

**Yüksek Performanslı Benzoksazin Termosetleri İçin Reaktif
Gruplu Monomerler**

Program Kodu: 3501

Proje No: 113Z267

Proje Yürütücüsü:
Uzman Dr. Kübra DEMİR

Araştırmacı:
Doç. Dr. Barış KIŞKAN

Bursiyerler:
Bahar GÜMÜŞ
M.Sc. Büşra ŞENNİK

ŞUBAT 2016
İSTANBUL

ÖNSÖZ

Bu projede ısısal kararlılıkları yüksek polibenzoksazinler hazırlanmıştır. İlk bölümde iki ucunda fenol taşıyan tek fonksiyonlu benzoksazin monomeri iki aşamalı sentez yöntemi ile hazırlanmış ve ısısal davranışları incelenmiştir. İkinci bölümde ise iki fonksiyonlu ve alilik grup taşıyan benzoksazin monomeri yine iki aşamalı olarak sentezlenmiş ve yüksek ısısal kararlılıkları gösterilmiştir. 113Z267 numaralı bu proje Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
TABLO VE ŞEKİL LİSTELERİ.....	iii
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	5
3.1 İki Aşamalı İki Ucunda Fenol Taşıyan Benzoksazin Sentezi.....	5
3.1.1 2-((4-hydroxyphenylamino)methyl)benzene-1,4-diol Sentezi.....	5
3.1.2 3-(4-hydroxyphenyl)-3,4-dihydro-2H-benzo[e][1,3]oxazin-6-ol Sentezi.....	5
3.2 Asimetrik İki Fonksiyonlu Benzoksazin Sentezi.....	6
3.2.2 2-((fenilamino)metil)benzen-1,4-diol Sentezi.....	6
3.2.3 (3-allyl-8-phenyl-2,3,4,7,8,9-hexahydrobenzo[1,2-e:4,5-e']bis([1,3]oxazine)) Sentezi.....	6
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	7
4.1 İki Ucunda Fenol Taşıyan Benzoksazin Monomeri.....	7
4.1.1 İki Ucunda Fenol Taşıyan Benzoksazin Monomerinin Sentezi.....	7
4.1.2 İki Ucunda Fenol Taşıyan Benzoksazin Monomerinin Karakterizasyonu.....	7
4.1.3 İki Ucunda Fenol Taşıyan Benzoksazin Monomerinin Isısal Polimerizasyonunun İncelenmesi.....	9
4.1.4 İki Ucunda Fenol Taşıyan Benzoksazinin Kondenzasyonu.....	13
4.2 Asimetrik İki Fonksiyonlu Benzoksazin Monomeri.....	14
4.2.1 Asimetrik İki Fonksiyonlu Benzoksazin Monomerinin Sentezi.....	14
4.2.2 Asimetrik İki Fonksiyonlu Benzoksazin Monomerinin Karakterizasyonu.....	15
4.2.3 Asimetrik İki Fonksiyonlu Benzoksazin Monomerinin Isısal Polimerizasyonunun İncelenmesi.....	16
5. SONUÇ.....	22
KAYNAK LİSTESİ.....	23

ŞEKİL LİSