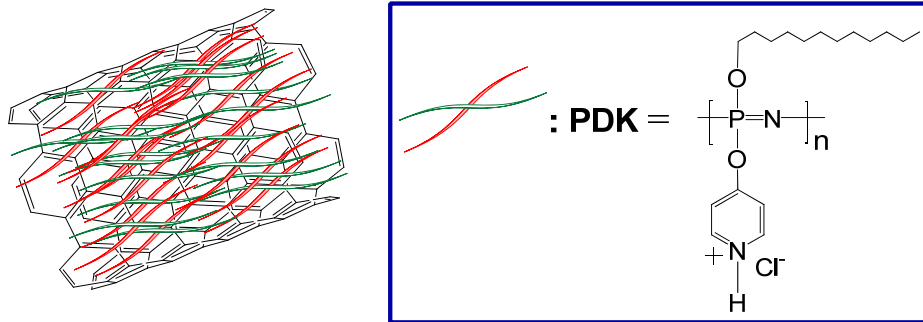
f-MWCNT/PZS_{1:5} e ait **HRTEM görüntüleri** incelendiğinde 100 nm' den alınan görüntüde *f*-MWCNT/PZS_{1:5} nanokompozitlerinin duvarlarının karışarak yumak oluşturduğu, *f*-MWCNT üzerinde polimerin kaplı olduğu ve MWCNT' lerin kapalı uçlu oldukları görülmektedir [Şekil 5.16. (A)]. Şekil 5.16.(B) de ise kompozitin 20 nm den alınmış HRTEM mikrografi görülmektedir. Bu görüntüden ortalama grafit tabaka sayısının 26 olduğu, *f*-MWCNT' lerin iç çaplarının yaklaşık 5.8 nm ve dış çaplarının yaklaşık 28.3 nm olduğu hesaplandı. **PZS**'nin *f*-MWCNT üzerinde düzgün şekilde kaplanmış olduğu mikrograftan görülmektedir. PZS' nin ortalama kaplanma kalınlığı bu mikrograftan 3.3-4.7 nm olarak belirlendi.



Şekil 5.16. *f*-MWCNT/PZS_{1.5}' in (A) 100 nm (B) 20 nm' deki HRTEM görüntüleri.

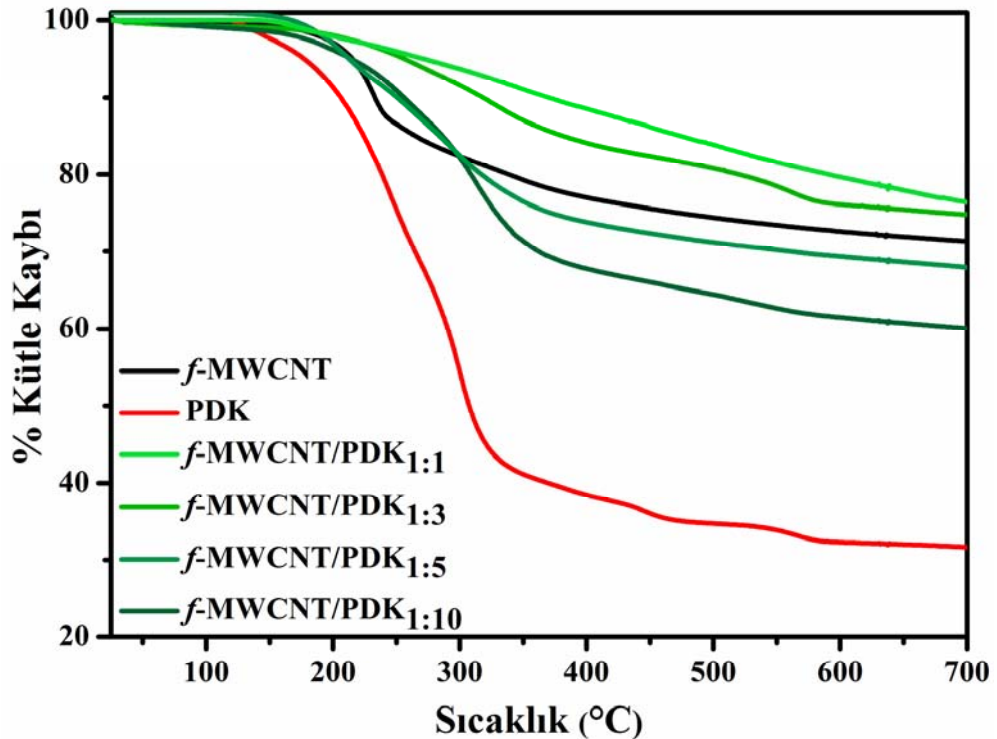
5.1.8. *f*-MWCNT/PDK Nanokompozitlerinin Yapı Analizi

f-MWCNT/PDK nanokompozitleri *f*-MWCNT ile PDK' nın aynı reaksiyon şartlarında 4 farklı miktardaki *f*-MWCNT-PDK karışımlarının [$R_{\text{bes}} = 1:1; 1:3; 1:5; 1:10$ (w:w)] etkileştirilmesi sonucunda hazırlandı (Şekil 5.17.). Hazırlanan nanokompozitlerin seçilmiş çözücülerdeki çözünürlükleri Tablo 5.6. da özetlendi.



Şekil 5.17. *f*-MWCNT/PDK kompozitlerinin şematik gösterimi.

f -MWCNT/PDK_{1:1}, f -MWCNT/PDK_{1:3}, f -MWCNT/PDK_{1:5}, f -MWCNT/PDK_{1:10} nanokompozitlerine ait TGA termogramları (N₂, 25-700 °C, 10°C/dk), hazırlandıkları bileşikler olan f -MWCNT ve PDK' nın TGA termogramları ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. f -MWCNT/PDK nanokompozitlerinin termal kararlılıkları f -MWCNT ve PDK arasındaki kovalent olmayan etkileşimler nedeniyle f -MWCNT'nin polimer ile sarılmasından dolayı hazırlandıkları malzemelerden (f -MWCNT, PDK) daha yüksektir. Tüm f -MWCNT/PDK sistemlerinde kompozit içerisindeki polimer miktarı arttıkça kompozitin kararlılığı azalmakta ve polimerin termal karakterine benzer özellik göstermektedir. f -MWCNT/PDK_{1:1} ve f -MWCNT/PDK_{1:3} 150-700 °C aralığında toplam kütlelerinin sırasıyla %24 ve %26 sını tek basamaklı bozunma ile kaybetmektedirler. f -MWCNT/PDK_{1:5} in 220 °C den başlayarak 340 °C ye kadar devam eden bozunmasında toplam kütlelerinin %24' ünü kaybetmektedir ve 700 °C de toplam kütlelerinin %68 i bozunmadan kalmaktadır. f -MWCNT/PDK_{1:10} ise 240-350 °C aralığında kütlelerinin %29 unu kaybetmektedir. Bileşiğin 700 °C de bozunmadan kalan miktarı %60' dır. (Termogram5.7.).



Termogram 5.7. f -MWCNT, PDK ve f -MWCNT/PDK kompozitlerinin karşılaştırmalı TGA termogramları.

***f*-MWCNT-PDK_{1:5}** nanokompozitinin belirlenen çözücülerdeki (Su, THF, DCM, Aseton Kloroform, DMF ve DMSO) çözünürlüklerine (2 mg/mL; 5 gün) ait görüntü Şekil 5.18’ de görülmektedir. Kompozitin 5 gün sonunda Su, THF, DMF ve DMSO da kararlı çözeltiler oluşturduğu, DCM ve kloroformda çözünürlüğünün daha düşük olduğu ve nanokompozitin aseton içerisinde çözünmediği belirlendi. *f*-MWCNT-poli(organofosfazen) sistemlerde çözünürlük polimerin çözünürlüğüne bağlı olarak değiştiği için hazırlanan *f*-MWCNT/PDK nanokompozitleri de suda, THF, DMF ve DMSO gibi polaritesi yüksek organik çözücülerde çözünmektedir. Nanokompozitin kloroform ve DCM gibi polar organik çözücülerde de çözünür olduğu görüldü.



Şekil 5.18. *f*-MWCNT/PDK_{1:5} nanokompozitinin belirlenen çözücülerdeki çözünürlüğü.

Sentezlenen ***f*-MWCNT/PDK** nanokompozitlerinin çözünürlükleri ve termal kararlılıkları göz önüne alınarak optimum *f*-MWCNT-PDK kütle oranı $R_{bes}=1:5$ (w:w) olarak belirlendi. Çünkü ***f*-MWCNT/PDK** kompozitlerinin termal kararlılıkları kompozitin hazırlanmasında kullanılan polimer oranının artması ile artmaktadır. ***f*-MWCNT/PDK_{1:1}** ve ***f*-MWCNT/PDK_{1:3}** nanokompozitlerinin termal kararlılıkları yüksek olmakla beraber seçilen çözücülerde kararlı çözeltiler oluşturmamaktadırlar. ***f*-MWCNT/PDK_{1:5}** ve ***f*-MWCNT-PDK_{1:10}** benzer çözünürlüğe sahip oldukları için termal kararlılığı daha yüksek olan ***f*-MWCNT/PDK_{1:5}** kompoziti en iyi ***f*-MWCNT-PDK** kütle oranına sahip kompozit olarak belirlendi, spektroskopik ve morfolojik tekniklerle karakterize edildi.

***f*-MWCNT/PDK_{1.5}** nanokompozitinin **proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu** ve **fosfor ile eşleşmiş ¹H NMR spektrumu** (D₂O, 298 °K) verileri Tablo 5.9. verilmiştir. Spektrumlara ait veriler incelendiğinde nanokompozitin yapısında bulunan polimere (PDK) ait piklerin, nanokompozitin ³¹P ve ¹H NMR spektrumlarında da beklenen manyetik alanda rezonansa geldiği görülmektedir. Bu pikler nanokompozit oluşumunun sonra yüksek manyetik alanda ve daha yayvan şekilde görülmektedir. Sonuçlar önerilen kompozit yapısıyla uyum içerisinde olup kompozit oluşumunu desteklemektedir.

Tablo 5.9. *f*-MWCNT/PDK_{1.5} nanokompozitine ait ³¹P NMR ve ¹H NMR verileri.

³¹ P NMR [†]			¹ H NMR [†]		
δ (ppm)			δ (ppm)		
<u>P</u> (OC ₁₂ H ₂₅) ₂	<u>P</u> (OC ₁₂ H ₂₅)(OC ₅ H ₄ N)	<u>P</u> (OC ₅ H ₄ N) ₂	Piridin <u>CH</u>	Alifatik <u>CH</u> ₂	Alifatik <u>CH</u> ₃
-2.10 (br.s, 1P)	-10.29 (br.s, 1P)	-11.76 (br.s, 1P)	7.89 (br.s, 2H)	3.55 (br.t, 2H)	0.74 (br.m, 3H)
			6.74 (br.s, 2H)	1.17 (br.m, 18H)	

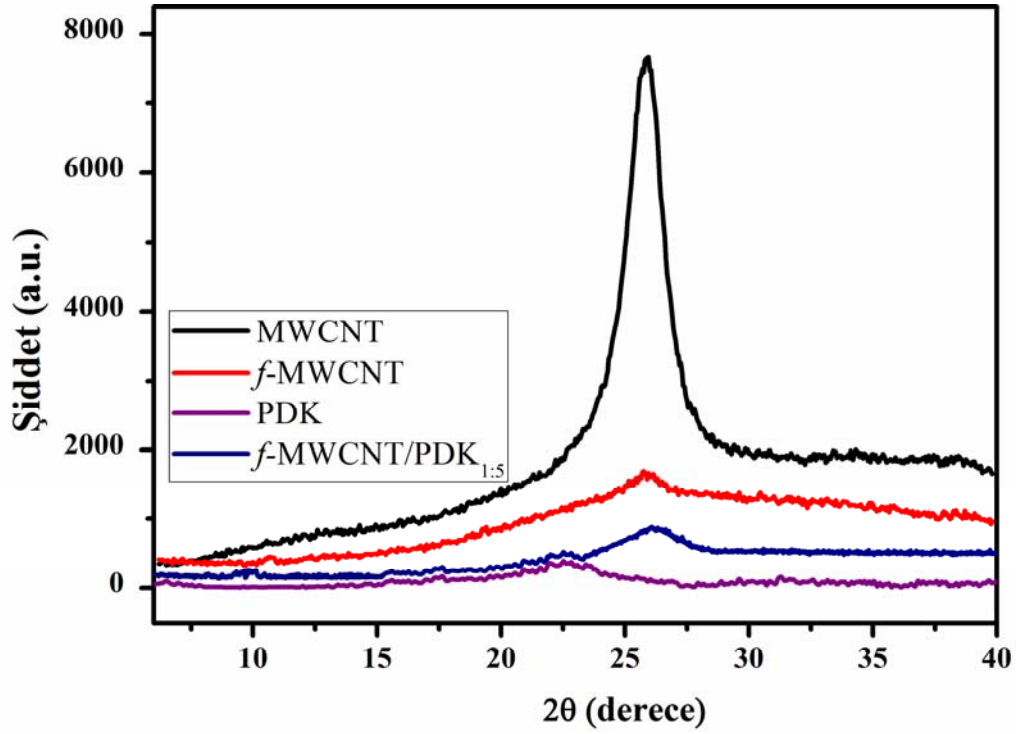
[†] D₂O, 298 °K

***f*-MWCNT/PDK_{1.5}** nanokompozitinin **Ge ATR FT-IR spektrumu** verileri Tablo 5.10. da verildi. Spektruma ait veriler incelendiğinde nanokompozitin yapısında bulunan polimere (PDK) ait piklerin, nanokompozitin Ge ATR FT-IR spektrumunda da görülmektedir. Sonuçlar önerilen kompozit yapısıyla uyum içerisinde olup kompozit oluşumunu desteklemektedir (Tablo 5.10.).

Tablo 5.10. *f*-MWCNT/PDK_{1:5} e ait Ge ATR FT-IR verileri.

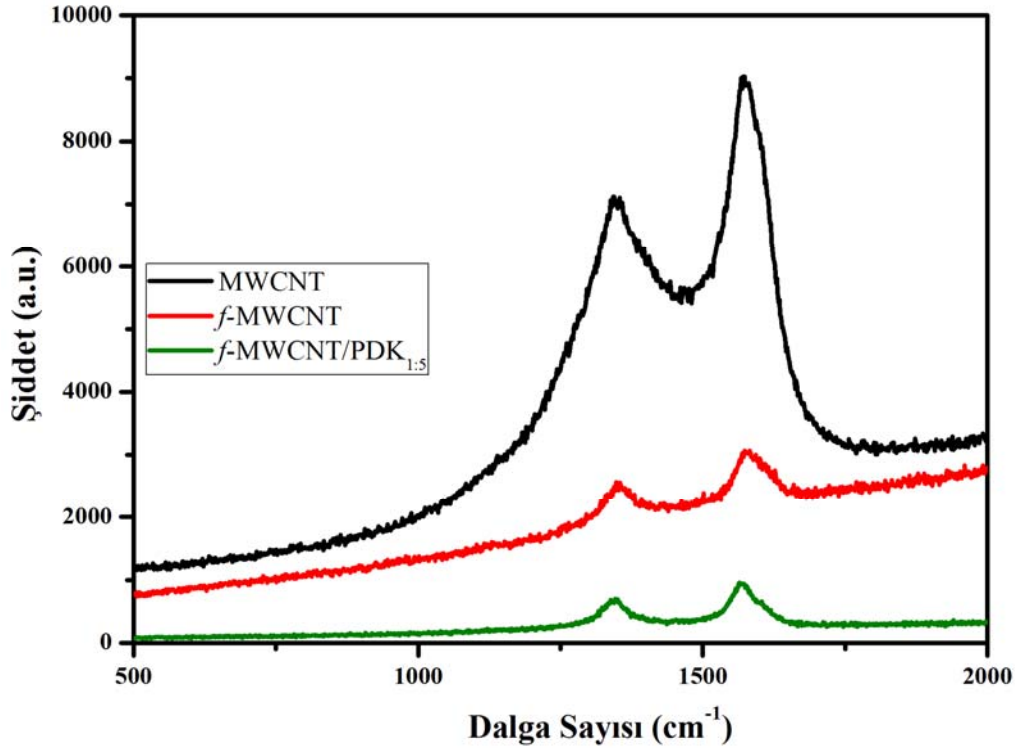
Titreşim Türü	Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Titreşim Türü	Dalga Boyu (cm ⁻¹)
N-H ve O-H (eğilme)	3231	P=N (gerilme)	1195
N ⁺ -H (eğilme)	2916	P-O-R (gerilme)	1000
Alifatik C-H (eğilme)	2847	P-O-Py (gerilme)	8/95
Ar C=C (gerilme)	1588	P-N-P (simetrik gerilme)	822
Ar C=C (gerilme)	1493		

f-MWCNT/PDK_{1:5}'ya ait XRD deseninde (4 dk./der.; 2 Θ = 5-40 °) 2 Θ = 22.5° de düşük şiddette PDK polimerine ait pik ve 2 Θ = 26.2° de MWCNT'lerin karakteristik XRD piki gözlenmektedir. *f*-MWCNT sentezi sırasında duvar yapısında gerçekleştirilen deformasyondan ve PDK ile gerçekleştirilen fonksiyonlandırma sırasında polimer ile *f*-MWCNT duvarlarının sarılmasından dolayı nanokompozitin kristalitesi düşüktür. Bu sebeple 2 Θ = 26° de gözlenen pikin şiddeti düşmekte ve yayvanlaşmaktadır. *f*-MWCNT/PDK_{1:5} nanokompozitine ait XRD desenindeki pikin şiddetinin azalması kompozit oluşumundan kaynaklanmaktadır (Spektrum 5.18.).



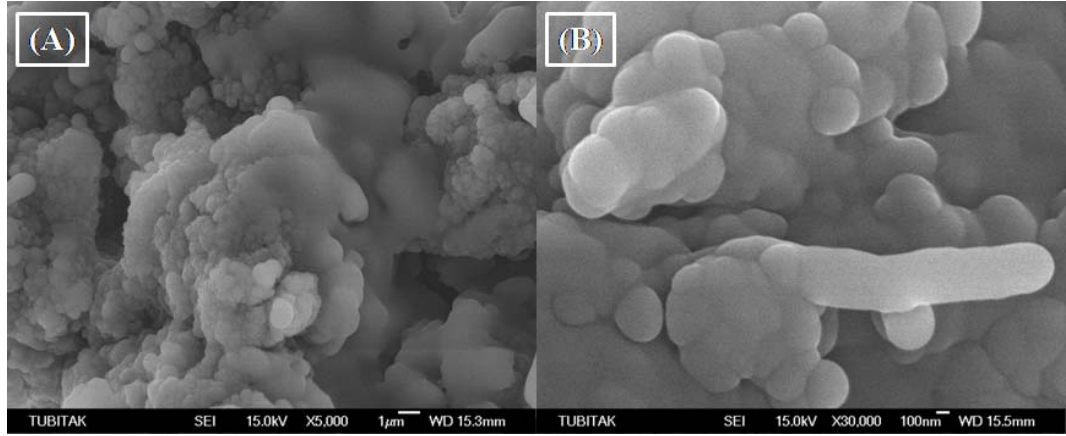
Spektrum 5.18. MWCNT, *f*-MWCNT, PDK ve *f*-MWCNT/PDK_{1:5}' e ait XRD karşılaştırmalı desenleri.

f-MWCNT/PDK_{1:5} nanokompozitine ait **Raman Spektrumu** (514 nm) incelendiğinde 1350 cm^{-1} ve 1577 cm^{-1} de iki pik gözlenmektedir. 1350 cm^{-1} de gözlenen MWCNT nin karakteristik D bandının şiddeti, fonksiyonlandırma işlemi sonrasında artmıştır. Bu durum grafit tabakalarında bulunan bozuk ve deforme olmuş yapılardan kaynaklanmaktadır. Fakat **PDK** ile gerçekleştirilen fonksiyonlandırma işlemi sonrasında bu pikin şiddetinin değişmediği gözlenmektedir. 1577 cm^{-1} de gözlenen pik ise karakteristik G bandına aittir ve grafit tabakalarının aktif E_{2g} titreşimlerinden kaynaklanır. Bileşiğe ait raman spektrumunda da D bandının şiddetinin *f*-MWCNT ile aynı olması polimer ile kaplanmadan sonra düzenli yapının bozulmadığı göstermektedir (Spektrum 5.19.).



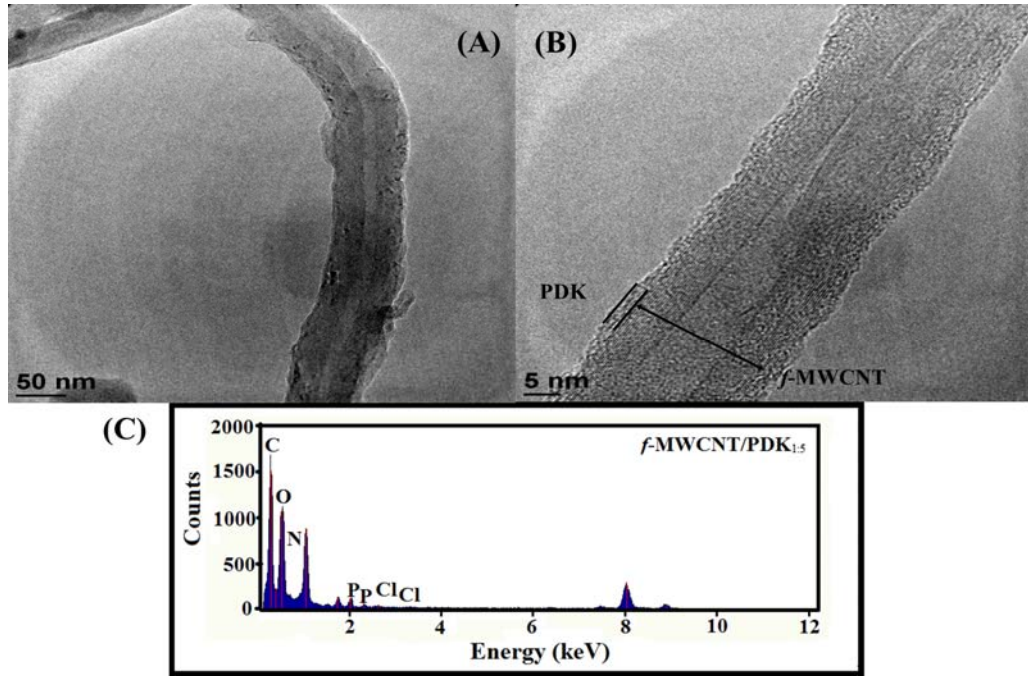
Spektrum 5.19. MWCNT, *f*-MWCNT, *f*-MWCNT/PDK_{1:5} bileşiklerine ait karşılaştırmalı raman spektrumları.

f-MWCNT/PDK_{1:5} nanokompozitine ait 1 μm ' deki SEM görüntüsü incelendiğinde değişen çaplarda *f*-MWCNT/PDK_{1:5} yumakları düzleme ortogonal yönelmiş olarak görülmektedir [Şekil 5.19. (A)]. Şekil 5.19 (B)' de *f*-MWCNT/PDK_{1:5}' nın 100 nm' deki yüzey görüntüsü verildi. Bu görüntüden hazırlanan *f*-MWCNT/PDK_{1:5} nanokompozitlerinin yumak oluşturarak bir araya geldiği ve bu yumakların çaplarının 3.3 μm olduğu hesaplandı. *f*-MWCNT/PDK_{1:5} kompozitlerinin aynı yönde yönelmesiyle yumakların oluştuğu ve kompozit yüzeyinin gözenekli yapıda olmadığı görülmektedir.



Şekil 5.19. *f*-MWCNT/PDK_{1.5}’ nın (A) 1 µm (B) 100 nm’ deki SEM görüntüleri.

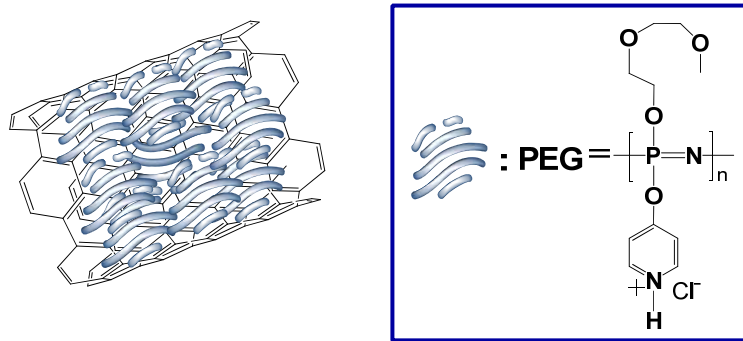
f-MWCNT/PDK_{1.5} e ait **HRTEM görüntüleri** incelendiğinde 50 nm’ den alınan görüntüde *f*-MWCNT/PDK_{1.5} nanokompozitlerinin duvarlarının **PDK** polimeri ile kaplanmış olduğu ve **MWCNT**’ nin içi boş tüp şeklindeki yapısı açık şekilde görülmektedir [Şekil 5.20. (A)]. Şekil 5.20.(B) de ise kompozitin 5 nm den alınmış HRTEM mikrografi görülmektedir. Bu görüntüden ortalama grafit tabaka sayısının 18-20 olduğu, *f*-MWCNT’ lerin iç çaplarının yaklaşık 8.2 nm ve dış çaplarının yaklaşık 19.3 nm olduğu hesaplandı. **PDK**’nın *f*-MWCNT üzerinde düzgün şekilde kaplanmış olduğu mikrografın incelenmesinden görülmektedir. **PDK**’ nın ortalama kaplanma kalınlığı bu mikrograftan 2.1-2.5 nm olarak belirlendi. Şekil 5.20. (C)’ de *f*-MWCNT/PDK_{1.5} nanokompozitine ait HRTEM sırasında alınmış EDX verileri görülmektedir. EDX analizinde kompozitin yapısında bulunması beklenen C, O, N, P ve Cl elementleri görülmektedir. Cu ise analizin yapıldığı ortamın yapısında Cu ‘ ın bulunmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.20. *f*-MWCNT/PDK_{1.5}' in (A) 50 nm (B) 5 nm' deki HRTEM görüntüleri (C) EDX analizi.

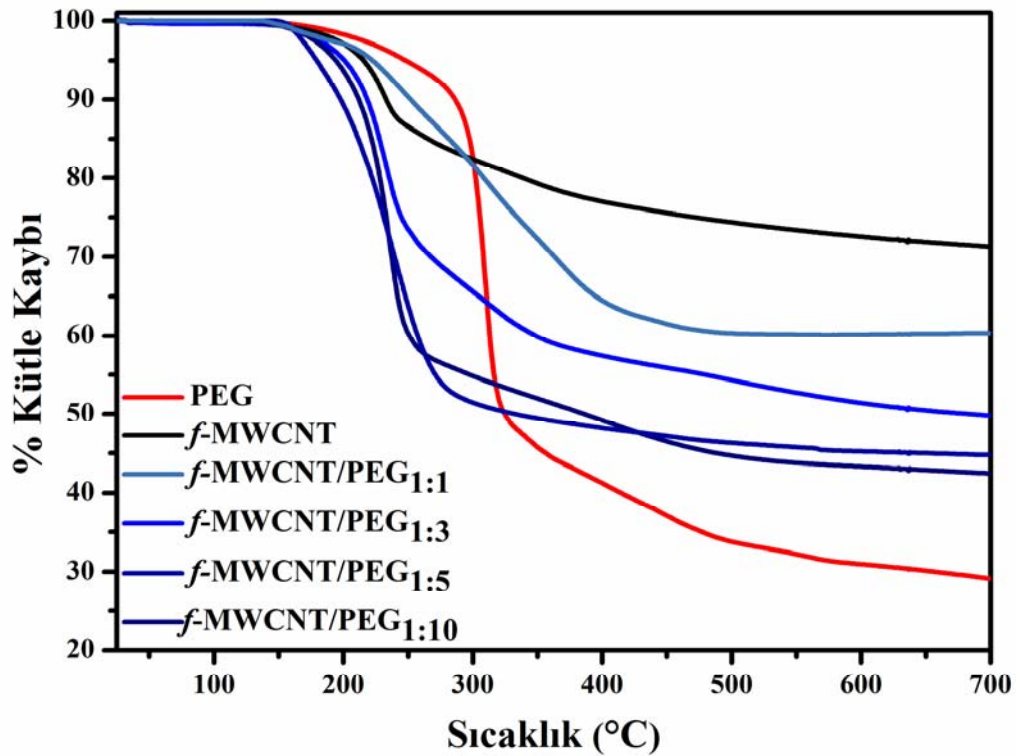
5.1.8. *f*-MWCNT/PEG NanokompozitlerininYapı Analizi

f-MWCNT/PEG nanokompozitleri *f*-MWCNT ile PEG' in aynı reaksiyon şartlarında 4 farklı miktardaki *f*-MWCNT-PEG karışımlarının [$R_{\text{bes}} = 1:1; 1:3; 1:5; 1:10$ (w:w)] etkileştirilmesiyle hazırlandı (Şekil 5.21.). Hazırlanan nanokompozitlerin seçilmiş çözücülerdeki çözünürlükleri Tablo 5.6. da özetlendi.



Şekil 5.21. *f*-MWCNT/PEG kompozitlerinin şematik gösterimi

f -MWCNT/PEG_{1:1}, f -MWCNT/PEG_{1:3}, f -MWCNT/PEG_{1:5}, f -MWCNT/PEG_{1:10} nanokompozitlerine ait TGA termogramları (N₂, 25-700 °C, 10°C/dk), Termogram 5.8. de hazırlandıkları bileşikler olan f -MWCNT ve PEG polimerinin TGA termogramları ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. f -MWCNT/PEG_{1:1}, 220-410 °C aralığındaki bozunmada toplam kütesinin %37' sini kaybetmektedir ve 700°C de bileşiğin %60' ı bozunmadan kalmaktadır. f -MWCNT/PEG_{1:3} nanokompozitinin 200-365 °C' aralığında gerçekleşen tek basamaklı bozunmada toplam kütesinin %41' ini kaybetmektedir. f -MWCNT/PEG_{1:5} ve f -MWCNT/PEG_{1:10} nanokompozitleri ise sırasıyla 190-280 °C ve 200-250 °C aralıklarında tek basamakta bozunmaktadır. Bileşiklerin 700°C deki bozunmadan kalan miktarları sırasıyla %44 ve %42' dir. f -MWCNT/PEG nanokompozitlerinin termal kararlılıkları sentezlendikleri bileşikler olan f -MWCNT ve PEG' in termal kararlılıklarının aralığında yer almakta ve kompozit içerisindeki polimer miktarının artmasıyla nanokompozitin termal kararlılığı azalmaktadır (Termogram 5.8.).



Termogram 5.8. f -MWCNT, PEG ve f -MWCNT/PEG kompozitlerinin karşılaştırmalı TGA termogramları.

***f*-MWCNT-PEG_{1:5}** nanokompozitinin belirlenen çözücülerdeki (Su, THF, DCM, Aseton Kloroform, DMF ve DMSO) çözünürlüklerine (2 mg/mL; 5 gün) ait görüntü Şekil 5.22’ de verildi. Kompozitin 5 gün sonunda Su, THF, DCM, DMF ve DMSO da kararlı çözeltiler oluşturduğu, aseton ve kloroformdaki çözünürlüğünün daha düşük olduğu görüldü. *f*-MWCNT-poli(organofosfazen) sistemlerde çözünürlük polimerin çözünürlüğüne bağlı olarak değiştiği için; hazırlanan *f*-MWCNT/PEG nanokompozitleri PEG polimerinin yan gruplarından dolayı suda ve denenilen organik çözücülerde kararlı çözeltiler oluşturmaktadır.



Şekil 5.22. *f*-MWCNT/PEG_{1:5} nanokompozitinin belirlenen çözücülerdeki çözünürlükleri.

Sentezlenen ***f*-MWCNT/PEG** nanokompozitlerinin çözünürlükleri ve termal kararlılıkları göz önüne alınarak optimum *f*-MWCNT-PEG oranı $R_{bes}=1:5$ (w:w) olarak belirlendi. Çünkü ***f*-MWCNT/PEG** kompozitlerinin termal kararlılıkları kompozitin sentezinde kullanılan polimer oranının artması ile azalmaktadır. ***f*-MWCNT/PEG_{1:1}** ve ***f*-MWCNT/PEG_{1:3}** nanokompozitlerinin termal kararlılıkları diğer oranlarda hazırlanan nanokompozitlerle karşılaştırıldığında yüksek olmakla beraber seçilen çözücülerde ***f*-MWCNT/PEG_{1:5}** ve ***f*-MWCNT-PEG_{1:10}** kompozitleri kadar kararlı çözeltiler oluşturamamaktadırlar. ***f*-MWCNT/PEG_{1:5}** ve ***f*-MWCNT-PEG_{1:10}** kompozitlerinin çözünürlükleri aynı olmakla beraber optimum kompozit oranının belirlenmesinde termal kararlılığının daha yüksek olmasından dolayı ***f*-MWCNT/PEG_{1:5}** kompoziti en iyi *f*-MWCNT-PEG oranına sahip kompozit olarak belirlendi, yapısı spektroskopik ve morfolojik tekniklerle karakterize edildi.

f-MWCNT/PEG_{1:5} nanokompozitinin proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu ve fosfor ile eşleşmiş ¹H NMR spektrumu (CDCl₃, 298 °K) verileri Tablo 5.11. de verilmiştir. Spektrumlara ait veriler incelendiğinde nanokompozitin yapısında bulunan polimere (PEG) ait piklerin, nanokompozitin ³¹P ve ¹H NMR spektrumlarında da beklenen manyetik alanda rezonansa geldiği görülmektedir. Bu pikler nanokompozit oluşumundan sonra yüksek manyetik alanda ve daha yayvan şekilde görülmektedir. Bu durum kompozitin beklenen bileşimde oluşumuyla uygunluk göstermektedir.

Tablo 5. 11. *f*-MWCNT/PEG_{1:5} bileşiğine ait ³¹PNMR ve ¹H NMR verileri.

³¹ P NMR [†] δ (ppm)	¹ H NMR [†] δ (ppm)		
<u>P</u> (OC ₅ H ₄ N)(O(C ₂ H ₄ O) ₂ CH ₃)	Piridin <u>CH</u>	Alifatik <u>CH</u> ₂	Alifatik <u>CH</u> ₃
-12.49 (br.m)	8.41 (br.s, 2H)	4.04 (br.t, 2H)	3.35 (br.s, 3H)
	7.23 (br.s, 2H)	3.74 (br.t, 2H)	
		3.61 (br.t, 2H)	
		3.50 (br.t, 2H)	

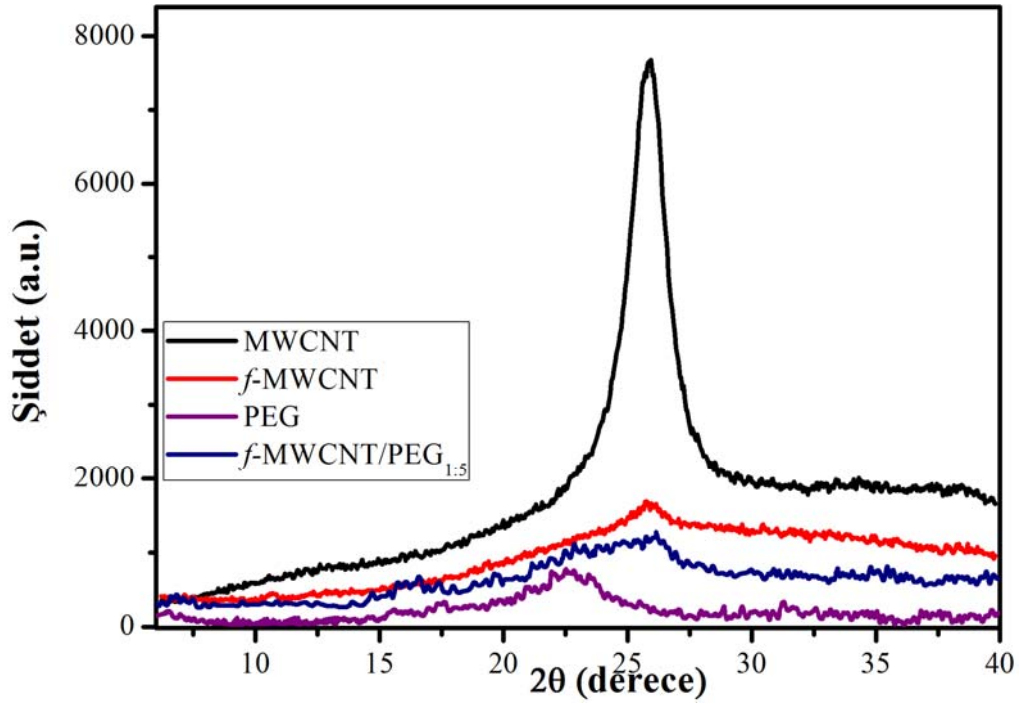
[†] CDCl₃, 298 °K

f-MWCNT/PEG_{1:5} nanokompozitinin **Ge ATR FT-IR spektrumu** verileri Tablo 5.12. de verildi. Spektruma ait veriler incelendiğinde nanokompozitin yapısında bulunan polimere (PEG) ait piklerin, nanokompozitin Ge ATR FT-IR spektrumunda da mevcut olduğu görüldüğü. Sonuçlar önerilen yapı ile uyumlu olup kompozit oluşumunu desteklemektedir (Tablo 5.12.).

Tablo 5. 12. *f*-MWCNT/PEG_{1:5} bileşiminine ait Ge-ATR FT-IR verileri.

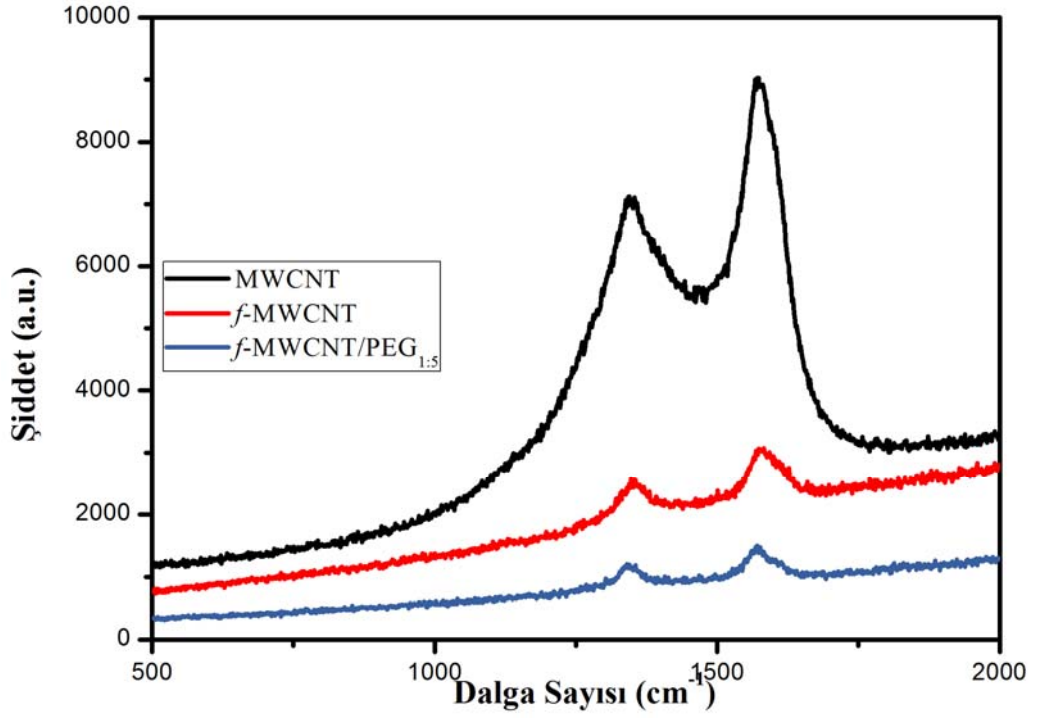
Titreşim Türü	Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Titreşim Türü	Dalga Boyu (cm ⁻¹)
N-H ve O-H (eğilme)	3256	Ar C=C (gerilme)	1498
N ⁺ -H (eğilme)	2921	P=N (gerilme)	1194
Ar C-H (eğilme)	3052	C-O-C (simetrik gerilme)	1052
Alifatik C-H (eğilme)	2852	P-O-Py (gerilme)	895
Ar C=C (gerilme)	1582	P-N-P (simetrik gerilme)	822

f-MWCNT/PEG_{1:5}'e ait **XRD deseninde** (4 dk./der.; 2 Θ = 5-40 °) 2 Θ =16.4 ve 22.5° de düşük şiddette **PEG** polimerine ait pik ve 2 Θ = 26.2° de MWCNT' lerin karakteristik XRD piki gözlenmektedir. *f*-MWCNT sentezi sırasında duvar yapısında gerçekleştirilen deformasyondan ve **PEG** ile gerçekleştirilen fonksiyonlandırma sırasında polimer ile *f*-MWCNT duvarlarının sarılmasından dolayı nanokompozitin kristalin yapısını azalmakta ve pik şiddetleri buna bağlı olarak düşüş göstermektedir. Bileşiğe ait XRD desenindeki pikin kompozit oluşumundan sonra şiddetinin azalması önerilen kompozit yapısını desteklemektedir (Spektrum 5.20.).



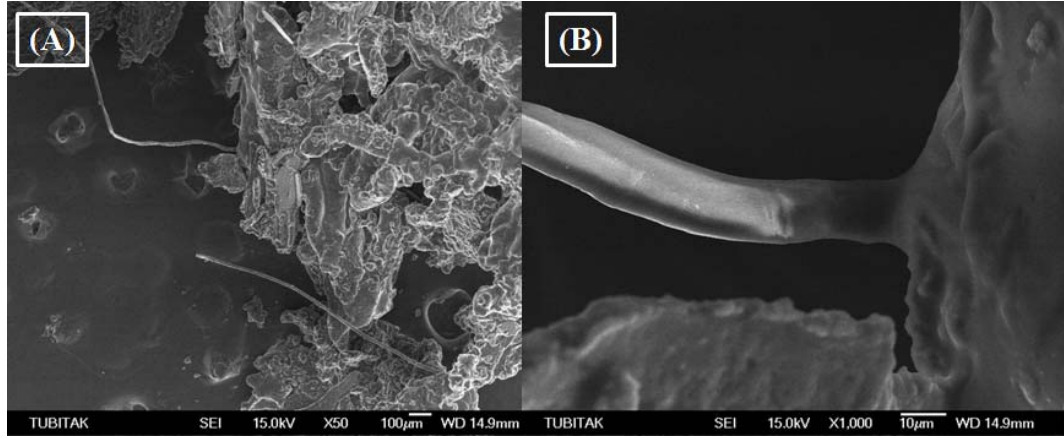
Spektrum 5.20. MWCNT, *f*-MWCNT, PEG ve *f*-MWCNT/PEG_{1:5}' e ait karşılaştırmalı XRD desenleri.

f-MWCNT/PEG_{1:5} nanokompozitine ait **Raman Spektrumu** (514 nm) incelendiğinde 1350 cm⁻¹ ve 1577 cm⁻¹ de iki pik gözlenmektedir. 1350 cm⁻¹ de gözlenen MWCNT nin karakteristik D bandının şiddeti, fonksiyonlandırma işlemi sonrasında artmıştır. Bu durum grafit tabakalarında bulunan bozuk ve deforme olmuş yapılardan kaynaklanmaktadır. Fakat **PEG** ile gerçekleştirilen fonksiyonlandırma işlemi sonrasında bu pikin şiddetinin değişmediği gözlenmektedir. 1577 cm⁻¹ de gözlenen pik ise karakteristik G bandına aittir ve grafit tabakalarının aktif E_{2g} titreşimlerinden kaynaklanır. *f*-MWCNT/PEG_{1:5} kompozitine ait raman spektrumunda da D bandının şiddetinin *f*-MWCNT' ye ait D bandının şiddetinden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu artış *f*-MWCNT' nin **PEG** polimeri ile fonksiyonlandırılmasından sonra bileşiğin düzenli yapısının bozulmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuç önerilen kompozit bileşimiyle uyum içerisinde olup kompozit oluşumunu desteklemektedir (Spektrum 5.21.).



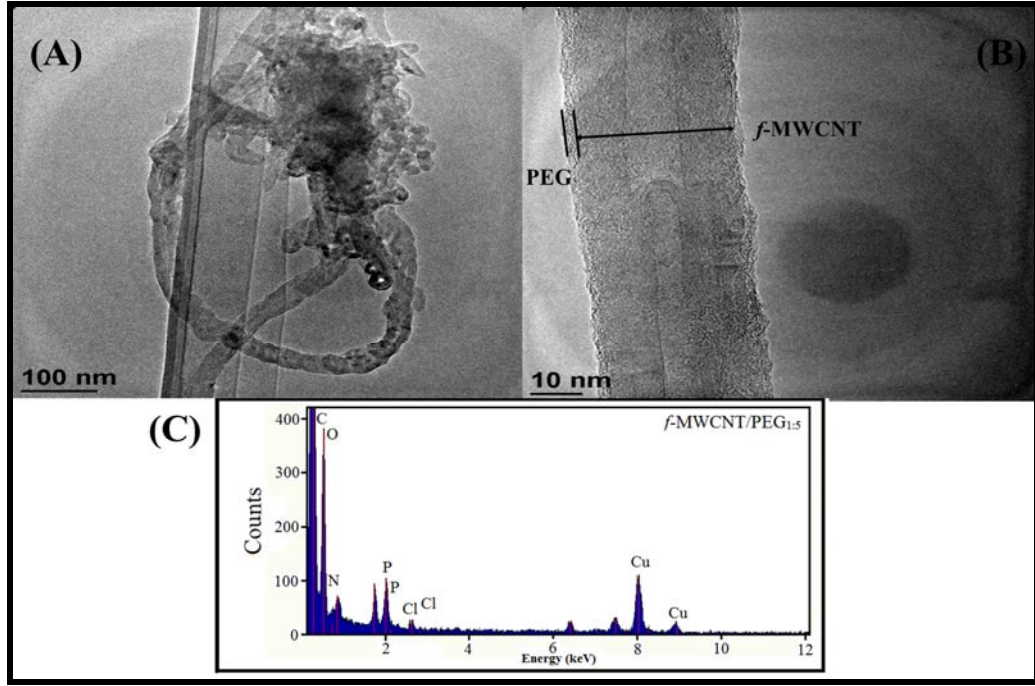
Spektrum 5.21. MWCNT, *f*-MWCNT, *f*-MWCNT/PEG_{1:5} bileşiklerine ait karşılaştırmalı raman spektrumları.

f-MWCNT/PEG_{1:5} nanokompozitine ait 100 μm ' deki SEM görüntüsü incelendiğinde değişen çaplarda ve uzunluklarda *f*-MWCNT/PEG_{1:5} yumakları görülmektedir [Şekil 5.23. (A)]. Şekil 5.23 (B)' de *f*-MWCNT/PEG_{1:5}' nin 10 μm ' deki yüzey görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüden hazırlanan *f*-MWCNT/PEG_{1:5} nanokompozitlerinin *f*-MWCNT nin düzgün şekilde PEG polimeri ile kaplı 7.5 μm çapında tüp şeklindeki yapısı görülmektedir. *f*-MWCNT/PDK_{1:5} kompozitlerinin yüzeyinin gözenekli yapıda olmadığı görüldü.



Şekil 5.23. *f*-MWCNT/PEG_{1.5}’ in (A) 100 μm (B) 10 μm’ deki SEM görüntüleri.

f-MWCNT/PEG_{1.5} e ait **HRTEM mikrografları** incelendiğinde 100 nm’ den alınan görüntüde *f*-MWCNT/PEG_{1.5} nanokompozitlerinin duvarlarının **PEG** polimeri ile kaplanmış olduğu ve tüp şeklindeki kompozitlerin kendi etraflarında ve Cu grid etrafına sarılarak yumak oluşturduğu görülmektedir [Şekil 5.24. (A)]. Şekil 5.24.(B) de ise kompozitin 10 nm’ den alınmış HRTEM mikrografi görülmektedir. Bu görüntüden ortalama grafit tabaka sayısının 25-30 olduğu, *f*-MWCNT’ lerin iç çaplarının yaklaşık 10 nm ve dış çaplarının yaklaşık 28.8 nm olduğu hesaplandı. **PEG’** in *f*-MWCNT üzerinde düzgün şekilde kaplanmış olduğu mikrografın incelenmesinden anlaşılmaktadır. **PEG’** in ortalama kaplanma kalınlığı bu mikrograftan 2.5-3.8 nm olarak hesaplandı. Şekil 5.24. (C)’ de *f*-MWCNT/PEG_{1.5} nanokompozitine ait HRTEM sırasında alınmış EDX verileri görülmektedir. EDX analizinde kompozitin yapısında bulunması beklenen C, O, N, P ve Cl elementleri görülmektedir. Cu ise analizin yapıldığı ortamın yapısında Cu ‘ ın bulunmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.24. *f*-MWCNT/PEG_{1.5}' in (A) 100 nm (B) 10 nm' deki HRTEM görüntüleri (C) EDX analizi.

5.2. Kompozitlerin Termal, Çözünürlük ve Yüzey Özelliklerin Değerlendirilmesi

Karbon nanotüpler önemli kimyasal-fiziksel özelliklere sahiptirler ve ileri teknoloji malzemesi olarak kullanılabilmeleri açısından umut vaat eden bileşiklerdirler. Fakat uygulama alanında kullanımlarını engelleyen en büyük problem çözünür olmamalarıdır. Bu olağanüstü moleküllerin çözünür hale getirilebilmeleri için fonksiyonlandırılması ve özelliklerinin modifiye edilmesi gerekmektedir. Karbon nanotüplerin çözünürlüklerinin artırılması konusunda birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Özellikle ilgili çalışmalarda öne çıkan yöntem nanotüplerin yüzeyinin polimerler ile kovalent veya nonkovalent etkileşimleri temel alan fonksiyonlandırılmasıdır. Çünkü makromoleküller nanotüpleri çözünürlüklerinin modifiye edilmesinde küçük moleküllere göre daha etkilidir. Ek olarak fonksiyonel polimerlerin kullanımı çok ilginç özelliklere sahip polimer-nanotüp kompozitlerin sentezini mümkün kılmıştır. CNT/polimer nanokompozitlerin çözünebilir olmalarının yanı sıra diğer malzemelere göre daha serttirler ve gerilme dirençleri daha yüksektir.

Fakat CNT lerin organik makromoleküllerle gerçekleştirilen fonksiyonlandırmalarda CNT-polimer kompozitlerin termal kararlılığı istenilen düzeyde tutulamamaktadır. Çünkü organik makromoleküllerin termal kararlılıkları CNT lerin kararlılığına göre çok daha düşüktür. Böylece oluşan kompozit malzemenin de kararlılığı düşmektedir.

Bu tez çalışmasında CNT/polimer nanokompozitlerin elde edilmesinde organik makromoleküllere göre termal olarak daha kararlı ve anorganik makromoleküllerin çok büyük bir sınıfını oluşturan poli(organofosfazen)ler kullanıldı. Poli(organofosfazen)lerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yan gruplarının basit sentez yöntemleriyle istenildiği gibi ayarlanabilmesi, elde edilecek kompozitin de termal, çözünürlük ve/veya morfolojik özelliklerinin de kolaylıkla belirlenmesi sağlanabilmektedir.

Tez çalışması kapsamında *f*-MWCNT ile iyonik etkileşim yapabilecek yan gruba sahip aşağıdaki poli(organofosfazen) türevleri tasarlandı:

- a) %100 kuaterner piridinoksi;
- b) %50kuaterner piridinoksi, %50 fenoksi (aromatikalkol);
- c) %50 kuaterner piridinoksi, %50 1-dodekanoksi (uzun alifatik zincirli alkol);
- d) %50 kuaterner piridinoksi, %50 2-(2-metoksietoksi)etanoksi (glolik eter zincirli alkol)

Böylece poli(organofosfazen) üzerindeki yan grupların, elde edilen poli(organofosfazen)' in ve hazırlanan kompozitlerin termal kararlılığına, çözünürlüğüne ve yüzey özelliklerine olan etkisi karşılaştırıldı. *f*-MWCNT ler poli(organofosfazen)lerle iyonik etkileşim kullanılarak fonksiyonlandırıldı. Çünkü iyonik fonksiyonladırma verim diğer etkileşimlerde elde edilen verime göre daha yüksektir. Ayrıca iyonik etkileşimin varlığının özellikle CNT lerin sulu ortamdaki çözünürlüğünü önemli derecede arttırmaktadır ve asit baz reaksiyonları ($-\text{COO}^-$ $^+\text{NHPyr}$) çözünürlüğün sağlanmasında en etkili yoldur.

Tez çalışması kapsamında sentezlenen, *s*-MWCNT, *f*-MWCNT, poli(organofosfazen) türevleri (Polimer 2-5) ve polimer 2-5' in protonlanmış türevlerine ait (PPY, PZS, PDK, PEG) TGA verileri Tablo 5.13' te verildi.

Hazırlanan tüm kompozitlerde kompozit içerisindeki polimer miktarı arttıkça kompozitin 700 °C de bozunmadan kalan miktarının azaldığı görülmektedir. PPY polimeriyle hazırlanan kompozitlerde 700 °C de kalan miktar *f*-MWCNT' nin bu sıcaklıkta bozunmadan kalan miktarından daha yüksektir. Çünkü PPY' nin yapısındaki kuaterner piridinoksi gruplarıyla, *f*-MWCNT üzerindeki karboksilik asit grupları arasındaki iyonik etkileşimi sonucunda karboksilik asit gruplarının kararlılığı artmakta, hazırlanan kompozitin termal kararlılığı da *f*-MWCNT den daha yüksek olmaktadır. %50 fenoksi yan gruba sahip PZS polimeri ile hazırlanan kompozitlerde termal kararlılık *f*-MWCNT den düşük PZS polimerinin kararlılığından yüksektir. Uzun alifatik ve glikol eter yan grupları barındıran PDK ve PEG polimerleriyle hazırlanan kompozitlerde kompozit bileşimindeki polimer miktarı arttıkça kompozitin kararlılığı azalmaktadır. Burada beklenenin aksine uzun alifatik zincirli PDK polimeriyle hazırlanan $R_{bes}=1:1$ ve $1:3$ (w:w) oranlarındaki kompozitlerin termal kararlılığının *f*-MWCNT den yüksek olduğu görülmektedir. Çünkü *f*-MWCNT üzerindeki -COOH ve diğer oksijenli fonksiyonel gruplar, PDK üzerindeki alifatik CH₂ gruplarıyla etkileşime girebilirken PEG üzerindeki glikol eter gruplarını itmekte ve kompozitin dış tarafına doğru yönelmelerine sebep olmaktadır. Böylece glikol eter gruplarının termal kararlılıkları düşmektedir.

Tablo 5.13.Sentezlenen bileşiklerinin TGA verileri.

Bileşik	% Bozunmadan Kalan Miktar[‡]	Bileşik	% Bozunmadan Kalan Miktar[‡]
s-MWCNT	99.2	f-MWCNT	71
Polimer 2	59	Polimer 4	34
PPY	58	PDK	31
f-MWCNT/PPY _{1:1}	94	f-MWCNT/PDK _{1:1}	76
f-MWCNT/PPY _{1:3}	91	f-MWCNT/PDK _{1:3}	74
f-MWCNT/PPY_{1:5}	84	f-MWCNT/PDK_{1:5}	68
f-MWCNT/PPY _{1:10}	77	f-MWCNT/PDK _{1:10}	60
Polimer 3	33	Polimer 5	32
PZS	32	PEG	29
f-MWCNT/PZS _{1:1}	53	f-MWCNT/PEG _{1:1}	60
f-MWCNT/PZS _{1:3}	54	f-MWCNT/PEG _{1:3}	49
f-MWCNT/PZS_{1:5}	38	f-MWCNT/PEG_{1:5}	44
f-MWCNT/PZS _{1:10}	39	f-MWCNT/PEG _{1:10}	42

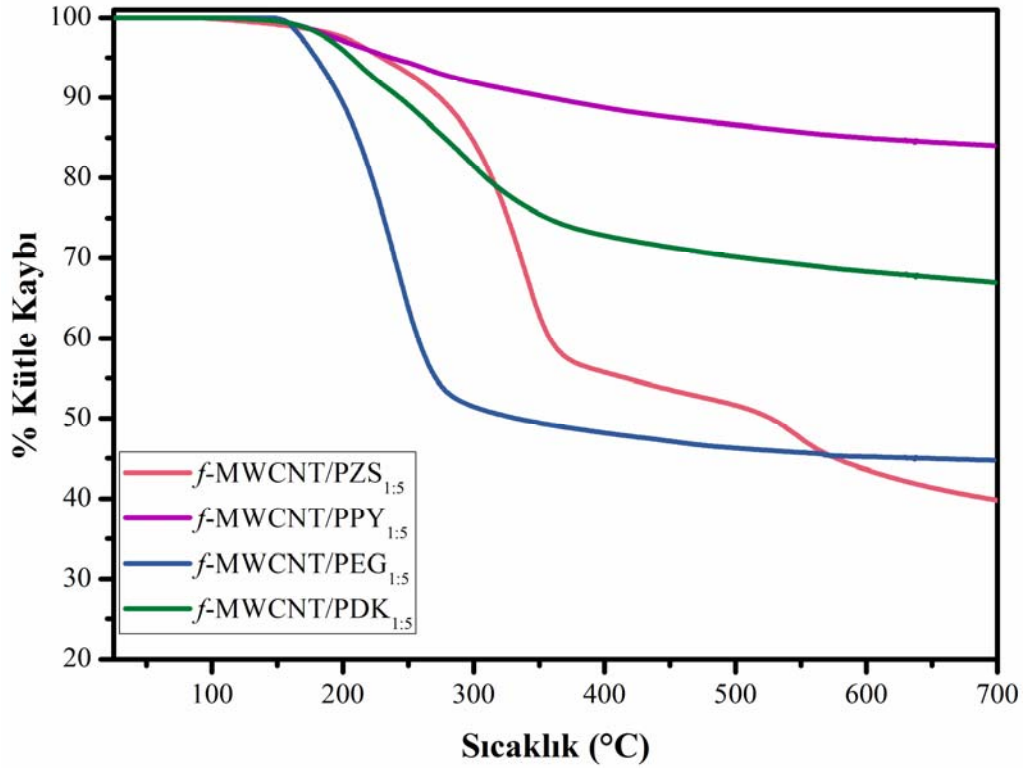
[‡]700 °C de N₂ atmosferinde bozunmadan kalan miktar

CNT/ poli(organofosfazen) sistemlerinde çözünürlük fosfazen polimerinin çözünürlüğüne (yan grupların türüne ve bileşimine) ve CNT ve poli(organofosfazen) arasındaki etkileşimin türüne bağlıdır. Tez kapsamında hazırlanan tüm nanokompozitlerde kompozit içerisindeki polimer miktarı arttıkça kompozitin çözünürlüğünün arttığı görülmektedir. Ayrıca polimer ve f-MWCNT ler arasındaki iyonik etkileşimden dolayı hazırlanan kompozitler suda çözünmektedir. Kompozitlerin diğer organik çözücülerdeki çözünürlüğü ise poli(organofosfazen) üzerindeki yan grupların değişimine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin f-MWCNT/PPY nanokompozitlerinde kompozitteki iki bileşen arasındaki iyonik etkileşimin fazlalığı ve kompozit yüzeyinde bulunan iyonik gruplardan dolayı tüm f-MWCNT/PPY kompozitleri suda çözünmektedir. Kompozitteki polimer miktarının artmasıyla [R_{bes}= 1:5 ve 1:10 (w:w)] kompozitler DMSO ve DMF gibi polaritesi yüksek olan organik çözücülerde de kararlı çözeltiler oluşturmaktadır. f-MWCNT-

PZS ve *f*-MWCNT/PDK kompozitler beklendiği gibi suda ve aseton dışındaki tüm belirlenen organik çözücülerde çözünmektedir. $R_{bes}= 1:1$ ve $1:3$ (w:w) oranlarında hazırlanan *f*-MWCNT/PZS ve *f*-MWCNT/PDK kompozitlerinin denenen çözücülerdeki çözeltileri kararlı olmadığı halde, $R_{bes}= 1:5$ ve $1:10$ (w:w), oranlarındaki çözelti ise kararlıdır. *f*-MWCNT-PEG nanokompozitleri ise belirlenen tüm çözücülerde kararlı çözelti oluşturmaktadır. Glikol eter gruplarının varlığı hem suda hem de organik çözücülerde kararlı çözeltilerin oluşumunu mümkün kılmaktadır.

Tez çalışmasında hazırlanan bütün kompozitlerde polimer miktarının artmasıyla kompozitlerin termal kararlılığı azalmaktadır. Hazırlanan tüm kompozitlerle gerçekleştirilen çözünürlük testlerinde ise kararlı çözeltilerin $R_{bes}=1:5$ oranında hazırlanan kompozitlerde görülmesi ve bu oranın üzerinde polimer kullanılarak hazırlanan kompozitlerde termal kararlılığın daha düşük olmasından dolayı *f*-MWCNT/PPY_{1:5}, *f*-MWCNT/PZS_{1:5}, *f*-MWCNT/PDK_{1:5}, *f*-MWCNT/PEG_{1:5} nanokompozitleri optimum bileşimdeki kompozitler olarak belirlenmiştir.

f-MWCNT/PPY_{1:5}, *f*-MWCNT/PZS_{1:5}, *f*-MWCNT/PDK_{1:5}, *f*-MWCNT/PEG_{1:5} kompozitlerinin TGA termogramları Termogram 5.9. da karşılaştırmalı olarak görülmektedir. Nanokompozitlere ait TGA termogramlarından %10 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık temel alındığında $T_{g10}(^{\circ}C)$ *f*-MWCNT/PPY_{1:5} > *f*-MWCNT/PZS_{1:5} > *f*-MWCNT/PDK_{1:5} > *f*-MWCNT/PEG_{1:5} sırasında azalmaktadır. Poli(organo)fosfazen) üzerinde uzun alifatik etilen zincirlerinin ve glikol eter gruplarının bulunması termal kararlılığa etki etmektedir. Bu grupların termal kararlılığı düşük olduğundan kompozitin bozunmaya başladığı sıcaklık düşmektedir. Nanokompozitlerin 700 °C deki bozunmadan kalan miktarları ise *f*-MWCNT/PPY_{1:5} > *f*-MWCNT/PDK_{1:5} > *f*-MWCNT/PZS_{1:5} > *f*-MWCNT/PEG_{1:5} sırasıyla azalmaktadır.



Termogram 5.9. *f*-MWCNT/PPY_{1:5}, *f*-MWCNT/PZS_{1:5}, *f*-MWCNT/PDK_{1:5}, *f*-MWCNT/PEG_{1:5} nanokompozitlerinin karşılaştırmalı TGA termogramı.

Tez çalışması kapsamında sentezlenen *s*-MWCNT, *f*-MWCNT, *f*-MWCNT/PPY_{1:5}, *f*-MWCNT/PZS_{1:5}, *f*-MWCNT/PDK_{1:5}, *f*-MWCNT/PEG_{1:5} bileşiklerinin yüzey özellikleri SEM ve HRTEM analizleriyle belirlenmiştir. Mikrograflarda katalizör artıklarının ve amorf karbon gruplarının görülmemesi sentezlenen MWCNT lerin başarılı şekilde saflaştırıldığını ve fonksiyonlandırıldığını göstermektedir. Hazırlanan nanokompozitlerin yüzey özellikleri de polimer üzerindeki yan grubun değişimiyle farklılaşmaktadır. Yan gruplarında halkalı aromatik grup bağlı *f*-MWCNT/PPY_{1:5} ve *f*-MWCNT/PZS_{1:5} nanokompozitlerine ait SEM mikrograflarında yumak oluşumu ve yüzeyde gözenekli yapı görülürken uzun zincirli yan gruplara sahip *f*-MWCNT/PDK_{1:5} ve *f*-MWCNT/PEG_{1:5} kompozitlerinde yüzey gözenekli değildir ve bu sistemlerde oluşan kompozit yumaklarının çapları mikrometre seviyesine ulaşmaktadır.

CNT/polimer kompozitler; yeni tür elektronik malzemelerin geliştirilmesinde, yakıt hücrelerinde, güneş pillerinde, ilaç ve savunma sanayisinde ve uzaya gönderilen araçların yapımında kullanımları için araştırılmaktadırlar. CNT/polimer kompozitlerin sahip olduğu özellikler onların bu alanlarda kullanımı için umut verici olmasına rağmen, endüstriyel alanda kullanımlarına henüz başlanamamıştır. CNT/polimer kompozitlerin özelliklerine CNT nin kiralitesi, saflığı, üzerindeki yapısal bozuklukların yoğunluğu, boy-en oranı, polimer matriks içerisindeki dağılımı ve polimer matriksin özellikleri gibi birçok faktör etki etmektedir. Ayrıca CNT/polimer arasındaki etkileşimlerin türü de oluşan kompozit malzemenin özelliklerinde etkin olmaktadır. Bu tez çalışmasında poli(organofosfazen)ler üzerindeki yan grupların ve nanokompozit hazırlanmasında kullanılan poli(organofosfazen) miktarının sistematik şekilde değiştirilerek hazırlanan *f*-MWCNT/poli(organofosfazen) nanokompozitlerin özelliklerinin bu faktörlere göre değişimi incelendi. Nanokompozitlerin hazırlanmasında iyonik etkileşim kullanılarak başarılı bir şekilde kompozitler hazırlanabildi. CNT/poli(organofosfazen) nanokompozitlerle ilgili ileride gerçekleştirilmesi mümkün olan çalışmalarda CNT-poli(organofosfazen) arasında diğer etkileşimlerin kullanılmasıyla da bu kompozit malzemeler hazırlanabilir ve kompozitin özelliklerine etkisi incelenebilir. Çalışmamızda hazırlanan *f*-MWCNT/poli(organofosfazen) nanokompozitler gösterdikleri termal kararlılık, çözünürlük ve yüzey özellikleri bakımından birçok uygulama alanında kullanıma aday bileşiklerdirler. Hazırlanan bu öncü malzemelerin yakıt hücrelerinde katalizör destek maddesi, güneş pillerinde de kullanılan silikona alternatif malzeme olma potansiyeli vardır. Bu nedenle kullanma potansiyeli olan sözkonusu özellikler ile ilgili çalışmaların yapılmasına ihtiyaç vardır.

KAYNAKLAR

- [1] Feynman, R. P. Annual Meeting of American Physical Society, Cal. Tech, Pasadena, **1959**.
- [2] Iijima, S. *Nature* 354(6348), 56, **1991**.
- [3] Ajayan, P.M.; Tour, J.M. *Nature* 447, 1066, **2007**.
- [4] Liebig, J. *Ann. Chem.* 11, 139, **1834**.
- [5] Rose, H. *Ann. Chem.* 11, 131, **1834**.
- [6] Gerhardt, C. *Ann. Chim. Phys.* 18(3), 188, **1846**.
- [7] Laurent, A. *Comptes Rend. Acad. Sci.* 31, 356, **1850**.
- [8] Gladstone, J. H.; Holmes, J. D. *J. Chem. Soc.* 17, 225. **1864**.
- [9] Wichelhaus, H. *Chem. Ber.* 163, **1870**.
- [10] Stokes, H. N. *Amer. Chem. J.* 17, 275. **1895**.
- [11] Stokes, H. N. *Amer. Chem. J.* 18, 629, **1896**.
- [12] Stokes, H. N. *Chem. Ber.* 28, 437, **1895**.
- [13] Stokes, H. N. *Amer. Chem. J.* 19, 782, **1897**.
- [14] Meyer, K. H.; Lotmar, W.; Pankow, G. W. *Helv. Chim. Acta*, 19, 930, **1936**.
- [15] Allcock, H. R.; Kugel, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4216, **1965**.
- [16] Allcock, H. R.; Kugel, R. L.; Valan, K. J. *Inorg. Chem.* 5, 1709, **1966**.
- [17] Allcock, H. R.; Kugel, R. L. *Inorg. Chem.* 5, 1716, **1966**.
- [18] Allcock H. R.; Mack, D. R. *J. Chem. Soc. D*, 11, 685, **1970**.
- [19] Manners, I.; Riding, G. H.; Dodge, J. A.; Allcock, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* 111, 3067, **1989**.
- [20] Allcock, H. R.; Turner, M. L. *Macromolecules* 26, 310, **1993**.
- [21] Allcock, H. R. *Phosphorus, Sulfur and Silicon* 179, 661, **2004**.
- [22] Allcock, H. R.; Chu, C. T. W. *Macromolecules*, 12, 551, **1979**.
- [23] Allcock, H. R.; Patterson, D. B. *Inorg. Chem.*, 16, 197, **1977**.
- [24] Evans, T. L.; Allcock, H. R. *J. Macromol. Sci. Chem.*, A16 1, 409, **1981**.
- [25] Allcock, H. R., *Polymer*, 21, 673, **1980**.
- [26] Allcock, H. R.; Moore, G. Y. *Macromolecules* 8, 377, **1975**.
- [27] Allcock, H. R.; Best, R. J. *Can. J. Chem.* 42, 447, **1964**.
- [28] Allcock, H. R.; Gardner, J. E.; Smeltz, K. M. *Macromolecules* 8, 36, **1975**.

- [29] Sennett, M. S.; Hagnauer, G. L.; Singler, R. E. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 49, 297, **1983**.
- [30] De Jaeger, R.; Helioui, M.; Puskaric, E. U.S. Patent 4, 377, 558, (to Inst.Mondial duPhosphate) **1983**.
- [31] Helioui, M.; De Jaeger, R.; Puskaric, E.; Heubel, J. *Makromol. Chem.* 183, 1137, **1982**.
- [32] De Jaeger, R; Potin, Ph. *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 76, 483, **1993**.
- [33] Allen, G.; Lewis, C. J.; Todd, S. M., *Polymer*, 11, 31, **1970**.
- [34] Kireev, V. V.; Lomonosov, A. V.; Skorovarov, D. I.; Filippov, E. A., U.S.S.R. Patent SU 385980, **1973**.
- [35] Kinoshita, T.; Ogata, Y.; Nishiuchi, K.; Masuda, S., Japanese Patent 80/25475, (to Otsuka Chem. Co. Ltd.), **1980**.
- [36] Hornbaker, E. D.; Li, H. M., *U.S. Patents* 94344, 1979. 935629, **1980**. 167748, 1981. *European Patent Appl.* (to Ethyl Corp.), **1980**.
- [37] De Jaeger, R.; Helioui, M.; Puskaric, E., *U.S. Patent* 4,377,558, (to Inst. Mondial du Phosphate), **1983**.
- [38] Helioui, M.; De Jaeger, R.; Puskaric, E.; Heubel, J. *Makromol. Chem.* 183, 1137, **1982**.
- [39] De Jaeger, R; Potin, Ph. *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, 76, 483, **1993**.
- [40] De Jaeger, R. *Phosphazenes: A Worldwide Insight*, Gleria, M.; De Jaeger, R. ed., NOVA Science Publishers, Hauppauge, NY, Ch 2, **2003**
- [41] Honeyman, C. H.; Manners, I.; Morrissey, C. T.; Allcock, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 7035, **1995**.
- [42] Allcock, H. R.; Crane, C. A.; Morrissey, C. T.; Nelson, J. M.; Reeves, S. D.; Honeyman, C. H.; Manners, I. *Macromolecules*, 29, 7740, **1996**.
- [43] Allcock, H. R.; Nelson, J. M.; Reeves, S. D.; Honeyman, C. H.; Manners, I., *Macromolecules*, 30, 50, **1997**.
- [44] Allcock, H. R.; Reeves, S. D.; de Denu, C. R.; Crane, C. K., *Macromolecules* 34, 748, **2001**.
- [45] Allcock, H. R.; Reeves, S. D.; Nelson, J. M.; Crane, C. A.; Manners, I., *Macromolecules* 30, 2213, **1997**.

- [46] Chang, Y.; Lee, S. C.; Kim, K. T.; Kim, C.; Reeves, S. D.; Allcock, H. R. *Macromolecules* 34, 269, **2001**.
- [47] Flindt, E. P.; Rose, H. Z. *Anorg. Allg. Chem.* 428, 2004, **1977**.
- [48] Flindt, E. P.; Rose, H.; Marsmann, H. C. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 430, 155, **1977**.
- [49] Montague, R. A.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 6721, **1990**.
- [50] Matyjaszewski, K.; Moore, M. M.; White, M. L. *Macromolecules* 26, 6741, **1993**.
- [51] Matyjaszewski, K.; Lindenberg, M. S.; Moore, M. M.; White, M. L. *J. Polym. Sci. (A)* 32, 465, **1994**.
- [52] Wisian-Neilson, P.; Neilson, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* 102, 2848, **1980**.
- [53] Neilson, R. H.; Wisian-Neilson, P. *J. Macromol. Sci. Chem.* A16, 1, 425, **1981**.
- [54] Neilson, R. H.; Hani, R.; Wisian-Neilson, P.; Meister, J. J.; Roy, A. K.; Hagnauer, G. *Macromolecules* 20, 910, **1987**.
- [55] Neilson, R. H.; Wisian-Neilson, P., *Chem. Rev.* 88, 541, **1988**.
- [56] Tesi, G.; Douglas, C. M.; Haber, C. P., *U.S. Patent* **1963**, 3, 087, 937; *Proc. Chem. Soc. (London)*, 219, 62, **1960**.
- [57] Franz, U.; Nuyken, O.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 26, 3723, **1993**.
- [58] Montoneri, E.; Gleria, M.; Ricca, G.; Pappalardo, G. C. *Makromol. Chem.* 190, 191, **1989**.
- [59] Allcock, H. R.; Fitzpatrick, R. J.; Salvati, L., *Chem. Mater.*, 3, 1120, **1991**.
- [60] Allcock, H. R.; Hymer, W. C.; Austin, P. E. *Macromolecules* 16, 1401, **1983**.
- [61] Allcock, H. R.; Fuller, T. J.; Evans, T. L. *Macromolecules* 13, 1325, **1980**.
- [62] Allcock, H. R.; Coggio, W. D.; Archibald, R. S.; Brennan, D. J. *Macromolecules* 22, 3571, **1989**.
- [63] Allcock, H. R.; Lavin, K. D.; Tollefson, N. M.; Evans, T. L. *Organometallics* 2, 267, **1983**.
- [64] Allcock, H. R., *Chemistry and Applications of Polyphosphazenes*, Hoboken, N.J. Wiley-Interscience, **2003**.
- [65] Nelson, J. M.; Primrose, A. P.; Hartle, T. J.; Allcock, H. R.; Manners I. *Macromolecules* 31, 947, **1998**.
- [66] Prange, R.; Allcock, H. R. *Macromolecules* 32, 6390, **1999**.
- [67] Prange, R.; Reeves, S. D.; Allcock, H. R. *Macromolecules*, 33, 5763, **2000**.

- [68] Allcock, H. R.; Prange, R. *Macromolecules* 34, 6858, **2001**.
- [69] Allcock, H. R.; de Denu, C. R.; Prange, R.; Laredo, W. R. *Macromolecules* 34, 2757, **2001**.
- [70] Gleria, M.; Bolognesi, A.; Porzio, W.; Catellani, M.; Destri, S.; Audisio, G. *Macromolecules* 20, 469, **1987**.
- [71] Godfrey, L. E. A.; Schappel, J. W. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* 9, 426, **1970**.
- [72] Allcock, H. R.; Kellam, E. C.; Hofmann, M. A. *Macromolecules* 34, 5140, **2001**.
- [73] Allcock, H. R.; Kellam, E. C. *Macromolecules* 35, 40, **2001**.
- [74] Welker, M. F.; Manners, I.; Parvez, M.; Allcock, H. R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 13, 871, **1989**.
- [75] Allcock, H. R.; Welker, M. F.; Parvez, M. *Chem. Mater.* 4, 296, **1992**.
- [76] Sperling, L. H. *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials* Plenum Press, New York, **1981**.
- [77] Allcock, H. R.; Visscher, K. B. *Chem. Mater.* 4, 1182, **1992**.
- [78] Landry, C. J. T.; Ferrar, W. T.; Teegarden, D. M.; Coltraine, B. K. *Polymer Prepr.* 33, **1992**; *Eur. Pat Appl.* **1992**.
- [79] Antipov, E. M.; Borisenkova, E. K.; Kulichikhin, V. G.; Plate, N. A. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 38, 275, **1990**; *Vysokomol. Soedin (A)* 32, 1505, **1990**.
- [80] Gleria, M.; Minto, F.; Braglia, R.; Garbassi, F.; Giannotta, G.; Meda, L.; Po, R. J. *Inorg. Organomet. Polym.* 10, 23, **2000**.
- [81] Visscher, K. B.; Manners, I.; Allcock, H. R. *Macromolecules* 23, 4885, **1990**.
- [82] Allcock, H. R.; Visscher, K. B.; Manners, I. *Chem. Mater.* 4, 1188, **1992**.
- [83] Allcock, H. R.; Visscher, K. B.; Kim, Y. B. *Macromolecules*, 29, 2721, **1996**.
- [84] Coltraine, B. K.; Ferrar, W. T.; Landry, C. T.; Molaire, T. R.; Zumbulyadis, N. *Chem. Mater.* 4, 358, **1992**.
- [85] Allcock, H. R.; Lampe, F. W.; Mark, J. E. *Contemporary Polymer Chemistry*, 3rd. ed., Pearson-Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, **2003**.
- [86] Allcock, H. R.; Allen, R. W.; Meister, J. J. *Macromolecules* 9, 950, **1976**.
- [87] Allen, R. W.; Allcock, H. R. *Macromolecules* 9, 956, **1976**.
- [88] Allcock, H. R.; Arcus, R. A.; Stroh, E. G. *Macromolecules* 13, 919, **1980**.
- [89] Allcock, H. R.; Arcus, R. A. *Macromolecules* 12, 1130, **1979**.

- [90] Singler, R. E.; Schneider, N. S.; Hagnauer, G. L. *Polym. Eng. Sci.* 15, 321, **1975**.
- [91] Allcock, H. R.; Connolly, M. S.; John, T. S.; Al-Shali, S. *Macromolecules* 21, 323, **1987**.
- [92] Allcock, H.R.; Allen, R.W.; O'Brien, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 3984, **1977**.
- [93] Yıldırım, T.; Bilgin, K.; Çiftçi, G.Y.; Eçik E.T.; Şenkuytu E.; Uludağ Y.; Tomak L.; Kılıç A. *European Journal of Medicinal Chemistry* 52, 213, **2012**.
- [94] Blonsky, P. M.; Shriver, D. F.; Austin, P. E.; Allcock, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* 106, 6854, **1984**.
- [95] Tang, H.; Pintauro, P. N. *J. Appl. Polym. Sci.* 79, 49, **2000**.
- [96] Allcock, H.R.; Wood, R.M. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.* 44, 2358, **2006**.
- [97] Hacivelioglu, F.; Özden, Ö.; Ünügür, Çelik S.; Yeşilot, S.; Kılıç, A.; Bozkurt, A. *J. Mater. Chem.* 21, 1020, **2011**.
- [98] Smalley, R. E. *Formation and properties of C60 and the fullerenes*, National Institute of Standards and Technology, Dec. 6–7, **1990**.
- [99] Dresselhaus, M. S. Fullerene workshop, University of Pennsylvania, **1991**.
- [100] Iijima, S.; Ichihashi, T. *Nature* 363, 603, **1993**.
- [101] Bethune, D. S.; Klang, C. H.; de Vries, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers. R. *Nature* 363, 605, **1993**.
- [102] Bacon, R. *Journal of Applied Physics* 31, 283, **1960**.
- [103] Wang, X.; Li, Q.; Xie, J.; Jin, Z.; Wang, J.; Li, Y.; Jiang, K.; Fan, S. *Nano Lett.* 9, 3137, **2009**.
- [104] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R. *Carbon* 33, 883, **1995**.
- [105] Meyyappan, M. *Carbon Nanotubes Science and Applications* CRC Press Washington, D. C. **2005**.
- [106] Hernadi, K.; Fonseca, A.; Nagy, J. B.; Bernaerts, D.; Riga, J.; Lucas, A. *Synthetic Metals* 77, 31, **1996**.
- [107] Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M. *Nature* 358, 220, **1992**.
- [108] O'Connell, M. J. *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*, CRC, Taylor & Francis Group, Chapter 2, **2006**.
- [109] Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H. J.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, Y.H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Scuseria, G. E.; Tomanek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, R. E., *Science* 273, 483, **1996**.

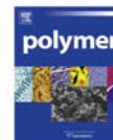
- [110] Öncel, Ç.; Yürüm, Y. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructure*, 14, 17, **2006**.
- [111] Guo, T.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. *Chemical Physics Letters* 243, 49, **1995**.
- [112] Li, W. Z.; Xie, S. S.; Qian, L. X.; Chang, B. H.; Zou, B. S.; Zhou, W. Y.; Zhao, R. A.; Wang, G. *Science* 274, 1701, **1996**.
- [113] Joseyacaman, M.; Mikiyoshida, M.; Rendon, L.; Santiesteban, J. G. *Applied Physics Letters* 62, 657, **1993**.
- [114] Fonseca, A.; Hernadi, K.; Nagy, J. B.; Bernaerts, D.; Lucas, A. A. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 107, 159, **1996**.
- [115] Andrews, R.; Jacques, D.; Qian, D.; Rantell, T. *Accounts of Chemical Research* 35, 1008, **2002**.
- [116] Qin, L. C.; Zhou, D.; Krauss, A. R.; Gruen, D. M. *Applied Physics Letters* 72, 3437, **1998**.
- [117] Kong, J.; Soh, H. T.; Cassell, A. M.; Quate, C. F.; Dai, H. J. *Nature* 395, 878, **1998**.
- [118] Baddour, C. E.; Brines, C. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 3, 1542, **2005**.
- [119] Pan, Z. W.; Xie, S. S.; Chang, B. H.; Wang, C. Y.; Lu, L.; Liu, W.; Zhou, M. Y. Li, W. Z. *Nature* 394, 631, **1998**.
- [120] Hernadi, K.; Fonseca, A.; Nagy, J. B.; Bernaerts, D.; Fudala, A.; Lucas, A. A. *Zeolites* 17, 416, **1996**.
- [121] Popov, V. N. *Materials Science and Engineering Reports*. 43, 61, **2004**.
- [122] Hou, P-X.; Liu, C.; Cheng, H-M. *Carbon*, 46, 2003, **2008**.
- [123] Tohji, K.; Takahashi, H.; Shinoda, Y.; Shimizu, N.; Jeyadevan, B.; Matsuoka, I.; Saito, Y.; Kasuya, A.; Ito, S.; Nishina, Y. *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 1974, **1997**.
- [124] Huang, S. M.; Dai, L. M. *Journal of Physical Chemistry B* 106, 3543, **2002**.
- [125] Chiang, I. W.; Brinson, B. E.; Smalley, R. E.; Margrave, J. L.; Hauge, R. H. *Journal of Physical Chemistry B* 105, 1157, **2001**.
- [126] Bandow, S.; Rao, A. M.; Williams, K. A.; Thess, A.; Smalley, R. E.; Eklund, P. C. *Journal of Physical Chemistry B* 101, 8839, **1997**.

- [127] Niyogi, S.; Hu, H.; Hamon, M. A.; Bhowmik, P.; Zhao, B.; Rozenzhak, S. M.; Chen, J.; Itkis, M. E.; Meier, M. S.; Haddon, R. C. *Journal of the American Chemical Society* 123, 733, **2001**.
- [128] Murphy, R.; Coleman, J. N.; Cadek, M.; McCarthy, B.; Bent, M.; Drury, A.; Barklie, R. C.; Blau, W. J. *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 3087, **2002**.
- [129] Hirsch, A. *Angewandte Chemie-Int. Ed.* 41, 1853, **2002**.
- [130] Banerjee, S.; Hemraj-Benny, T.; Wong, S. S. *Advanced Materials* 17, 17, **2005**.
- [131] Ajayan, P. M.; Iijima, S. *Nature* 361, 333, **1993**.
- [132] Dujardin, E.; Ebbesen, T. W.; Hiura, H.; Tanigaki, K. *Science* 265, 1850, **1994**.
- [133] Tsang, S. C.; Chen, Y. K.; Harris, P. J. F.; Green, M. L. H. *Nature* 372, 159, **1994**.
- [134] Chu, A.; Cook, J.; Heesom, R. J. R.; Hutchison, J. L.; Green, M. L. H.; Sloan, J. *Chemistry of Materials* 8, 2751, **1996**.
- [135] Ugarte, D.; Chatelain, A.; de Heer, W. A. *Science* 274, 1897, **1996**.
- [136] Gogotsi, Y. ed. *Carbon Nanomaterials* Taylor and Francis Group, New York, **2006**.
- [137] Hirsch, A. *Angewandte Chemie-Int. Ed.* 41, 1853, **2002**.
- [138] Azamian, B. R.; Coleman, K. S.; Davis, J. J.; Hanson, N.; Green, M. L. H.; *Chemical Communications* 4, 366, **2002**.
- [139] Hamon, M. A.; Chen, J.; Hu, H.; Chen, Y. S.; Itkis, M. E.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Haddon, R. C. *Advanced Materials* 11, 834, **1999**.
- [140] Kuznetsova, A.; Popova, I.; Yates, J. T.; Bronikowski, M. J.; Huffman, C. B.; Liu, J.; Smalley, R. E.; Hwu, H. H.; Chen, J. G. G. *Journal of the American Chemical Society* 123, 10699, **2001**.
- [141] Klumpp, C.; Kostarelos, K.; Prato, M.; Bianco, A. *Biochimica Et Biophysica Acta-Biomembranes* 1758, 404, **2006**.
- [142] Hamon, M. A.; Hui, H.; Bhowmik, P.; Itkis, H. M. E.; Haddon, R. C. *Applied Physics A- Materials Science & Processing* 74, 333, **2002**.
- [143] Ramanathan, T.; Fisher, F. T.; Ruoff, R. S.; Brinson, L. C. *Chemistry of Materials* 17, 1290, **2005**.
- [144] Hamwi, A.; Alvergnat, H.; Bonnamy, S.; Beguin, F. *Carbon* 35, 723, **1997**.
- [145] Balasubramanian, K.; Burghard, M. *Small* 1, 180, **2005**.

- [146] Chen, J.; Hamon, M.A.; Hu, H.; Chen, Y. S.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Haddon, R. C. *Science* 282, 95, **1998**.
- [147] Klumpp, C.; Kostarelos, K.; Prato, M.; Bianco, A. *Biochimica Et Biophysica Acta-Biomembranes* 1758, 404, **2006**.
- [148] Dyke, C. A.; Tour, J. M. *Journal of the American Chemical Society* 125, 1156, **2003**.
- [149] Bingel, C. *Chemische Berichte-Recueil* 126, 1957, **1993**.
- [150] Deheer, W. A.; Chatelain, A.; Ugarte, D. *Science* 270, 1179, **1995**.
- [151] Bockrath, M.; Cobden, D. H.; McEuen, P. L.; Chopra, N. G.; Zettl, A.; Thess, A.; Smalley, R. E. *Science* 275, 1922, **1997**.
- [152] Tans, S. J.; Verschueren, A. R. M.; Dekker, C. *Nature* 393, 49, **1998**.
- [153] Kim, P.; Lieber, C. M. *Science* 286, 2148, **1999**.
- [154] Dai, H. J.; Hafner, J. H.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. *Nature* 384, 147, **1996**.
- [155] Wong, S. S.; Joselevich, E.; Woolley, A. T.; Cheung, C. L.; Lieber, C. M. *Nature* 394, 52, **1998**.
- [156] Baughman, R. H.; Cui, C. X.; Zakhidov, A. A.; Iqbal, Z.; Barisci, J. N.; Spinks, G. M.; Wallace, G. G.; Mazzoldi, A.; De Rossi, D.; Rinzler, A. G.; Jaschinski, O.; Roth, S.; Kertesz, M. *Science* 284, 1340, **1999**.
- [157] Dillon, A. C.; Jones, K. M.; Bekkedahl, T. A.; Kiang, C. H.; Bethune, D. S.; Heben, M. J. *Nature* 386, 377, **1997**.
- [158] Rueckes, T.; Kim, K.; Joselevich, E.; Tseng, G. Y.; Cheung, C. L.; Lieber, C. M. *Science* 289, 94, **2000**.
- [159] Choi, W. B.; Chung, D. S.; Kang, J. H.; Kim, H. Y.; Jin, Y. W.; Han, I. T.; Lee, Y. H.; Jung, J. E.; Lee, N. S.; Park, G. S.; Kim, J. M. *Applied Physics Letters* 75, 3129, **1999**.
- [160] Cooper, E. B.; Manalis, S. R.; Fang, H.; Dai, H.; Matsumoto, K.; Minne, S. C.; Hunt, T.; Quate, C. F. *Applied Physics Letters* 75, 3566, **1999**.
- [161] Kong, J.; Franklin, N. R.; Zhou, C. W.; Chapline, M. G.; Peng, S.; Cho, K. J.; Dai, H. J. *Science* 287, 622, **2000**.
- [162] Treacy, M. M. J.; Ebbesen, T. W.; Gibson, J. M. *Nature* 381, 678, **1996**.
- [163] Wong, E. W.; Sheehan, P. E.; Lieber, C. M. *Science* 277, 1971, **1997**.
- [164] Falvo, M. R.; Clary, G. J.; Taylor, R. M.; Chi, V.; Brooks, F. P.; Washburn, S.; Superfine, R. *Nature* 389, 582, **1997**.

- [165] Shaffer, M. S. P.; Windle, A. H. *Advanced Materials* 11, 937, **1999**.
- [166] Zhang, X. F.; Liu, T.; Sreekumar, T. V.; Kumar, S.; Moore, V. C.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E. *Nano Letters* 3, 1285, **2003**.
- [167] Cooper, C. A.; Ravich, D.; Lips, D.; Mayer, J.; Wagner, H. D. *Composites Science and Technology* 62, 1105, **2002**.
- [168] Benoit, J. M.; Corraze, B.; Chauvet, O. *Physical Review B* 65, 4, **2002**.
- [169] Bhattacharyya, A. R.; Sreekumar, T. V.; Liu, T.; Kumar, S.; Ericson, L. M.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E. *Polymer* 44, 2373, **2003**.
- [170] Dalton, A. B.; Collins, S.; Munoz, E.; Razal, J. M.; Ebron, V. H.; Ferraris, J. P.; Coleman, J. N.; Kim, B. G.; Baughman, R. H. *Nature* 423, 703, **2003**.
- [171] Sreekumar, T. V.; Liu, T.; Min, B. G.; Guo, H.; Kumar, S.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E. *Advanced Materials* 16, 58, **2004**.
- [172] Roukes, M. *Physics World* 14, 25, **2001**.
- [173] Cho, A. *Science* 299, 36, **2003**.
- [174] Schwab, K. C.; Roukes, M. L. *Physics Today* 58, 36, **2005**.
- [175] Rossi, M. P.; Ye, H.; Gogotsi, Y.; Babu, S.; Ndungu, P.; Bradley, J. C. *Nano Letters* 4, 989, **2004**.
- [176] Freedman, J. R.; Mattia, D.; Korneva, G.; Gogotsi, Y.; Friedman, G.; Fontecchio, A. K. *Applied Physics Letters* 90, 103108, **2007**.
- [177] Kim, B. M.; Sinha, S.; Bau, H. H. *Nano Letters* 4, 2203, **2004**.
- [178] Bal, S.; Samal, S. S. *Bull. Mater. Sci.* 30, 379, **2007**.
- [179] Ajayan, P.M.; Stephan, O.; Colliex, C.; Trauth, D. *Science* 265, 1212, **1994**.
- [180] Spitalskya, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K.; Galiotis, C. *Progress in Polymer Science* 35, 357, **2010**.
- [181] Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M. *Chem. Rev.* 106, 1105, **2006**.
- [182] Coleman, J. N.; Khan, U.; Blau, W. J.; Gun'ko Y. K. *Carbon* 44, 1624, **2006**.
- [183] Breuer, O.; Sundararaj, U. *Polym. Compos.* 25, 630, **2004**.
- [184] Moniruzzaman, M.; Winey, K. I. *Macromolecules* 39, 5194, **2006**.
- [185] Park, H. J.; Heo, H. Y.; Lee, S. C.; Park, M.; Lee, S. S.; Kim, J.; Chang, J. Y. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 16, 359, **2006**.
- [186] Fu, J.; Huang, X.; Huang, Y.; Zhang, J.; Tang, X. *Chem. Commun.* 9, 1049, **2009**.

- [187] Zhang, P.; Huang, X.; Fu, J.; Huang, Y.; Tang X. *Macromol. Mater. Eng.* 295, 437, **2010**.
- [188] Huang, X.; Wei, W.; Zhao, X.; Tang, X. *Chem. Commun.*, 46, 8848, **2010**.
- [189] Görür, M.; Yılmaz, F.; Kılıç, A.; Şahin, Z. M.; Demirci, A. *Journal Of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 49, 3193, **2011**.
- [190] Lejeune, N.; Dez, I.; Jaffrès, P. A.; Lohier, J. F.; Madec, P. J.; Santos, J. S. O. *Eur. J. Inorg. Chem.* 138, **2008**.



Synthesis and characterization of soluble multi-walled carbon nanotube/poly-(organophosphazene) composites

Elif Okutan^a, Gülşah Ozan Aydın^a, Ferda Hacivelioglu^{a,c}, Adem Kılıç^{a,*}, Saadet Kayıran Beyaz^b, Serkan Yeşilot^a

^a Department of Chemistry, Gebze Institute of Technology, 41400, Gebze, Kocaeli, Turkey

^b Department of Chemistry, Kocaeli University, Izmit, Turkey

^c University of Southampton, School of Chemistry, Southampton, SO17 1BJ, UK

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 September 2010

Received in revised form

3 January 2011

Accepted 9 January 2011

Available online 19 January 2011

Keywords:

Polyphosphazene

Carbon nanotubes

Nanocomposites

ABSTRACT

Poor solubility of carbon nanotubes (CNTs) in water and organic solvents offers a significant problem for their applications. Macromolecules can be suitable solubilizing agents and a structural component of composite materials for CNTs. Several polymers were tested for the preparation of CNT dispersions. In this study, a poly[(4-pyridineoxy)(phenoxy)phosphazene] (3) was prepared by sequential treatment of poly(dichlorophosphazene) (2) with sodium 4-pyridineoxy and sodium phenoxide in THF. Multi-walled carbon nanotube/poly(organophosphazene) composites (*f*-MWCNT/PZS) with different feed ratios [$R_{\text{feed}} = 1:1, 1:3, 1:5$ and $1:10$ (w/w)] were obtained by the treatment of the functionalized multi-walled carbon nanotube (*f*-MWCNT) with the protonated poly(organophosphazene) (PZS). Excellent dispersions of the *f*-MWCNT/PZS nanocomposites in water and common organic solvents were achieved. The influence of feed ratio on polymer coating and the stability of composites were investigated by thermal gravimetric analysis (TGA). *f*-MWCNT/PZS_{1:5} nanocomposite was characterized by ³¹P, ¹H NMR, FTIR, XRD, EDX and Raman Spectroscopy. The morphologic characterizations of *f*-MWCNT/PZS_{1:5} were carried out by HRTEM and SEM methods.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

CNTs exhibit unique electronic, mechanical, and thermal properties [1]. Due to their wide range of applications in nanotechnology, they have attracted attention in materials science, electronics, and biomedical devices [2–6]. Unfortunately, the key problem for the application of CNTs in industry is still their poor wettability/dispersibility which reduces their great potential. The surface functionalization and modification of CNTs, improve their dispersibility in liquids, which gave them new properties for different applications. In this regard diverse strategies for CNTs functionalization continue to emerge for functionalization of CNTs [7]. The functionalization of CNTs with polymers may yield samples compatible with solvents and with feasible applications. Many polymers have been successfully used for the coating of CNTs by this approach, based on the π – π stacking and ionic interactions between polymers and the graphitic surface of the CNTs [8].

Phosphazene-containing polymers are a class of organic–inorganic hybrid materials. Depending upon the nature of their substituents, stable or hydrolytically degradable polymers can be prepared [9]. The mechanical properties and the rate of degradation can be varied by a proper choice of chemical composition of the polymer backbone. The presence of –P=N– structural units in the macromolecular backbone provide tremendous flexibility to functionalize the materials through chemical modification for various applications. It is known that phosphazene-containing materials have been used as biomaterials, [10,11] membranes, [12] electrical and electrochromic materials, [13] ceramics, [14] and hybrid materials [15]. Even though the researches about polymer/CNT composites grow rapidly, the preparation of polyphosphazene/CNT composites remains rare. Unfortunately, little research has been reported for the fabrication of polyphosphazene/CNT containing hybrid materials. Recently, cyclomatrix-type polyphosphazenes have been used to functionalize MWCNTs [16,17]. The use of linear type polyphosphazene as a dispersing agent of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) has been reported by Park et al. [18]. They used noncovalent method for dispersing SWCNTs in water solution of sulfonated polyorganophosphazene by supramolecular association between the single-walled carbon nanotube and the

* Corresponding author. Tel.: +90 2626053105; fax: +90 2626053101.
E-mail address: kilic@gyte.edu.tr (A. Kılıç).

sulfonated poly(organophosphazene) which was soluble in DMSO and water. Therefore, designing a poly(organophosphazene) by a simple synthetic route to modify MWCNTs and preparing *f*-MWCNT/PZS composites with better solubility and thermal property could be an attractive approach.

In this paper the *f*-MWCNT and protonated poly(organophosphazene) (PZS) were used for synthesizing *f*-MWCNT/PZS composites with different feed ratios. The surface activation (–COOH groups) of MWCNTs was obtained by acid treatment [19–22] which also imparts strong negative charge to MWCNT dispersions. Poly[(4-pyridineoxy)(phenoxy)phosphazene] (3) was prepared by sequential treatment of poly(dichlorophosphazene) (2) with sodium phenoxide and sodium 4-pyridineoxy in THF. Protonated poly(organophosphazene) (PZS) was obtained by the reaction of compound (3) with HCl_(g). *f*-MWCNT/PZS composites with different feed ratios from PZS and *f*-MWCNT were prepared by stirring and sonicating in dichloroethane. The influence of feed ratio on polymer coating and the stability of composites were investigated by TGA. An example of prepared nanocomposites, *f*-MWCNT/PZS_{1:5} was characterized by ³¹P, ¹H NMR (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy), HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy), FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), XRD (X-Ray Diffraction), EDX (Energy-dispersive X-ray) and Raman Spectroscopy. The morphologic characterizations of the (*f*-MWCNT/PZS_{1:5}) nanocomposite were carried out by HRTEM and SEM methods.

2. Experimental section

2.1. Materials

Hexachlorocyclotriphosphazene (Otsuka Chemical Co., Ltd) was purified by fractional crystallization from *n*-hexane. The crystallized hexachlorocyclotriphosphazene was further purified by vacuum sublimation before the ring opening polymerization and only 60% of the material was allowed to be sublimed. Sodium hydride, (60% dispersion in mineral oil Merck); prior to use the oil was removed by washing with dry heptane followed by decantation. The deuterated solvents [CDCl₃ (≥99.8%) and THF-*d*₈ (≥99.5%)], tetrahydrofuran (≥99.0%), dichloromethane (≥99.0%), *n*-hexane (≥95.0%), acetone (≥99.8%), phenol (≥99%), Ni (NO₃)₂·6H₂O, MgO, H₂SO₄ (95–98%) and HNO₃ (65%) were obtained from Merck. 4-Hydroxypyridine (≥95.0%) was obtained from Fluka. Acetylene (99.8%), helium (99.98%), hydrogen (99.998%) gases were purchased from Yalız Industrial Medical Gases Inc. All other solvents and reagents were reagent grade and obtained from commercial suppliers.

2.2. Methods

The structures of PZS and *f*-MWCNT/PZS_{1:5} were characterized by Nuclear Magnetic Resonance and Fourier Transform Infrared spectroscopy. Infrared spectra were recorded on a Bruker Tensor 27 spectrophotometer in the range 4000–400 cm^{−1}, with a 2 cm^{−1} resolution over 30 scans, using Ge ATR. ³¹P and ¹H NMR spectra were recorded in CDCl₃ and tetrahydrofuran-*d*₈ solutions on a Varian 500 MHz spectrometer. Morphology of the *f*-MWCNT/PZS_{1:5} composite was characterized using a Philips XL30 SFE SEM and JEOL 2100 HRTEM. Gel permeation chromatography was performed with an Agilent 1100 series GPC system equipped with CHEMSTATION with the addition of 'GPC Add On' software to calculate the average molecular weights (Mw and Mn) against to polystyrene standards. Thermal properties of compounds were investigated on a Mettler Toledo TGA/SDTA 851 Thermogravimetric Analysis (TGA) equipped with METTLER TOLEDO STAR^e software at

a heating rate of 10 °C min^{−1} under nitrogen flow (50 ml min^{−1}). The glove box (Plas Labs. 855-AC/220) was equipped with spectrograde N₂. The structural analysis was performed on HORIBA Jobin-Yvon HR 800UV Raman Spectrometer. The X-ray diffraction (XRD) patterns of samples were taken at room temperature between 2 = 5–40° on a Bruker C2 X-ray diffractometer equipped with a sealed tube copper target (I_{Cu}–k_α = 1.54056 Å) and driven by Bruker GADDS software.

2.3. Synthesis

Poly(dichlorophosphazene) (2) was prepared by ring opening polymerization of hexachlorocyclotriphosphazatriene (1) at 250 °C in a sealed tube as described elsewhere [23,24].

2.4. Synthesis of poly[(4-pyridineoxy)(phenoxy)phosphazene] (3)

Phenol (1.2 g, 12.7 mmol) was dissolved in 5 mL of THF and added dropwise to a suspension of NaH (0.31 g, 12.9 mmol) in 15 mL THF and let to stir over 2 h. 4-hydroxypyridine (1.22 g, 12.8 mmol) was dissolved in 10 mL of THF and added dropwise to a suspension of NaH (0.31 g, 12.9 mmol) in 15 mL THF and let to stir over 3 h. The sodium phenoxide was added dropwise a stirring solution of poly(dichlorophosphazene) (2) (1.48 g, 12.7 mmol) in 100 mL of THF and stirred for 1 h. The sodium salt of 4-hydroxypyridine was then added dropwise and the reaction heated to reflux for 5 days. The polymer solution was then cooled to room temperature and concentrated by using rotary evaporator until becoming viscous. The polymer (3) was precipitated into 500 mL of water and washed with ultra pure water (2 × 250 mL) and ethanol (2 × 100 mL) and *n*-hexane (2 × 100 mL) respectively. Then the polymer (3) was dried in a vacuum oven for 36 h at 60 °C to yield 2.43 g (82.4%) of pale yellow solid (Anal. Calc. for [C₁₁H₉N₂O₂P]_n: C, 56.91; H, 3.91; N, 12.07. Found: C, 56.88; H, 3.95; N, 12.02%). ¹H NMR (*d*₈-THF) δ = 8.64 (br.s, aromatic protons). ³¹P NMR (*d*₈-THF) δ = −19 to −16 (br.m, phosphazene phosphorus). GPC: Mw = 2.32 × 10⁵ with PDI = 2.6.

2.5. Synthesis of PZS

HCl_(g) was generated by dropwise addition of H₂SO₄ with a dropping funnel onto NaCl powder [25] placed in a two necked round bottomed 250 mL flask and generated HCl_(g) was directly fed into the THF solution of poly[(4-pyridineoxy)(phenoxy)phosphazene] and allowed to bubble for 2 h. The protonation reaction of poly[(4-pyridineoxy)(phenoxy)phosphazene] with HCl_(g) was confirmed by the precipitation of PZS in the solution.

2.6. Synthesis and functionalization of MWCNT

MWCNTs were synthesized by the catalytic decomposition of acetylene (C₂H₂) over the nickel/magnesium oxide catalyst (Ni/MgO, 5 wt% Ni). The catalyst was prepared via impregnation method from Ni(NO₃)₂·6H₂O solution in ethanol. Supported catalyst was placed in a horizontal fixed-bed flow reactor in a quartz boat which was inserted in a quartz tube and was calcined in air at 600 °C. After the calcination, the catalyst was reduced in hydrogen flow (20 mL/min) for 2 h at 600 °C. To grow the MWCNTs, the decomposition of acetylene flow (60 mL/min) was carried out at 650 °C for 30 min, after that the reactor was cooled to room temperature under helium atmosphere and MWCNTs were collected from the quartz boat. The MWCNTs were oxidated thermally at 350 °C and sonicated in a mixture of concentrated sulfuric and nitric acid (3:1 by volume) for 24 h at 40 °C. The solution was centrifuged at 4000 rpm for 1 h and the excess of acid was removed.

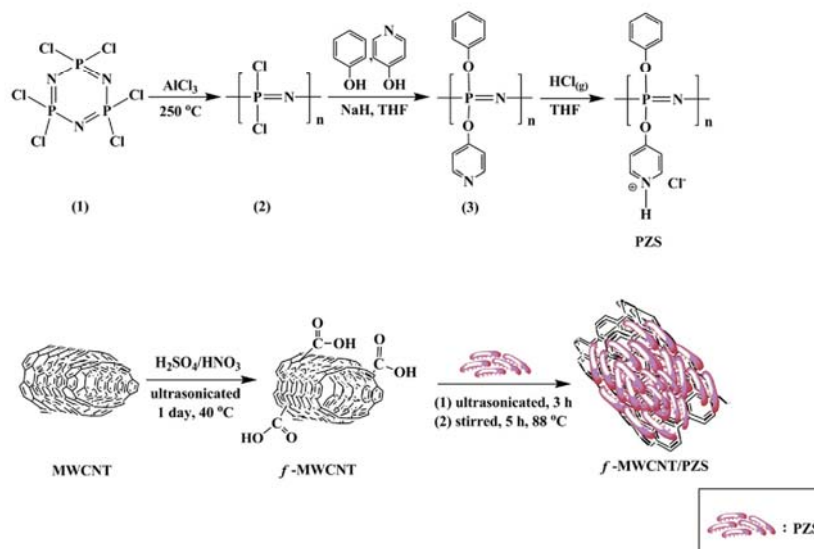


Fig. 1. Schematic formation mechanism of *f*-MWCNT/PZS nanocomposite.

The acid treated material was redispersed in ethanol to remove the acid by at least 5 times and with the help of ultrasonic bath. The *f*-MWCNTs were collected by centrifugation at 4500 rpm for 30 min and dried under vacuum overnight at 60 °C.

2.7. Preparation of *f*-MWCNT/PZS nanocomposites

f-MWCNT/PZS composites were prepared by similar synthetic procedure at different feed ratios [$R_{\text{feed}} = 1:1; 1:3; 1:5; 1:10$ (w/w)] of the PZS. In a typical experiment *f*-MWCNTs and PZS were placed in a 50 mL round bottomed flask in dichloroethane. The mixture was treated with an ultrasonic bath for 3 h and then placed on a magnetic stirrer with an oil bath. The reaction mixture was then heated and maintained around 88 °C for 5 h. After cooling to room temperature the product was isolated by precipitation into acetone. The resulting precipitates were redispersed in acetone with the aid of an ultrasonic bath and then collected by centrifugation. This centrifugation was repeated until the upper layer was nearly colorless. The separated solid was sequentially redispersed in water and dichloromethane and purified by at least 5 centrifugation cycles. All these centrifugations were performed at a rotation speed of 4500 rpm for 1 h. The supernatant was decanted and the black solid was dried under vacuum at 60 °C overnight to give *f*-MWCNT/PZS composite.

3. Results and discussion

Diverse strategies designed to functionalize CNTs continuously emerge, such as end and defect-chemistry [26], endohedral functionalization [27], ionic chemistry (doping) [28], covalent sidewalls functionalization [29,30], noncovalent functionalization [31] and ionic functionalization [32]. In this study the ionic functionalization has been preferred over other strategies, depending on the following advantages. For example ionic functionalization approach generally gives much higher yield than the covalent

functionalization approach [33]. Furthermore the presence of ionic interactions can significantly improve the solubility of *f*-MWCNTs [34,35]. And also the acid–base reaction represents the simplest possible route to soluble MWCNTs and can be readily scaled-up at low cost. Unlike the covalent amide bond, the cation PZS in the ionic bond of *f*-MWCNT/PZS composite can be easily exchanged with other organic or inorganic cations. Thus it is possible to adjust the solubility of the MWCNTs and use soluble *f*-MWCNTs as versatile building blocks for advanced MWCNT-based materials. Furthermore, such ionic feature may allow electrostatic interactions between MWCNTs and PZS and serve as the basis for direct methanol fuel cells because interactions between polymer and CNT may enable homogeneous distribution of the CNT [8,36,37].

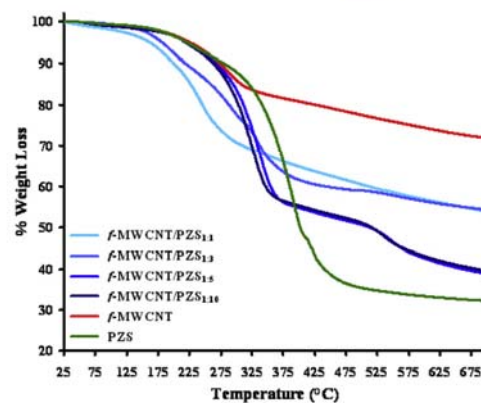


Fig. 2. TGA results of PZS, *f*-MWCNT and *f*-MWCNT/PZS composites.

Linear type poly(organophosphazene)s are synthesized by three principal routes [24]. First route is the reaction of organophosphorus halides with ammonium halides or metal azide. The polymers produced by this method generally contained very low number of monomer units. The second and third routes involve both the thermal ring opening polymerization and condensation reactions. The second route is the thermal polymerization of hexachlorocyclotriphosphazene (NPCl_2)₃, to hydrolytically unstable, high molecular weight polydichlorophosphazene, $[\text{NPCl}_2]_n$, followed by replacement of the halogen atoms in the polymer by organic groups. Within the third route polymerization of cyclic organophosphazene trimers and tetramers are carried out under similar conditions with route two. By this route open-chain low molecular weight polymers have been prepared. Hence, poly(dichlorophosphazene) (2) have been prepared by the second route to obtain high molecular weight polymer. Poly[(4-pyridineoxy)(phenoxy)phosphazene] (3) has been prepared by sequential treatment of poly(dichlorophosphazene) (2) with sodium phenoxide and sodium salt of 4-hydroxypyridine in THF. We have chosen phenoxide, a bulky aromatic hydrophobic group as a substituent to enhance π - π -interaction between the polymer and *f*-MWCNT and also as to impart flexibility [24]. 4-hydroxypyridine have been chosen to impart ionic interaction between protonated poly(organophosphazene) (PZS) and *f*-MWCNT. All *f*-MWCNT/PZS composites were prepared according to Fig. 1 with selected feed ratio of the PZS.

Thermal gravimetric analysis (TGA) is extensively used method to determine the percentage of organic groups in the functionalized CNTs [38]. The thermal stability of *f*-MWCNT, PZS and all *f*-MWCNT/PZS composites were investigated by determining the weight loss of a sample upon linearly increasing the temperature by conventional TGA at a heating rate of 10 °C/min up to 700 °C under nitrogen flow (Fig. 2). TGA curve of *f*-MWCNT shows ~20% initial decomposition between 220 and 320 °C, which can be attributed to the loss of -COOH functionality. The calculation of weight loss at this temperature range (220–320 °C) gives ~52 -COOH groups per

1000 C atoms. TGA curve of PZS shows a preliminary decomposition between the 220–270 °C with a 12% weight loss. This low temperature decomposition can be attributed to the loss of HCl moiety bonded to quaternary nitrogen atom of 4-hydroxypyridine groups on the PZS chain which gives a ratio of 0.75 HCl group per repeating monomer unit. However, under vigorous reaction conditions higher protonation of PZS could not be achieved more than 0.75 HCl for per monomer unit (the reason can be the insolubility of the precipitated polymer from the THF solution). Further heating of PZS gives main decomposition in two steps between 320 and 450 °C and this is in the expected decomposition temperature range of poly(aryloxyphosphazenes) [20]. Thermal decomposition of the prepared materials varies by the supplied PZS ratio in the *f*-MWCNT/PZS composites which can be related to the interaction between the *f*-MWCNT and PZS. For eg., when the *f*-MWCNT and PZS supplied in a 1:1 (w/w) ratio, the resulting material [*f*-MWCNT/PZS_{1:1}] has one step decomposition from 100 °C to 300 °C in a similar tendency but lower decomposition temperatures that we observe for *f*-MWCNT. The thermal stability of *f*-MWCNT/PZS_{1:3} is better than the *f*-MWCNT/PZS_{1:1} but still lower than the starting materials. However, thermal stability of the *f*-MWCNT/PZS_{1:5} is better than the lower feed ratios and shows similar thermal decomposition character of parent materials and decomposition temperature increases to 270–360 °C range. As expected increasing the feed ratio of PZS after a certain limit does not affect the thermal behavior of the resulting material due to the followed synthetic procedure which includes washing, centrifugation and drying. Hence there is no major thermal behavior difference between the *f*-MWCNT/PZS_{1:5} and *f*-MWCNT/PZS_{1:10}. When the percent weight loss of all the samples calculated roughly between 25 and 500 °C are evaluated together by considering PZS and *f*-MWCNT as part of *f*-MWCNT/PZS composites it can be seen that *f*-MWCNT/PZS_{1:5} and *f*-MWCNT/PZS_{1:10} have ~1:3(w/w) composition ratio in the beginning of TGA experiment. Therefore at the beginning of the preparation reaction at least 1:5 (w/w) feed ratio should be used to ensure better interaction and thermal stability of designed

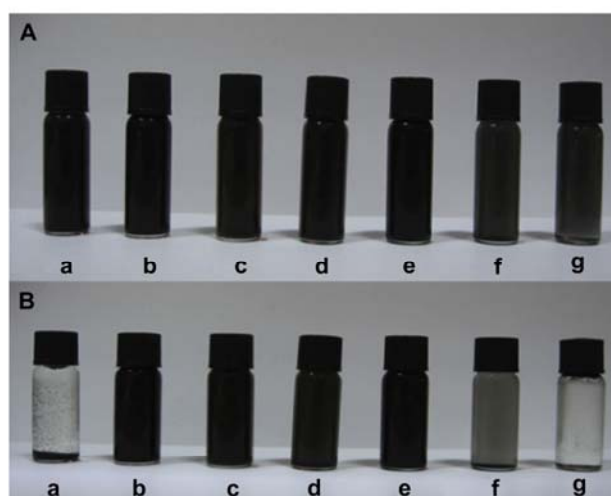


Fig. 3. Photographs of *f*-MWCNT/PZS_{1:5} nanocomposite (A) after ultrasonication, (B) after 3 weeks, in seven different solvents: (a) acetone (b) water (c) tetrahydrofuran (d) N,N-dimethylformamide (e) dimethyl sulfoxide (f) 1,2-dichloroethane (g) chloroform.

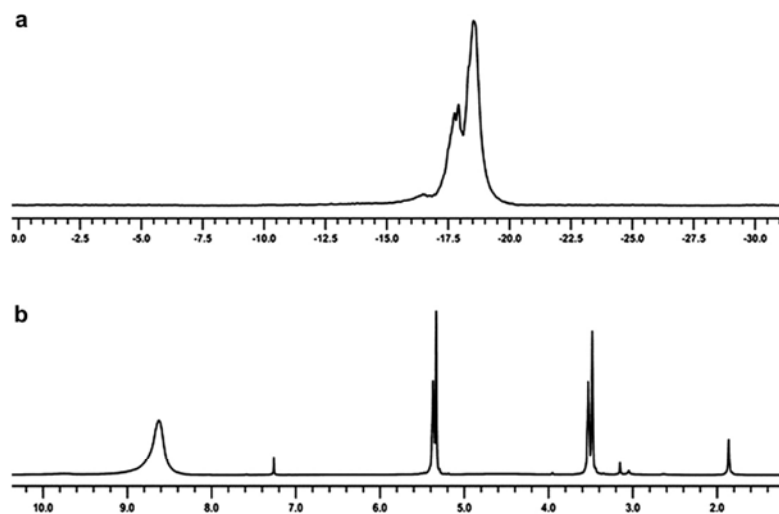


Fig. 4. (a) ^{31}P NMR, (b) ^1H NMR spectra of *f*-MWCNT/PZS_{1.5} in d_8 -THF.

composite. Thus *f*-MWCNT/PZS_{1.5} has been selected for the structural characterization of composite because it combines the given properties.

The solubility test shows that the *f*-MWCNT/PZS nanocomposites are soluble in common solvents such as tetrahydrofuran, N,N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, and water. It is well known that the solubility of poly(organophosphazenes) depend mainly on the nature of the side groups [24] and the high efficiency of the polymeric dispersing agent can be achieved on the basis of structural optimization of the macromolecule. Hence, the surface of *f*-MWCNT is wrapped with poly(organophosphazene) (PZS) possessing hydrophilic protonated pyridine groups. The hydrophobic part of the chain (phenoxide groups) is bound to the CNT surface via intermolecular interactions and provides solubility in organic solvents, while the hydrophilic parts provide solubility in polar

organic solvents and water. Solution of *f*-MWCNT/PZS_{1.5} composite in different solvents such as acetone, deionized water, tetrahydrofuran, N,N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, 1,2-dichloroethene and chloroform with same concentration (5 mg/mL) was prepared. *f*-MWCNT/PZS_{1.5} composite was dispersed in each solvent by sonication in an ultrasonic bath for 10 min (Fig. 3a). After 3 weeks from the preparation, the *f*-MWCNT/PZS solutions showed great solubility in tetrahydrofuran, N,N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, and water while the *f*-MWCNT/PZS_{1.5} was less soluble in 1,2-dichloroethene and not soluble in chloroform and acetone (Fig. 3b).

Since *f*-MWCNT/PZS_{1.5} has good solubility in tested solvents, the structure of *f*-MWCNT/PZS_{1.5} is investigated by NMR spectroscopy. The ^{31}P NMR spectrum of *f*-MWCNT/PZS_{1.5} clearly shows that there is only one phosphorus resonance in the spectrum which is in the expected resonance region of poly(aryloxyphosphazene)s [39] (Fig. 4a). The aromatic hydrogen resonance of both pyridine and

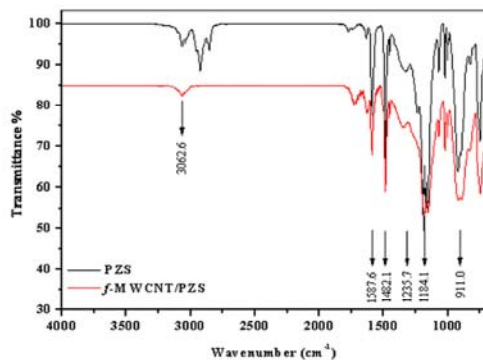


Fig. 5. FTIR spectra of PZS and *f*-MWCNT/PZS_{1.5}.

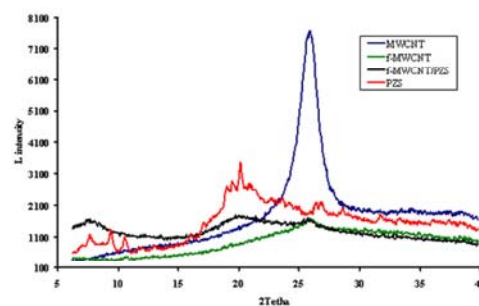


Fig. 6. The X-ray diffraction patterns of the MWCNT, *f*-MWCNT, *f*-MWCNT/PZS_{1.5} and PZS.

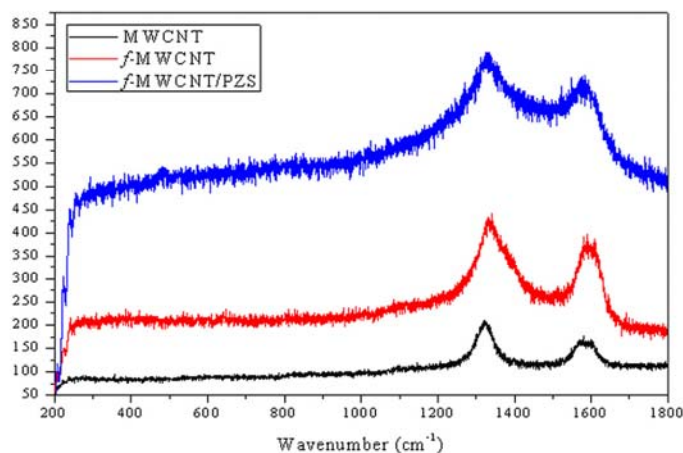


Fig. 7. Raman spectra of MWCNT, *f*-MWCNT and *f*-MWCNT/PZS_{1.5}.

phenoxy groups of PZS units are clearly observed as overlapping broad resonance in 8.6–9.0 ppm region in the ¹H NMR spectrum (Fig. 4b).

The FTIR spectra of PZS and *f*-MWCNT/PZS_{1.5} can be seen in Fig. 5. FTIR spectrum of *f*-MWCNT/PZS_{1.5} shows the structural features of phosphazene, phenylene and P–O–Ph moieties in the PZS. Comparing these two curves, the strong absorptions at 1587.6

and 1482.1 cm^{−1} are attributed to the vibrations of the benzene ring skeleton. The characteristic peaks centered at 1235.7, 1184.1 and 911.0 cm^{−1} correspond to C–O–C, P=N and P–O–Ph respectively. The characteristic absorption peak located at 3062.6 cm^{−1} can be indexed to aromatic C–H moieties.

The X-ray diffraction patterns of the MWCNT, *f*-MWCNT, *f*-MWCNT/PZS_{1.5} and PZS polymer are represented on Fig. 6. The

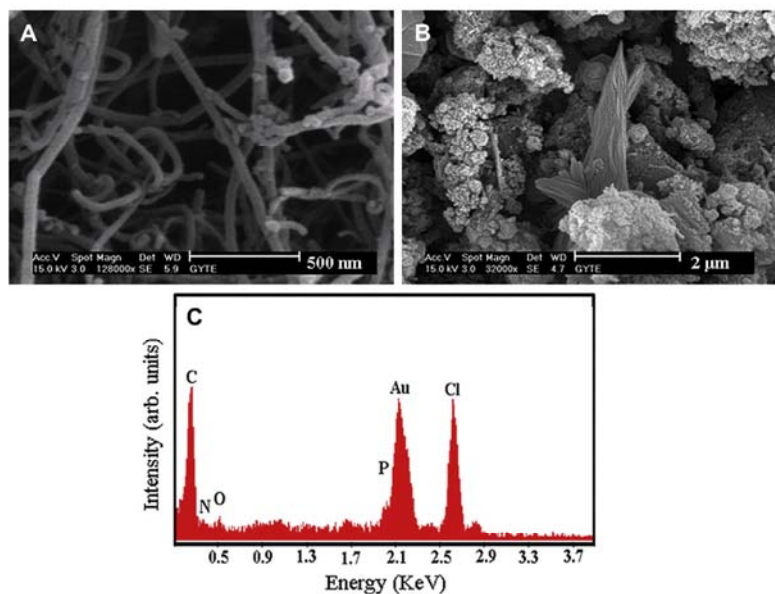


Fig. 8. SEM images of (A) *f*-MWCNT, (B) *f*-MWCNT/PZS_{1.5}, (C) EDX analysis of *f*-MWCNT/PZS_{1.5} nanocomposite.

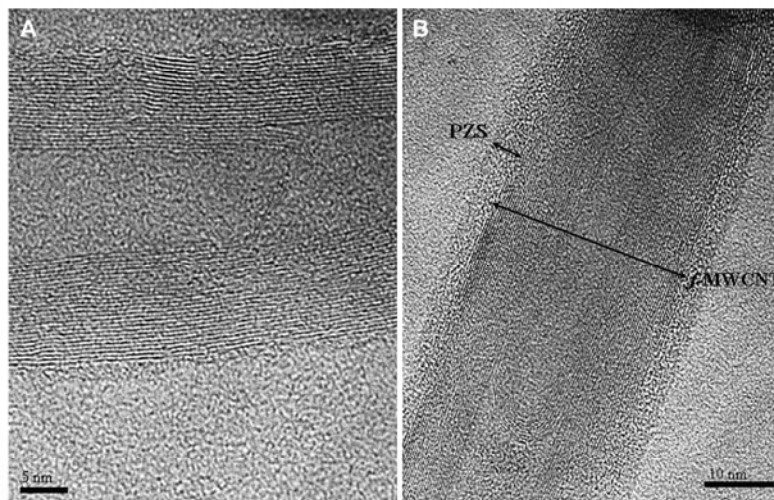


Fig. 9. HRTEM images of (A) MWCNT, (B) *f*-MWCNT/PZS_{1.5} nanocomposite.

typical peak of MWCNT structure centered at $2\theta = 26^\circ$ is clearly observed and the influence of acid treatment and polymer attachment on the MWCNT structure is shown on the diffraction patterns of *f*-MWCNT and *f*-MWCNT/PZS_{1.5} composite. After functionalization process, *f*-MWCNT exhibits a broad and low peak situated at $2\theta = 26^\circ$, corresponding to low structural organization carbons as expected [40,41]. Hence, we can say attachment of $-\text{COOH}$ functional groups on the surface of nanotube have created disorder. This peak also indicates that the interplanar distance is about 0.342 nm. The PZS polymer shows two low and broad peaks at $2\theta = 7^\circ$ and $2\theta = 20^\circ$. *f*-MWCNT/PZS_{1.5} sample shows the characteristics of parent (PZS and *f*-MWCNT) compounds. Indeed, it exhibits three broad peaks situated at $2\theta = 7^\circ$, 20° and 26° .

The Raman spectra of MWCNT, *f*-MWCNT and *f*-MWCNT/PZS_{1.5} composite are represented on Fig. 7. MWCNT exhibits two peaks at 1345 cm^{-1} and 1580 cm^{-1} . The first peak situated at 1345 cm^{-1} is identified as D band and is assigned to disordered structures. The second peak, centered at 1580 cm^{-1} is identified as G band and is assigned to the active E_{2g} vibration of graphite [42]. By determining the intensity ratio between these two bands (I_{1350}/I_{1580}), a quantitative measure of defect density in the CNT sidewall can be determined [42]. The Raman spectrum of *f*-MWCNT indicates that the *f*-MWCNT have long-range order with defect sites along the sidewall. The Raman spectrum of the *f*-MWCNT/PZS_{1.5} nanocomposite shows that D band is displaced to 1325 cm^{-1} and the G band is displaced to 1590 cm^{-1} . It is interesting to notice that the intensity ratio of the D and G bands is increased after the formation of composite material. This result may indicate that the formation of defect sites on the sidewalls and the enveloping of the polymer on nanotube surface as observed on XRD pattern on Fig. 6. The peaks of RBM mode have appeared for two samples between 210 cm^{-1} and 240 cm^{-1} .

The morphological characterizations were carried out by HRTEM and SEM methods. The SEM image of *f*-MWCNT (Fig. 8A) shows homogeneously distributed nanotubes. The diameter of nanotubes varies between 25 and 30 nm. The SEM image of *f*-MWCNT/PZS_{1.5} (Fig. 8A) shows that the nanotubes are enveloped

by the PZS. Hence the mean diameter of the nanotubes increased to 35 nm in the nanocomposite material. Comparison of Fig. 8A and B illustrates that a film of polymer is deposited homogeneously on the nanotube surface. Energy-dispersive X-ray (EDX) analysis shows that *f*-MWCNT/PZS_{1.5} nanocomposite possess an identical composition with PZS whereas the nanotubes are composed of carbon and oxygen (Fig. 8C).

HRTEM micrographs of the MWCNT and *f*-MWCNT/PZS_{1.5} are shown in Fig. 9. Measured MWCNT diameter is 28.3 nm, and the internal diameter is about 5.8 nm in Fig. 9A. However, it is clearly observed that PZS shell uniformly covered the *f*-MWCNT surface with the shell thickness of 3.3–4.7 nm and the lengths of several micrometers in Fig. 9B. Hence, it is obvious that for surface modification of MWCNT using PZS is quite effective.

4. Conclusion

In conclusion, poly(organophosphazene)s are very attractive candidate for an advanced dispersing agent of carbon nanotubes because of the synthetic advantages allowing to control their hydrophilic-hydrophobic balance by variation of side groups. *f*-MWCNT/PZS composites with different mass ratios have been fabricated. Comparative TGA experiments showed that when feed ratio of PZS has been increased the thermal stability of the composite increased until $R_{\text{feed}} = 1:5$ (w:w). The maximum coating result of the polymer have been reached at $R_{\text{feed}} = 1:5$ (w:w). Based on the structural and morphological analysis of the composite material (*f*-MWCNT/PZS_{1.5}), we have succeeded in evenly coating poly(organophosphazene) (PZS) onto the *f*-MWCNT surface. We have demonstrated that functionalized multi-walled carbon nanotubes (*f*-MWCNT) can be soluble in common organic solvents and water. Solubility of the *f*-MWCNT/PZS composite material driven by the ionic interaction between the $-\text{COO}^-$ and $^+\text{NHR}_2$ (quaternary pyridine) groups bonded to *f*-MWCNT surface and PZS polymer respectively. It should be noted that the solubility of *f*-MWCNT/PZS composite appears to be promising candidates for applications in fuel cells and solar cells.

References

- [1] Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Avouris P. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications. Springer-Verlag; 2001.
- [2] Coleman JN, Khan U, Blau WJ, Gun'ko YK. Carbon 2006;44:1624–52.
- [3] Avouris P. Acc Chem Res 2002;35:1026–34.
- [4] Wang J. Electroanal 2005;17:7–14.
- [5] Baughman RH, Zakhidov AA, de Heer WA. Science 2002;297:787–92.
- [6] Bianco A, Kostarelos K, Partidos CD, Prato M. Chem Commun; 2005:571–7.
- [7] Breuer O, Uttandaraman S. Polym Compos 2004;25(6):630–45.
- [8] O'Connell MJ. Carbon nanotubes properties and applications. Taylor & Francis; 2006 [chapter 8].
- [9] Mark JE, Allcock HR, West R. Inorganic polymers. New Jersey: Prentice Hall, Englewood Cliffs; 1992 [chapter 3].
- [10] Greish YE, Bender JD, Lakshmi S, Brown PW, Allcock HR, Laurencin CT. Biomaterials 2005;26(1):1–9.
- [11] Kim JK, Toit US, Song R, Sohn YS. Bioorg Med Chem Lett 2005;15(15):3576–9.
- [12] Orme CJ, Stewart FF. J Membr Sci 2005;253(1–2):243–9.
- [13] Morales F, Acosta J L. Solid State Ionics 1997;96(1–2):99–106.
- [14] Allcock HR, Welker MF, Parvez M. Chem Mater 1992;4(2):296–307.
- [15] Guglielmi M, Brusatin G, Facchin G, Gleria M. Appl Organomet Chem 1999;13(5):339–51.
- [16] Fu J, Huang X, Huang Y, Zhang J, Tang X. Chem Commun 2009;9:1049–51.
- [17] Zhang P, Huang X, Fu J, Huang Y, Tang X. Macromol Mater Eng 2010;295(5):437–41.
- [18] Park HJ, Heo HY, Lee SC, Park M, Lee SS, Kim J, et al. J Inorg Organomet Pol Mater 2006;16(4):359–64.
- [19] Liu J, Rinzler AG, Dai H, Hafner JH, Bradley RK, Boul PJ, et al. Science 1998;280:1253–6.
- [20] Zhao W, Song C, Pehrsson PE. J Am Chem Soc 2002;124:12418–9.
- [21] Hiura H, Ebbesen TW, Tanigaki K. Adv Mater 1995;7(3):275–6.
- [22] Mickelson ET, Chiang IW, Zimmerman JL, Boul PJ, Lozano J, Liu J, et al. J Phys Chem B 1999;103:4318–22.
- [23] Sohn YS, Cho YH, Baek H, Jung OS. Macromolecules 1995;28(22):7566–8.
- [24] Allcock HR. Chemistry and applications of polyphosphazenes. New Jersey: Wiley-Interscience; 2003.
- [25] Francisco JA. J Chem Ed 1995;72(12):1139–46.
- [26] Banerjee S, Hemraj-Benny I, Wong SS. Adv Mater 2005;17(1):17–29.
- [27] Hirsch A. Angew Chem. Int Ed 2002;41(11):1853–9.
- [28] Niyogi S, Hamon MA, Hu H, Zhao B, Bhowmik P, Sen R, et al. Acc Chem Res 2002;35(12):1105–13.
- [29] Blake R, Gun'ko YK, Coleman J, Cadek M, Fonseca A, Nagy JB, et al. J Am Chem Soc 2004;126:10226–7.
- [30] Liang F, Sadana AK, Peera A, Chattopadhyay J, Gu ZN, Hauge RH, et al. Nano Lett 2004;4(7):1257–60.
- [31] Holzinger M, Abbraha J, Whelan P, Graupner R, Ley L, Hennrich F, et al. J Am Chem Soc 2003;125(28):8566–80.
- [32] Hamon MA, Chen J, Hu H, Chen Y, Itkis ME, Rao AM, et al. Adv Mater 1999;11(10):834–40.
- [33] Chen J, Hamon MA, Hu H, Chen Y, Rao AM, Eklund PC, et al. Science 1998;282:95–8.
- [34] Chattopadhyay D, Lastella S, Kim S, Papadimitrakopoulos F. J Am Chem Soc 2002;124(5):728–9.
- [35] Chattopadhyay D, Galeska I, Papadimitrakopoulos F. J Am Chem Soc 2003;125(11):3370–5.
- [36] Hacivelioglu F, Ozden S, Unugur Celik S, Yesilot S, Kilic A, Bozkurt A. J Mater Chem 2011;21:1020–7.
- [37] Joo SH, Pak C, Kim EA, Lee YH, Chang H, Seung D, et al. J Power Sources 2008;180:63–70.
- [38] Kong H, Gao C, Yan DY. Macromolecules 2004;37(11):4022–30.
- [39] Takegoshi K, Tanaka I, Hikichi K, Higashida S. Macromolecules 1992;25:3392–8.
- [40] Onyestyák Gy, Valyon J, Hernadi K, Kiricsi I, Rees LVC. Carbon 2003;41(6):1241–8.
- [41] Reznik D, Oik CH, Neumann DA, Copley JRD. Phys Rev B 1995;52(1):116–24.
- [42] Wepasnick KA, Smith BA, Bitter JL, Fairbrother HD. Anal Bioanal Chem 2010;396:1003–14.

Preparation and properties of multi-walled carbon nanotube/poly(organophosphazene) composites

Elif Okutan · Gülşah Ozan Aydın · Ferda Hacivelioglu ·
Saadet Kayıran Beyaz · Serkan Yeşilot ·
Adem Kılıç

Received: 9 May 2012 / Accepted: 9 July 2012
© Springer Science+Business Media, LLC 2012

Abstract Carbon nanotubes (CNTs) are promising materials because of their unique properties. However, the poor solubility in solvents limits the function of CNTs and hinders their applications in many fields. Surface modification of CNTs with polymers is an efficient method to solve this problem. Several polymers were tested for the preparation of CNT dispersions. In comparison with organic polymers, poly(organophosphazenes) are highly stable macromolecules with adjustable properties which depend on the side groups. This article is to describe the synthesis of thermally stable and soluble multi-walled CNT/poly(organophosphazene) composites. The poly(organophosphazene)s substituted with (a) 100 % quaternary protonated pyridinoxy (PPY), (b) 50 % quaternary protonated pyridinoxy and 50 % a long aliphatic chain alcohol (1-dodecanol) (PDK), and (c) 50 % quaternary protonated pyridinoxy and 50 % a glycol ether [(2-(2-methoxyethoxy)ethanol] (PET) have been synthesized. *f*-MWCNT/poly(organophosphazene) composites have been prepared by the treatment of the functionalized multi-walled carbon nanotubes (*f*-MWCNT) with the protonated polyphosphazenes (PPY, PDK, and PET) using different feed ratios [$R_{\text{feed}} = 1:1, 1:3, 1:5, 1:10$ (w:w)]. The thermal stability of prepared composites (*f*-MWCNT/PPY, *f*-MWCNT/PDK, and *f*-MWCNT/PET) have been investigated by TGA. By considering thermal stabilities and

solubility of all prepared composites, *f*-MWCNT/PPY_{1:5}, *f*-MWCNT/PDK_{1:5}, and *f*-MWCNT/PET_{1:5} have been chosen as optimum composite composition and characterized by ³¹P NMR, ¹H NMR, XRD, Raman spectroscopy, and EDX analysis. The morphologic characterizations of the *f*-MWCNT/PPY_{1:5}, *f*-MWCNT/PDK_{1:5}, *f*-MWCNT/PET_{1:5} nanocomposites have been carried out by HRTEM. Excellent dispersions of the nanocomposites in water and common organic solvents have been achieved. The solubility and thermal stability of nanocomposites depend on the side groups on poly(organophosphazene).

Introduction

Carbon nanotubes (CNTs) have been very active research area over the last decade because of their unique properties and wide variety of potential applications [1]. For any potential applications, CNTs often need to be prior functionalized because of the lack of solubility in either aqueous or non-aqueous solvents due to the bundling nature of CNT network [2]. Therefore, surface functionalization of CNTs has become the subject of research in recent years to improve their compatibility. A variety of methods based on covalent attachment and non-covalent interactions have been developed to achieve effective dispersions of CNTs [3, 4]. Many polymers have been successfully used for the coating of CNTs via these approaches and in general, pre-synthesized polymers react with the surface of pristine or oxidized CNTs [5–7]. Modification of CNTs with polymers not only improves dispersion properties of CNTs but also provide the combination of physical and chemical properties of CNTs and polymers. This combination of properties also makes CNTs ideal reinforcing agent for the polymer-composite materials [1]. Various polymers are used for the

E. Okutan · G. O. Aydın · F. Hacivelioglu · S. Yeşilot (✉) ·
A. Kılıç
Department of Chemistry, Gebze Institute of Technology,
41400 Gebze, Turkey
e-mail: yesil@gyte.edu.tr

S. K. Beyaz
Department of Chemistry, Kocaeli University, 41380 Izmit,
Turkey

preparation of CNT–polymer composites, including thermoplastics, thermosetting resins, liquid crystalline, water-soluble, and conjugated polymers [8]. Poly(organophosphazene) can provide valuable advantages for useful materials for CNT–polymer composite materials because physico-chemical properties of poly(organophosphazenes) are greatly dependent on the nature and composition of the substituted side groups [9]. The torsional and angular freedom within the phosphorus–nitrogen backbone, the high-molecular weight, and high flexibility and chemical modification for various applications make these materials suitable targets for CNT composites [10–13]. Unfortunately limited reports are available on the synthesis of phosphazene and CNT hybrid systems [14–18]. Cyclomatrix polyphosphazenes [14, 15] and a star polymer with phosphazene core [18] have been used to functionalize CNTs. Linear polyphosphazenes have been reported in our previous study and by Park et al. as a dispersing agent of CNTs via non-covalent method [16, 17]. Our previous report [17] has demonstrated that linear type poly(organophosphazenes) are very attractive candidates for advanced dispersing agent of CNTs, and solubility of the *f*-MWCNT/poly(organophosphazene) hybrid systems can be driven by the ionic interaction between COO^- and $^+\text{NHR}_2$ (quaternary pyridine) groups successfully. Furthermore, the π – π interactions between poly(organophosphazene) and *f*-MWCNT have been enhanced by phenoxy side group. We thought that it would be interesting to carry out a similar synthetic strategy for the preparation of new poly(organophosphazene)s by incorporating various side groups to check physico-chemical properties systematically on composites. Hence, we have extended this synthetic route to the preparation of new poly(organophosphazene)s by incorporating a long-chain aliphatic alcohol, a long-chain glycol ether, and 4-oxypyridine in the vicinity of carboxylic acid groups on *f*-MWCNT. We have used glycol ether chain to redound the solubility in water and organic solvents while the long aliphatic chain side group to provide solubility in organic solvents. We have also investigated the properties of fully 4-oxypyridine substituted poly(organophosphazene) by considering the solubility in water and the thermal stability ensured by the pyridine/quaternary-pyridine groups of hybrid material. Thus, composites with a wide range of physico-chemical properties such as solubility and degradation rate have been prepared by appropriate selection of side groups on polyphosphazene [19].

In this article, *f*-MWCNT/poly(organophosphazene) composites have been prepared by the treatment of the functionalized multi-walled carbon nanotubes (*f*-MWCNT) with the protonated polyphosphazenes (PPY, PDK, and PET). *f*-MWCNT has been obtained by the acid treatment method [20–23], which also imparts strong negative charge to MWCNT dispersions. The poly(organophosphazene)s

substituted with (a) 100 % quaternary protonated pyridin-oxy (PPY), (b) 50 % quaternary protonated pyridin-oxy and 50 % a long aliphatic chain alcohol (1-dodecanol) (PDK), and (c) 50 % quaternary protonated pyridin-oxy and 50 % a glycol ether [(2-(2-methoxyethoxy)ethanol] (PET) have been synthesized. A summary of the reactants and products is given in Fig. 1. Also to determine the effect of poly(organophosphazene)/*f*-MWCNT feed ratio on polymer coating, thermal stability, and solubility of composites, all poly(organophosphazene)/*f*-MWCNT systems have been synthesized in four different feed ratios [$R_{\text{feed}} = 1:1, 1:3, 1:5, 1:10$ (w:w)] (Fig. 2). The thermal stability of composites (*f*-MWCNT/PPY, *f*-MWCNT/PDK, *f*-MWCNT/PET) has been investigated by TGA. *f*-MWCNT/PPY_{1:5}, *f*-MWCNT/PDK_{1:5}, *f*-MWCNT/PET_{1:5} have been chosen to characterize by ^{31}P , ^1H NMR (nuclear magnetic resonance spectroscopy), X-ray diffraction (XRD), and Raman spectroscopy. The morphologic characterizations of the (*f*-MWCNT/PPY_{1:5}, *f*-MWCNT/PDK_{1:5}, *f*-MWCNT/PET_{1:5}) nanocomposites have been carried out by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) method. During HRTEM analysis of composites, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) has been also used to confirm the presence of phosphorus in the polymer nanocomposites.

Experimental section

Materials

Hexachlorocyclotriphosphazene (Otsuka Chemical Co., Ltd.) was purified by fractional crystallization from *n*-hexane. The crystallized hexachlorocyclotriphosphazene was further purified by vacuum sublimation before the ring opening polymerization and only 60 % of the material was allowed to be sublimed. Sodium hydride (60 % dispersion in mineral oil Merck); prior to use the oil was removed by washing with dry heptane followed by decantation. The deuterated solvents [CDCl_3 (≥ 99.8 %), D_2O (≥ 99.9 %), tetrahydrofuran (≥ 99.0 %), dichloromethane (≥ 99.0 %), *n*-hexane (≥ 95.0 %), acetone (≥ 99.8 %), 1-dodecanol (≥ 99.0 %), 2-(2-methoxyethoxy)ethanol (≥ 99.0 %), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgO , H_2SO_4 (95–98 %), and HNO_3 (65 %) were obtained from Merck. 4-Hydroxypyridine (≥ 95.0 %) was obtained from Fluka. Acetylene (99.8 %), helium (99.98 %), hydrogen (99.998 %) gases were purchased from Yalız Industrial Medical Gases Inc. All other solvents and reagents were reagent grade and obtained from commercial suppliers.

Methods

The structures of polymers (3–5) and selected composites (*f*-MWCNT/PPY_{1:5}, *f*-MWCNT/PDK_{1:5}, *f*-MWCNT/PET_{1:5})

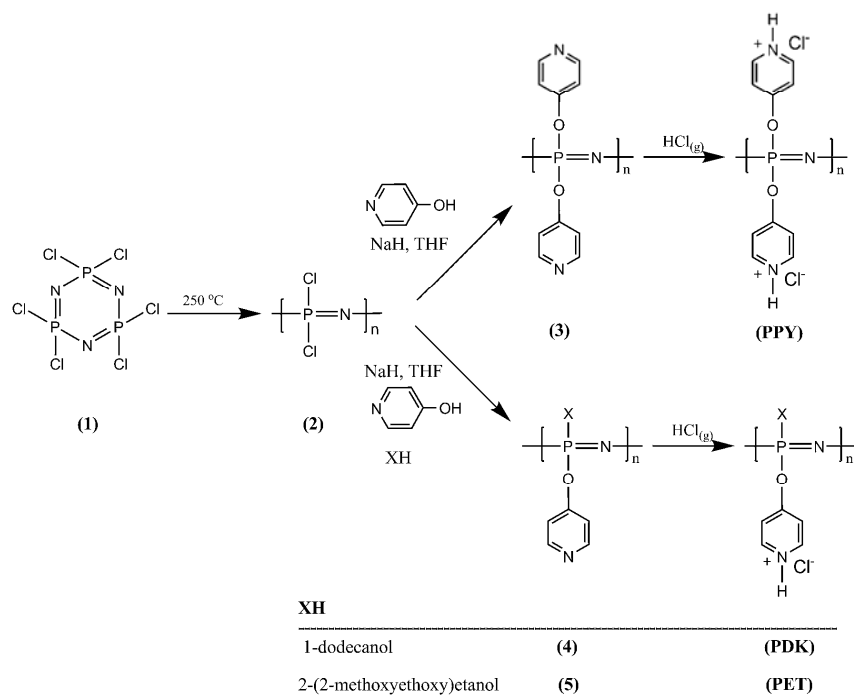


Fig. 1 Synthetic pathway to polymers 3, 4, 5, PPY, PET, PDK

were characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy. ^{31}P and ^1H NMR spectra were recorded in CDCl_3 , and D_2O solutions on a Varian 500 MHz spectrometer. Morphology of the composites (*f*-MWCNT/PPY_{1:5}, *f*-MWCNT/PDK_{1:5}, *f*-MWCNT/PET_{1:5}) was characterized using a JEOL 2100 HRTEM. Gel permeation chromatography was performed with an Agilent 1100 series GPC system equipped with CHEMSTATION with the addition of “GPC Add On” software to calculate the average molecular weights (M_w and M_n) against polystyrene standards. Thermal properties of compounds were investigated on a Mettler Toledo TGA/SDTA 851 Thermogravimetric Analysis (TGA) equipped with METTLER TOLEDO STAR^e software at a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ under argon flow (50 mL min^{-1}). The glove box (Plas Labs. 855-AC/220) was equipped with spectrograde Argon. The structural analysis was performed on an automated Renishaw InVia Reflex Raman microscopy system (Renishaw Plc., New Mills, Wotton-under-Edge, UK) equipped with a 514-nm laser, which was used for all the experiments. The XRD patterns of samples were taken at room temperature between $2\theta = 5^\circ$ and 40° on a BRUKER

D8 Advance X-ray diffractometer equipped with a sealed tube copper target ($\text{ICu-K}_\alpha = 1.54056\text{ \AA}$).

Synthesis

Poly(dichlorophosphazene) (2) was prepared by ring opening polymerization of hexachlorocyclotriphosphazatriene (1) at $250\text{ }^\circ\text{C}$ in a sealed tube as described elsewhere [24].

Synthesis of poly[bis(4-pyridinoxy)phosphazene] (3)

4-Hydroxypyridine (3.28 g, 34.4 mmol) was dissolved in 30 mL THF and added dropwise to a suspension of NaH (1.38 g, 34.4 mmol) in 20 mL THF and let to stir over 3 h. The sodium salt of 4-hydroxypyridine was added dropwise a stirring solution of poly(dichlorophosphazene) (2) (2 g, 17.2 mmol) in 100 mL of THF and stirred for 2 h. The reaction mixture was then heated to reflux for 5 days. The polymer solution was then cooled to room temperature and concentrated by using rotary evaporator until becoming viscous. The polymer (3) was washed with ultra-pure water

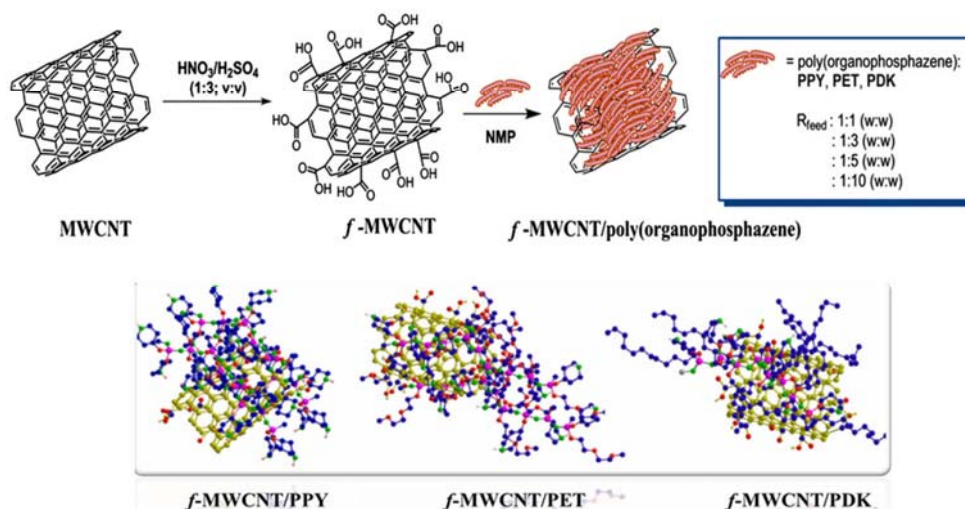


Fig. 2 Schematic formation mechanism and structures of *f*-MWCNT/PPY, *f*-MWCNT/PET, and *f*-MWCNT/PDK nanocomposites

(3 × 250 mL), ethanol (3 × 100 mL), and *n*-hexane (3 × 100 mL) in dialysis membrane (Mw: 2000). Then the polymer (**3**) was dried in a vacuum oven for 36 h at 60 °C to yield 2.3 g (57.3 %) of pale yellow solid (Anal. Calcd. for [C₁₀H₈N₃O₂P]_n: C, 51.49; H, 3.46; N, 18.03. Found: C, 51.58; H, 3.51; N, 17.94 %). ¹H-NMR (D₂O) δ = 7.91 (br.s, 2H pyrene proton), δ = 6.71 (br.s, 2H pyrene proton). ³¹P {¹H} NMR (D₂O), δ = −11.43 (br.s, P(OC₅H₄N)₂). GPC: Mw = 3.9 × 10⁵ with PDI = 2.3.

Synthesis of poly[(4-pyridinoxy)(1-dodecanoxy)phosphazene] (**4**)

1-Dodecanol (3.52 g, 18.9 mmol) was dissolved in 15 mL THF and added dropwise to a suspension of NaH (0.69 g, 18.9 mmol) in 15 mL THF and let to stir over 2 h. 4-Hydroxypyridine (1.8 g, 18.9 mmol) was dissolved in 15 mL THF and added dropwise to a suspension of NaH (0.69 g, 18.9 mmol) in 15 mL THF and let to stir over 2 h. Sodium 1-dodecanoxide was added dropwise to a stirring solution of poly(dichlorophosphazene) (**2**) (2 g, 17.2 mmol) in 100 mL of THF and stirred for 1 h. The sodium salt of 4-hydroxypyridine was then added dropwise and the reaction was heated to reflux for 5 days. The polymer solution was then cooled to room temperature and concentrated by using rotary evaporator until becoming viscous. The polymer (**4**) was washed with ultra-pure water (3 × 250 mL), ethanol (3 × 100 mL), and *n*-hexane (3 × 100 mL) in dialysis membrane (Mw: 2000). Then the polymer (**4**) was dried in a vacuum oven for 36 h at 60 °C to yield 2.5 g (44.8 %) of pale

yellow solid (Anal. Calcd. for [C₁₇H₂₉N₂O₂P]_n: C, 62.92; H, 9.01; N, 8.64. Found: C, 63.08; H, 9.21; N, 8.60 %). ¹H-NMR (D₂O) δ = 7.92 (br.s, 2H pyridine protons), δ = 6.84 (br.s, 2H pyridine protons), δ = 3.54 (br.t, 2H, aliphatic methylene protons), δ = 1.29 (br.m, 18H, aliphatic methylene protons), δ = 0.88 (br.m, 3H, aliphatic methyl protons). ³¹P {¹H} NMR (D₂O) δ = −2.10 (br.s, 1P, P(OC₁₂H₂₅)₂), δ = −10.24 (br.s, 1P, P(OC₁₂H₂₅)(OC₅H₄N)), δ = −11.59 (br.s, 1P, P(OC₅H₄N)₂). GPC: Mw = 5.4 × 10⁵ with PDI = 2.4.

Synthesis of poly[(4-pyridinoxy)(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)phosphazene] (**5**)

2-(2-Methoxyethoxy)ethanol (2.27 g, 18.9 mmol) was dissolved in 15 mL THF and added dropwise to a suspension of NaH (0.69 g, 18.9 mmol) in 15 mL THF and let to stir over 2 h. 4-Hydroxypyridine (1.8 g, 18.9 mmol) was dissolved in 15 mL THF and added dropwise to a suspension of NaH (0.69 g, 18.9 mmol) in 15 mL THF and let to stir over 2 h. The sodium salt of 2-(2-methoxyethoxy)ethanol was added dropwise to a stirring solution of poly(dichlorophosphazene) (**2**) (2 g, 17.2 mmol) in 100 mL THF and stirred for 1 h. The sodium salt of 4-hydroxypyridine was then added dropwise and the reaction was heated to reflux for 5 days. The polymer solution was then cooled to room temperature and concentrated by using rotary evaporator until becoming viscous. The polymer (**5**) was washed with ultra-pure water (3 × 250 mL), ethanol (3 × 100 mL), and *n*-hexane (3 × 100 mL) in dialysis membrane (Mw: 2000). Then the

polymer (**5**) was dried in a vacuum oven for 36 h at 60 °C to yield 2.8 g (63 %) of pale yellow solid (Anal. Calcd. for $[C_{10}H_{15}N_2O_4P]_n$: C, 46.50; H, 5.86; N, 10.85. Found: C, 46.68; H, 5.72; N, 10.70 %). ^1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 7.77 (br.s, 2H, pyridine protons), δ = 6.39 (br.s, 2H, pyridine protons), δ = 4.06 (br.t, 2H, aliphatic methylene protons), δ = 3.74 (br.t, 2H, aliphatic methylene protons), δ = 3.61 (br.t, 2H, aliphatic methylene protons), δ = 3.51 (br.t, 2H, aliphatic methylene protons), δ = 3.33 (br.s, 3H, aliphatic methyl protons). ^{31}P $\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$) δ = -8.26 (br.m, $P(OC_3H_4N)(OC_2H_4O)_2CH_3$). GPC: Mw = 4.3×10^5 with PDI = 2.6.

Synthesis of PPY, PDK, and PET

$HCl_{(g)}$ was generated by dropwise addition of H_2SO_4 with a dropping funnel onto NaCl powder placed in a two-necked round bottom 250 mL flask and generated $HCl_{(g)}$ was directly fed into the THF solutions of polymers (**3**, **4**, and **5**) and allowed to bubble for 3 h. The protonation reactions of polymers (**3**, **4**, and **5**) with $HCl_{(g)}$ was confirmed by the precipitation of protonated polymers (PPY, PDK, and PET) in the solutions.

Synthesis and functionalization of MWCNT

MWCNTs were synthesized by the catalytic decomposition of acetylene (C_2H_2) over the nickel/magnesium oxide catalyst (Ni/MgO, 5 wt% Ni). The catalyst was prepared via impregnation method from $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ solution in ethanol. Supported catalyst was placed in a horizontal fixed-bed flow reactor in a quartz boat which was inserted in a quartz tube and was calcined in air at 600 °C. After the calcination, the catalyst was reduced in hydrogen flow (20 mL/min) for 2 h at 600 °C. To grow the MWCNTs, the decomposition of acetylene flow (60 mL/min) was carried out at 650 °C for 30 min, after that the reactor was cooled to room temperature under helium atmosphere and MWCNTs were collected from the quartz boat. The MWCNTs were oxidized thermally at 350 °C and treated with HCl (37 %) to remove the catalytic residues. *f*-MWCNTs was obtained by sonication of purified MWCNTs in a mixture of concentrated sulfuric and nitric acid (3:1 by volume) for 24 h at 200 rpm and at 40 °C. The solution was centrifuged at 4000 rpm for 1 h and the excess of acid was removed. The acid-treated material was redispersed in ethanol to remove the acid by at least 5 times and with the help of ultrasonic bath. The *f*-MWCNTs were collected by centrifugation at 4500 rpm for 30 min and dried under vacuum overnight at 60 °C.

Preparation of nanocomposites

f-MWCNT/PPY, *f*-MWCNT/PDK, *f*-MWCNT/PET composites at different feed ratios of the protonated polymers

(PPY, PDK, PET) [$R_{feed} = 1:1; 1:3; 1:5; 1:10$ (w/w)] were prepared by similar synthetic procedure. In a typical experiment, *f*-MWCNTs and protonated polymers (PPY, PDK, PET) were placed in a 50-mL round bottomed flask in 5 mL NMP. The mixture was treated with an ultrasonic bath for 3 h and then placed on a magnetic stirrer with an oil bath. The reaction mixture was then heated and maintained around 80 °C for 2 days. After cooling to room temperature the reaction mixture was diluted into dichloromethane (300 mL) and washed with water (5×50 mL) until the water phase was nearly colorless. The solvent (DCM) was removed and the black solid was dried under vacuum at 60 °C for 3 days to give composites.

Results and discussion

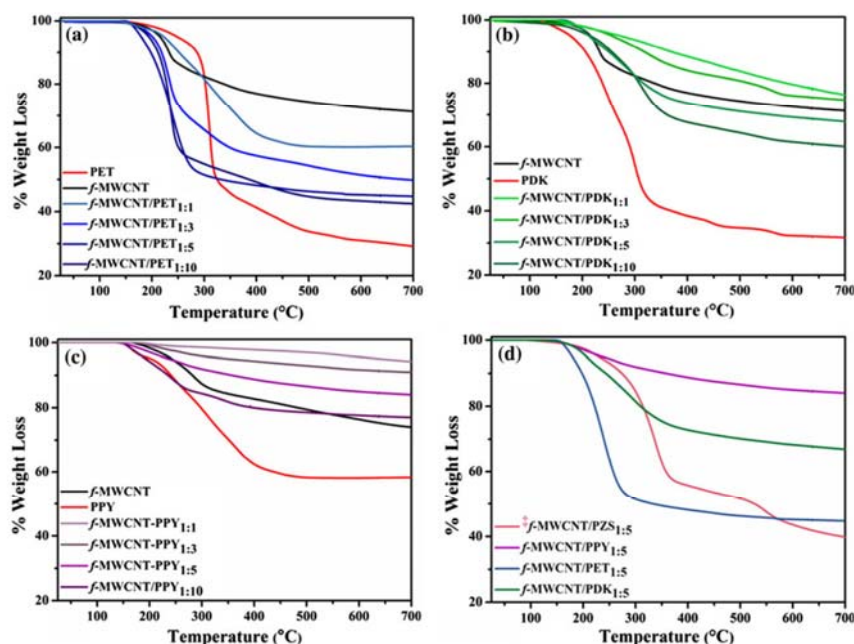
Functionalization of CNTs is one of the most studied areas in the CNT researches. For the functionalization of CNTs, several strategies have been designed, such as end and defect-chemistry [25], endohedral functionalization [26], ionic chemistry (doping) [27], covalent sidewalls functionalization [28, 29], non-covalent functionalization [30], and ionic functionalization [31]. The purpose of this study is to prepare soluble and thermally stable *f*-MWCNT/poly(organophosphazene) composites by using ionic interaction between *f*-MWCNTs and protonated poly(organophosphazene)s to make composites soluble even in water and organic solvents. The negative charge on MWCNTs (carboxylic acid groups) has been generated by acid treatment. The pre-functionalization of MWCNTs is important for dispersion and solubilization [32] and the acid treatment method is the simplest way, which enables further modification for other uses. Functionalization must ideally occur at the ends of the CNTs causing it to lose intrinsic capabilities [33]. The untreated MWCNTs may be dispersed in solution using ultrasonication but generally the stability of dispersed CNTs does not remain long time [33]. The pre-functionalization of CNTs with oxidation process can significantly increase the stability of suspensions [34] and the defect sites on the CNTs are usually the starting points for functionalization with other molecules [35]. In this study, the ionic functionalization approach has been preferred over other strategies [25–27, 30] because ionic functionalization generally gives much higher yield than the covalent functionalization approach [36] and the presence of ionic interaction can significantly improve the solubility in water and/or mixed polar solvents at low cost [37, 38]. Unlike the covalent amide or ester bonds, the ionic feature of MWCNT-COO⁻ +NH-R₂ bond may allow electrostatic interactions between MWCNT and biological molecules and can use as basis of developing biocompatible MWCNT/poly(organophosphazene) hybrid materials

[39]. In addition, recent developments in the field of poly(organophosphazene) showed that biocompatibility–biodegradability and chemical/physical properties of such systems can be improved by changing the polymer's side chain structure and composition [40, 41]. Especially, development of water-soluble poly(organophosphazene)s is an important advantage of this class of hybrid systems. To test the effect of polymer side groups on the solubility and decomposition rate of composites, the side groups on polyphosphazene backbone (polymers 3–5) have been varied (Fig. 1).

The most widely used method for the synthesis of stable linear poly(organophosphazenes) is a two-step reaction sequence, in which the first step involves the preparation of poly(dichlorophosphazene) and the second step requires the replacement of the chlorine atoms by reactions with organic or organometallic nucleophiles [9]. Hence, poly(dichlorophosphazene) (2) has been synthesized [24] through thermal ring opening polymerization of hexachlorocyclotriphosphazatriene (1) to prepare high-molecular weight polymer. We have espoused 4-hydroxypyridine as a side group [42–44] to enhance the ionic interaction between polymers

and carboxylic acid groups on *f*-MWCNTs and synthesized fully 4-hydroxypyridine substituted polymer 3. In polymers 4 and 5, the amounts of 4-hydroxypyridine have been kept in a constant (50 %) and the side groups 1-dodecanol and 2-(2-methoxyethoxy)ethanol, respectively, have been changed. Polymers 3–5 have been characterized by ^1H NMR, ^{31}P NMR, and elemental analysis. Average molecular weight and molecular weight distributions (PDI) of polymers 3–5 have been determined by GPC/SEC. All the results (summarized in “Experimental section”) are consistent with the predicted polymer compositions. Protonated poly(organophosphazene)s (PPY, PDK, PET) have been generated [17] by the reaction of polymers 3–5 with $\text{HCl}_{(\text{g})}$ and the protonation reactions are substantiated by the precipitation of protonated polymers (PPY, PDK, and PET) in the organic solvent. All composites (*f*-MWCNT/PPY, *f*-MWCNT/PDK, *f*-MWCNT/PET) were prepared according to Fig. 2 with selected feed ratios of the PPY, PDK, and PET.

Figure 3 shows comparative TGA results of all synthesized composites, polymers, and *f*-MWCNT in this study. It is clearly seen from Fig. 3 that *f*-MWCNT has an onset



$\ddagger$ *f*-MWCNT/PZS_{1:5} composite has been reported in our previous work [17].

Fig. 3 Comparative TGA results of **a** *f*-MWCNT, PET, and *f*-MWCNT/PETs, **b** *f*-MWCNT, PDK, and *f*-MWCNT/PDKs, **c** *f*-MWCNT, PPY, and *f*-MWCNT/PPYs, and **d** all composites with selected feed ratio [17]

decomposition temperature of 235 °C and the percent weight loss of the sample reaches to 23 % between 200 and 400 °C. This decomposition behavior of *f*-MWCNT can be attributed to the loss of functional groups (mostly –COOH) from the outer surface of *f*-MWCNT [17]. Hence, estimation of carboxylic acid functionality from the TGA curves give ~53 –COOH groups per 1000 C atoms. It is known that the thermal stability of alkylpolyphosphazenes are not high as aryloxy polyphosphazenes and hence, the polymer PDK start to lose HCl functionality at 150 °C and other functionalities up to 400 °C with a total weight loss of 62 % in a single step (Fig. 3b). The composites of *f*-MWCNT with PDK show better thermal stability than the parent compounds due to the interaction between the PDK and *f*-MWCNT. Thus, *f*-MWCNT/PDK_{1:1} has a 10 % weight loss at ~370 °C while the decomposition temperature of the higher polymer feed composites [$R_{\text{feed}} = 1:3; 1:5; 1:10$ (w:w)] decreases with the increasing polymer content. However, the solubility tests show that composites with lower PDK feed ratios have low solubility. Therefore, PDK feed ratio should be adjusted to a limit to ensure both good thermal stability and solubility. The *f*-MWCNT/PDK_{1:5} has all these features and can be considered as optimal composition because lower amounts of PDK give lower solubility while the *f*-MWCNT/PDK_{1:10} has low thermal stability. The polymer PET starts to decompose between 255 and 352 °C and this one-step decomposition can be attributed to loss of HCl moiety and substituted groups on polymer with a total weight loss of 56 % (Fig. 3a). Unlike the alkyl-substituted polyphosphazene (PDK), the polymer PET has lower interaction with *f*-MWCNT. The thermal stability of the resulting composites is lower than the parent compounds. The initial composite (*f*-MWCNT/PET_{1:1}) starts to decompose at 220 °C with a single step up to 410 °C. *f*-MWCNT/PET composites with higher PET feed ratios [$R_{\text{feed}} = 1:3; 1:5; 1:10$ (w:w)] have lower and approximately same decomposition start/end temperatures but the char yields of the composites decrease with higher PET feed ratios. However, the solubility of *f*-MWCNT/PET composites with low-PET feed ratios has low solubility. Therefore, *f*-MWCNT/PET_{1:5} has been selected as optimal *f*-MWCNT/PET composition (Fig. 3a). As a result of high oxypyridine content *f*-MWCNT/PPY composites have better thermal stability due to the higher ionic interaction between the quaternary nitrogen groups on PPY and –COO[−] moieties on the *f*-MWCNT. The initial decomposition between 150 and 190 °C of PPY gives ~4 % weight loss which can be used to calculate the quaternary nitrogen percentage or HCl content of the polymer. Evaluation of the initial weight loss gives ~0.35 HCl group on per repeating unit of polymer chain or ~0.7 HCl per oxypyridine group. Higher amount of HCl group on polymer could not be achieved by forcing

polymer under vigorous reaction condition due to the precipitation of the polymer in the THF solution. However, considering the –COOH moiety on per 1000 C atom (~53) the quaternarised nitrogen atoms on the PPY are sufficient to enable enough interaction between the *f*-MWCNT with PPY. Experimental results also promote this hypothesis and thus even the *f*-MWCNT/PPY_{1:1} has superior thermal characteristics than both the starting materials and the other composites derived from PET and PDK. The total decomposition of the *f*-MWCNT/PPY_{1:1} between 200 and 700 °C is only 6 % and decomposition behavior of the composite is completely different than the parent materials. For example the *f*-MWCNT has 6 % weight loss (degradation of –COOH moiety) between 170 and 340 °C while the total weight loss of the *f*-MWCNT/PPY_{1:1} is only 1.6 % in the same temperature range. However, the *f*-MWCNT/PPY_{1:1} does not have good solubility and therefore higher feed ratios of PPY should be used. The composite *f*-MWCNT/PPY_{1:3} has similar but a bit lower thermal stability behavior than the *f*-MWCNT/PPY_{1:1} and total weight loss is only 8.6 % between 180 and 700 °C. However, the solubility of *f*-MWCNT/PPY_{1:3} is still low to keep the solution stable for several days. Thermal decomposition of *f*-MWCNT/PPY_{1:5} starts at 172 °C and this single-step slow decomposition process goes up to 700 °C with a char yield of 84 %. Also *f*-MWCNT/PPY_{1:5} exhibits good solubility in water. Hence, the optimum polymer feed ratio for *f*-MWCNT/PPY composites can be suggested as *f*-MWCNT/PPY_{1:5}. Unlike the *f*-MWCNT-PPY composite with $R_{\text{feed}} = 1:5$ (w:w) the decomposition behavior of

Table 1 Thermal behavior of synthesized compounds

Compounds	T_{d10} (°C) ^a	% Char yield ^b
<i>f</i> -MWCNT	232	71
PET	286	29
PDK	205	31
PPY	240	58
<i>f</i> -MWCNT/PET _{1:1}	252	60
<i>f</i> -MWCNT/PET _{1:3}	218	49
<i>f</i> -MWCNT/PET _{1:5}	197	44
<i>f</i> -MWCNT/PET _{1:10}	211	42
<i>f</i> -MWCNT/PDK _{1:1}	370	76
<i>f</i> -MWCNT/PDK _{1:3}	318	74
<i>f</i> -MWCNT/PDK _{1:5}	250	68
<i>f</i> -MWCNT/PDK _{1:10}	249	60
<i>f</i> -MWCNT/PPY _{1:1}	–	94
<i>f</i> -MWCNT/PPY _{1:3}	–	91
<i>f</i> -MWCNT/PPY _{1:5}	357	84
<i>f</i> -MWCNT/PPY _{1:10}	235	77

^a Temperature at 10 % weight loss

^b % Residue under N₂ atm. at 700 °C

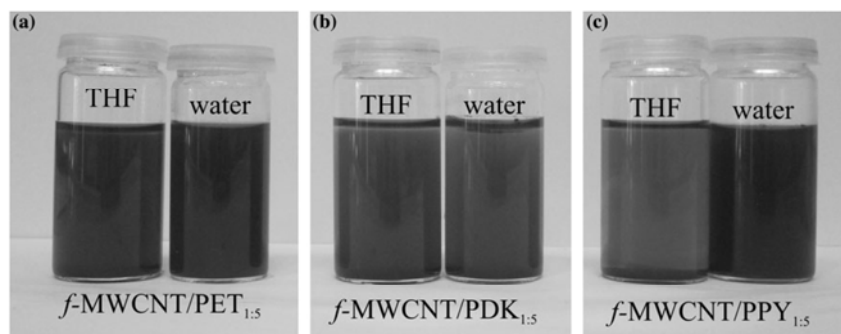


Fig. 4 Photographs of **a** f -MWCNT/PET_{1:5}, **b** f -MWCNT/PDK_{1:5}, and **c** f -MWCNT/PPY_{1:5} nanocomposites in THF and water

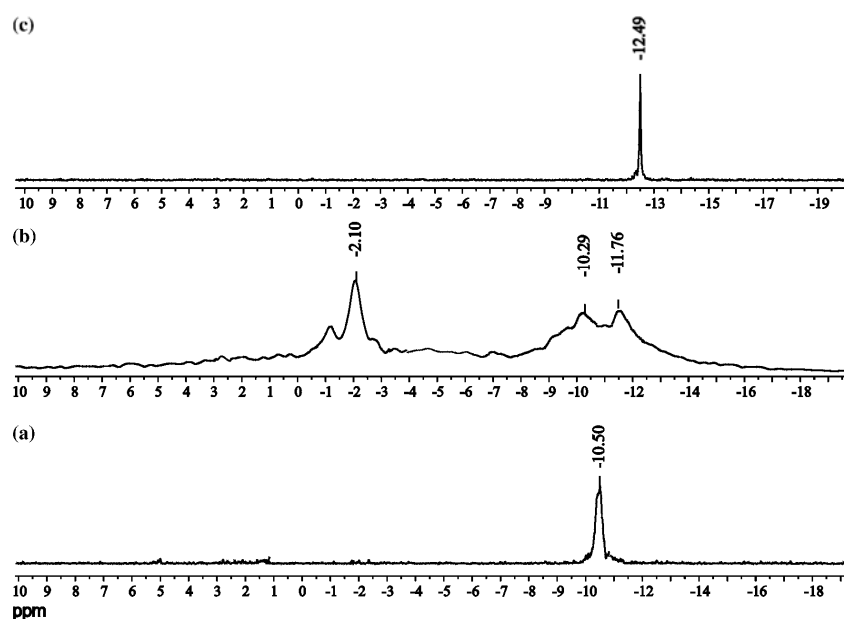


Fig. 5 ^{31}P NMR spectra of **a** f -MWCNT/PPY_{1:5}, **b** f -MWCNT/PDK_{1:5}, and **c** f -MWCNT/PET_{1:5} nanocomposites

f -MWCNT/PPY_{1:10} is very similar to parent PPY and represents very good solubility in water. In Fig. 3d, we have also represented comparative TGA results of all synthesized composites with $R_{\text{feed}} = 1:5$ (w:w) in this study and our previous study [17]. In this study, we have achieved better thermal stability than former reported composites, composed of f -MWCNT/poly(4-

pyridinoyl)(phenoxy)phosphazene with $R_{\text{feed}} = 1:5$ (w:w). Some thermal behaviors of all synthesized compounds have been represented in Table 1.

The solubility of all the composites in water is greatly enhanced by anchoring the ionic segment of the polymers on the surfaces of f -MWCNTs while long-chain hydrophilic (in f -MWCNT/PET_{1:5}) and hydrophobic (in f -MWCNT/

PDK_{1.5}) segments are oriented toward organic phase. Thus, modified MWCNTs can be solubilized in common organic solvents and water at the same time. To show examples of the solutions of the *f*-MWCNT/PET_{1.5}, *f*-MWCNT/PDK_{1.5}, and *f*-MWCNT/PPY_{1.5}, composites have been prepared in deionized water and THF with 3 mg/mL concentrations by sonication for 5 min in an ultrasonic bath. The resulting suspensions have been allowed to stand for 3 days at room temperature. The solubility tests of the *f*-MWCNT/PET_{1.5} and *f*-MWCNT/PDK_{1.5} show that the nanocomposites are freely soluble in THF and water where the solubility of the nanocomposite *f*-MWCNT/PET_{1.5} is higher than *f*-MWCNT/PDK_{1.5} in both solvents (Fig. 4a, b) which can be referred to the amphiphilic character of the ethylene glycol moieties in polymer (PET). It is one of the most useful approaches to improve the dispersion of CNTs in aqueous media and also one of the most preferred species for its good solubility [45, 46]. In case of *f*-MWCNT/PPY_{1.5}, because the solubility of the composite is only driven by the electrostatic interaction between PPY and *f*-MWCNT, *f*-MWCNT/PPY_{1.5} is freely soluble in water and less soluble in organic solvents such as THF (Fig. 4c).

Figure 5 shows ³¹P NMR spectra of *f*-MWCNT/PET_{1.5}, *f*-MWCNT/PDK_{1.5}, and *f*-MWCNT/PPY_{1.5}. The ³¹P NMR spectrum of *f*-MWCNT/PPY_{1.5} (D₂O) clearly shows that there is only one phosphorus resonance in the spectrum situated at −10.50 ppm (Fig. 5a). In the ³¹P NMR spectrum of *f*-MWCNT/PDK_{1.5} (D₂O) peaks situated at −2.10, −10.24, and −11.59 ppm are assigned to [P(OC₁₂H₂₅)₂], [P(OC₁₂H₂₅)(OC₅H₄N)], and [P(OC₅H₄N)₂] groups, respectively, in PDK (Fig. 5b). The major peak at −12.49 ppm in the ³¹P NMR spectrum of *f*-MWCNT/PET_{1.5} (CDCl₃) is attributed to the [P(OC₅H₄N)(OC₂H₄O)₂CH₃] moiety (Fig. 5c).

The phosphorus-coupled ¹H NMR parameters of *f*-MWCNT/PET_{1.5}, *f*-MWCNT/PDK_{1.5}, and *f*-MWCNT/PPY_{1.5} composites are summarized in Table 2. ¹H NMR spectra of all composites with *R*_{feed} = 1:5 (w:w) are observed as broad resonances and slightly shifted to high or low field due to the formation of composite materials and

interactions between *f*-MWCNT and originating polymers (3–5). The ¹H NMR spectrum of *f*-MWCNT/PPY_{1.5} (D₂O) shows two groups of proton resonances centered at δ = 7.79 and 6.49 ppm, which belong to substituted pyridine protons. In the ¹H NMR spectrum (CDCl₃) of *f*-MWCNT/PET_{1.5}, pyridine protons are situated at δ = 8.41 and 7.23 ppm, aliphatic methylene proton resonances are centered at δ = 4.04, 3.74, 3.61, and 3.51 ppm and aliphatic methyl protons are in δ = 3.35 ppm. The ¹H NMR spectrum of *f*-MWCNT/PDK_{1.5} (D₂O) indicates that the pyridine protons are in δ = 7.81 and 6.74 ppm, aliphatic methylene protons are situated at δ = 3.55 ppm (−OCH₂−) and δ = 1.17 ppm (−CH₂−) as overlapped broad resonance. Aliphatic methyl protons are centered at δ = 0.74 ppm (Table 2).

The XRD patterns of the MWCNT, *f*-MWCNT, *f*-MWCNT/PPY_{1.5}, *f*-MWCNT/PET_{1.5}, *f*-MWCNT/PDK_{1.5} nanocomposites, and related polymers (PPY, PDK, and PET) are represented in Fig. 6. The typical peak of MWCNT structure centered at 2θ = 26° is clearly observed and the influence of acid treatment and polymer attachment on the MWCNT structure is shown on the diffraction patterns of *f*-MWCNT and all nanocomposites. After functionalization process, *f*-MWCNT exhibits a broad and low peak situated at 2θ = 26°, corresponding to low-structural organization carbons as expected [5, 47]. Hence, we can say attachment of −COOH functional groups on the surface of nanotube have created disorder. This peak also indicates that the interplanar distance is about 0.342. The PPY polymer shows three low and broad peaks at 2θ = 20°, 22.6°, and 25.2°. *f*-MWCNT/PPY_{1.5} sample shows the characteristics of parent (PPY and *f*-MWCNT) compounds, three broad peaks situated at 2θ = 20°, 22.6°, and 26° (Fig. 6a). In the XRD pattern of the PET sample revealed the presence of one broad peak at 2θ = 22.5° and the XRD pattern of the related composite (*f*-MWCNT/PET_{1.5}) showed mixing of the peaks appearing in the *f*-MWCNT and free PET sample at 2θ = 22.5° and 26° (Fig. 6b). The XRD patterns of synthesized PDK and *f*-MWCNT/PDK_{1.5} composite are shown in Fig. 6c.

Table 2 ¹H NMR parameters of *f*-MWCNT/PET_{1.5}, *f*-MWCNT/PDK_{1.5}, and *f*-MWCNT/PPY_{1.5}

Compounds	δ (ppm) Pyridine	δ (ppm) Aliphatic methylene	δ (ppm) Aliphatic methyl
<i>f</i> -MWCNT/PET _{1.5} ^a	8.41 (br, 2H) 7.23 (br, 2H)	4.04 (br, 2H) 3.74 (br, 2H) 3.61 (br, 2H) 3.50 (br, 2H)	3.35 (br, 3H)
<i>f</i> -MWCNT/PDK _{1.5} ^b	7.89 (br, 2H) 6.74 (br, 2H)	3.55 (br, 2H) 1.17 (br, 18H)	0.74 (br, 3H)
<i>f</i> -MWCNT/PPY _{1.5} ^b	7.79 (br, 2H) 6.49 (br, 2H)		

^a 500 MHz ¹H NMR measurement in CDCl₃ solutions at 298 K

^b 500 MHz ¹H NMR measurement in D₂O solutions at 298 K

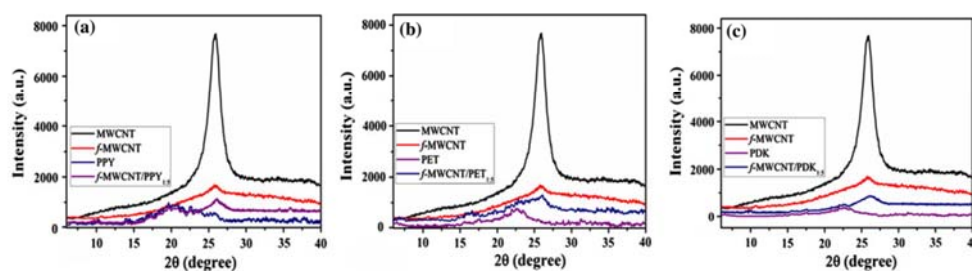


Fig. 6 Comparative XRD patterns of the MWCNT, *f*-MWCNT a PPY and *f*-MWCNT/PPY_{1:5}, b PET and *f*-MWCNT/PET_{1:5}, and c PDK and *f*-MWCNT/PDK_{1:5}

Comparing the pattern of composite (*f*-MWCNT/PDK_{1:5}) with the parent materials there is also two broad peaks situated at $2\theta = 22.5^\circ$ and 26° corresponding to the characteristic XRD peaks of free polymer (PDK $2\theta = 22.5^\circ$) and *f*-MWCNT ($2\theta = 26^\circ$).

The Raman spectra of MWCNT, *f*-MWCNT, *f*-MWCNT/PPY_{1:5}, *f*-MWCNT/PET_{1:5}, and *f*-MWCNT/PDK_{1:5} composites are represented in Fig. 7. MWCNT exhibits two peaks at 1347 and 1572 cm^{-1} . The first peak situated at 1347 cm^{-1} is identified as D band and is assigned to disordered structures. The second peak, centered at 1572 cm^{-1} is identified as G band and is assigned to the active E_{2g} vibration of graphite [5]. By determining the intensity ratio between these two bands (I_{1347}/I_{1572}), a quantitative measure of defect density in the CNT sidewall can be determined [5]. The Raman spectrum of *f*-MWCNT indicates that the *f*-MWCNT have long-range order with defect sites along the sidewall. The Raman spectrum of the nanocomposites shows no determinable displacement in the D and G bands. It is interesting to notice that the intensity ratio of the D and G bands (I_{1347}/I_{1572}) are not significantly changed after the formation of composite materials. This result may indicate the formation of defect sites on the sidewalls and the enveloping of the polymer on nanotube surface as observed on XRD pattern in Fig. 7.

HRTEM is a powerful technique for the characterization of CNTs and polymer/CNT hybrid materials [48–50]. Core-shell structures of polymer-grafted MWCNTs can be easily observed by HRTEM and also size of the polymer and CNTs can be measured. Hence, HRTEM have been used to view the structure of the synthesized MWCNT–polymer composites. During HRTEM analysis of *f*-MWCNT/PPY_{1:5}, *f*-MWCNT/PET_{1:5}, and *f*-MWCNT/PDK_{1:5}, EDX has also been used to confirm the presence of phosphorus in the nanocomposites. Figure 8 depicts the surface morphology of MWCNTs after poly(organophosphazene) modifications. The clear and smooth MWCNTs surface has been covered by amorphous soft polymers after functionalization process and individual nanotubes or small nanotube bundles have been observed.

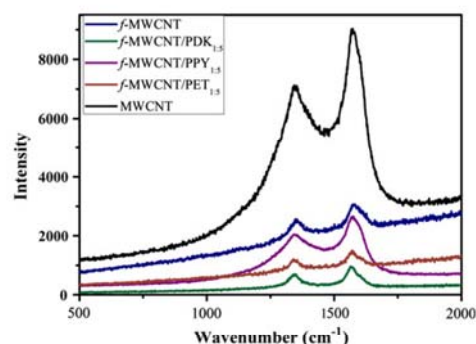


Fig. 7 Raman spectra of MWCNT, *f*-MWCNT, *f*-MWCNT/PDK_{1:5}, *f*-MWCNT/PPY_{1:5}, and *f*-MWCNT/PET_{1:5}

f-MWCNTs with different inner (8–10 nm) and outer diameters (15–30 nm) were recorded by HRTEM (Fig. 8a–c). As shown in Fig. 8a–c, polymers (PPY, PET, and PDK) have been attached to the –COOH groups of the *f*-MWCNTs. The thicknesses of the polymers on *f*-MWNTs are not constant. Measured shell thicknesses of PET, PPY, and PDK on *f*-MWCNTs are in the range between 2.5 and 3.75, 2.08 and 4.17, and 2.14 and 2.50, respectively (Fig. 8a–c). EDX analysis shows that all nanocomposites possess identical compositions of polymers whereas the nanotubes are composed of carbon and oxygen (Fig. 8).

Conclusion

In conclusion, PPY-, PET-, and PDK-functionalized *f*-MWCNT composites with four different polymer feed ratios [$R_{\text{feed}} = 1:1, 1:3, 1:5, 1:10$ (w:w)] have been fabricated by ionic interaction between cationic polymer and –COOH-functionalized *f*-MWCNTs. TGA studies revealed that the stability of all the synthesized composites are reduced by increasing polymer feed

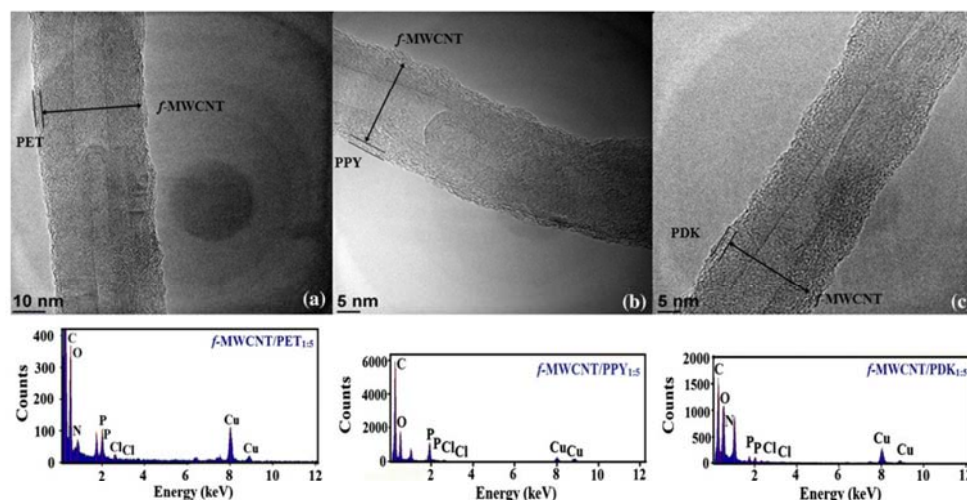


Fig. 8 HRTEM images and EDX analysis of **a** *f*-MWCNT/PET_{1:5}, **b** *f*-MWCNT/PPY_{1:5}, and **c** *f*-MWCNT/PDK_{1:5} nanocomposite

ratio, and optimum *f*-MWCNT/poly(organophosphazene) feed ratio is $R_{\text{feed}} = 1:5$ (w:w) by considering thermal stability and solubility of all the synthesized composites. The structural and morphological characterizations of composites with selected polymer feed ratio have been carried out by ^1H , ^{31}P NMR, XRD, Raman, EDX, and HRTEM analysis. We have also demonstrated that the solubility and the thermal stability of *f*-MWCNT/poly(organophosphazene) hybrid systems can be controlled by variation of the side groups on polymer. Hence, poly(organophosphazene)s are very attractive candidates for advanced dispersing agents of CNTs. The ionic interactions between side chains of the polymers ensure strong binding of the polycations to the *f*-MWCNTs surface, and mode of the interactions in the MWCNT–polymers is due to the variability of degree of derivatization of chemical and physical properties of side chains in polymers. In addition, thermal stability of MWCNT/poly(organophosphazene) systems are better than most of the reported composites.

Acknowledgements The authors thank Gebze Institute of Technology (GIT) for the provided financial support. The authors would like to thank to Prof. Dr. Ali ATA for HRTEM and XRD analysis from Gebze Institute of Technology Department of Material Science and Engineering. In addition, we also acknowledge the use of Raman facilities of Yeditepe University under the supervision of Prof. Dr. Mustafa ÇULHA and Şaban KALAY.

References

- Spitalsky Z, Tasis D, Papagelis K, Galiotis C (2010) Prog Polym Sci 35:357
- Thess A, Lee R, Nikolaev P, Thess A, Lee R, Nikolaev P, Dai H, Petit P, Robert J, Xu C, Lee YH, Kim SG, Rinzler AG, Colbert DT, Scuseria GE, Tománek D, Fischer JE, Smalley RE (1996) Science 273:483
- Palacin T, Khanh HL, Jouselme B, Jegou P, Filoramo A, Ehli C, Guldi DM, Campidelli S (2009) J Am Chem Soc 131:15394
- Yuan WZ, Zhao H, Shen XY, Mahtab F, Lam JWY, Sun JZ, Tang BZ (2009) Macromolecules 42:9400
- Wepasnick KA, Smith BA, Bitter JL, Fairbrother DH (2010) Anal Bioanal Chem 396:1003
- Lin Y, Zhou B, Fernando KAS, Liu P, Allard LF, Sun YP (2003) Macromolecules 36:7199
- Sano M, Kamino A, Shinkai S (2001) Angew Chem Int Ed 40:4661
- Sahoo NG, Rana S, Cho JW, Li L, Chan SH (2010) Prog Polym Sci 35:837
- Mark JE, Allcock HR, West R (1992) Inorganic polymers. Englewood Cliffs, Prentice Hall
- Greish YE, Bender JD, Lakshmi S, Brown PW, Allcock HR, Laurencin CT (2005) Biomaterials 26:1
- Orme CJ, Stewart FF (2005) J Membr Sci 253:243
- Guglielmi M, Brusatin G, Facchin G, Gleria M (1999) Appl Organomet Chem 13:339
- Hacivelioglu F, Özden S, Çelik SU, Yeşilot S, Kılıç A, Bozkurt A (2011) J Mater Chem 21:1020
- Fu J, Huang X, Huang Y, Zhang J, Tang X (2009) Chem Commun 9:1049
- Zhang P, Huang X, Fu J, Huang Y, Tang X (2010) Macromol Mater Eng 295:437
- Park HJ, Heo HY, Lee SC, Park M, Lee SS, Kim J, Chang JY (2006) J Inorg Organomet Polym Mater 16:359
- Okutan E, Aydın GO, Hacivelioglu F, Kılıç A, Beyaz SK, Yeşilot S (2011) Polymer 52:1241
- Görür M, Yılmaz F, Kılıç A, Şahin ZM, Demirci A (2011) J Polym Sci Pol Chem 49:3193
- Deng M, Kumbar SG, Wan Y, Toti US, Allcock HR, Laurencin CT (2010) Soft Matter 6:3119

20. Liu J, Rinzler AG, Dai H, Hafner JH, Bradley RK, Boul PJ, Lu A, Iverson T, Shlimov K, Huffman CB, Rodriguez-Macias F, Shon YS, Lee TR, Colbert DT, Smalley RE (1998) *Science* 280:1253
21. Zhao W, Song C, Pehrsson PE (2002) *J Am Chem Soc* 124:12418
22. Hiura H, Ebbesen TW, Tanigaki K (1995) *Adv Mater* 7:275
23. Mickelson ET, Chiang IW, Zimmerman JL, Boul PJ, Lozano J, Liu J, Smalley RE, Hauge RH, Margrave JL (1999) *J Phys Chem B* 103:4318
24. Allcock HR, Kugel RL (1965) *J Am Chem Soc* 87:4216
25. Banerjee S, Hemraj-Benny T, Wong SS (2005) *Adv Mater* 17:17
26. Hirsch A (2002) *Angew Chem Int Ed* 41:1853
27. Niyogi S, Hamon MA, Hu H, Zhao B, Bhowmik P, Sen R, Itkis ME, Haddon RC (2002) *Acc Chem Res* 35:1105
28. Blake R, Gun'ko YK, Coleman J, Cadek M, Fonseca A, Nagy JB, Blau WJ (2004) *J Am Chem Soc* 126:10226
29. Liang F, Sadana AK, Peera A, Chattopadhyay J, Gu ZN, Hauge RH, Billups WE (2004) *Nano Lett* 4:1257
30. Holzinger M, Abraha J, Whelan P, Graupner R, Ley L, Hennrich F, Kappes M, Hirsch A (2003) *J Am Chem Soc* 125:8566
31. Hamon MA, Chen J, Hu H, Chen Y, Itkis ME, Rao AM, Eklund PC, Haddon RC (1999) *Adv Mater* 11:834
32. Bahr JL, Mickelson ET, Bronikowski MJ, Smalley RE, Tour JM (2001) *Chem Commun* 2:193
33. Marshall MW, Popa-Nita S, Shapter JG (2006) *Carbon* 44:1137
34. Shaffer MSP, Fan X, Windle AH (1998) *Carbon* 36:1603
35. Hamon MA, Hu H, Bhowmik P, Niyogi S, Zhao B, Itkis ME, Haddon RC (2001) *Chem Phys Lett* 347:8
36. Chen J, Hamon MA, Hu H, Chen Y, Rao AM, Eklund PC, Haddon RC (1998) *Science* 282:95
37. Chattopadhyay D, Lastella S, Kim S, Papadimitrakopoulos F (2002) *J Am Chem Soc* 124:728
38. Chattopadhyay D, Galeska I, Papadimitrakopoulos F (2003) *J Am Chem Soc* 125:3370
39. Chen J, Rao AM, Lyuksyutov S, Itkis ME, Hamon MA, Hui Hu H, Cohn RW, Eklund PC, Colbert DT, Smalley RE, Haddon RC (2001) *J Phys Chem B* 105:2525
40. Chen J, Liu H, Weimer WA, Halls MD, Waldeck DH, Walker GC (2002) *J Am Chem Soc* 124:9034
41. Andrianov AK (2009) *Polyphosphazenes for biomedical applications*. Wiley, Hoboken
42. Cho Y, Baek H, Sohn YS (1999) *Macromolecules* 32:2167
43. Carriedo GA, Alonso FJG, Garcia JL, Carbajo RJ, Ortiz FL (1999) *Eur J Inorg Chem* 6:1015
44. Diaz C, Valenzuela ML (2006) *Macromolecules* 39:103
45. Park C, Lee S, Lee JH, Lim J, Lee SC, Park M, Lee SS, Kim J, Park CR, Kim C (2007) *Carbon* 45:2072
46. Chen L, Xie H, Yu W (2011) In: Marulanda JM (ed) *Carbon nanotubes applications on electron devices*. Intech, Rijeka, p 214
47. Kong H, Gao C, Yan DY (2004) *Macromolecules* 37:4022
48. Zhao B, Hu H, Haddon RC (2004) *Adv Funct Mater* 14:71
49. Kong H, Gao C, Yan D (2004) *J Am Chem Soc* 126:412
50. Yao Z, Braid N, Botton GA, Adronov A (2003) *J Am Chem Soc* 125:16015

ÖZGEÇMİŞ

Elif OKUTAN 1981 yılında Trabzon’ da doğdu. İlköğrenimini Trabzon’da, orta öğrenimini 1999 yılında Kocaeli Körfez Oruç Reis Anadolu Lisesi’ nde tamamladı. Aynı yıl Ankara Üniversitesi Fen- Fakültesi Kimya bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2004 yılında lisans programından mezun oldu. 2004 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2006 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Prof. Dr. Adem KILIÇ’ ın danışmanlığında yüksek lisansı bitirdi. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Prof. Dr. Adem KILIÇ danışmanlığında doktora eğitimine başladı. 2008 yılında Erasmus-Hayat Boyu Öğrenme programı bursunu kazandı ve Université Paris 13 CNRS/LIMHP te Dr. Farida DARKRIM LAMARI nin laboratuvarındaki çalışmalara katıldı. Doktora eğitimi süresince GYTE ve TÜBİTAK tarafından desteklenen bilimsel araştırma projelerinde görev yaptı. 2007 yılından itibaren Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

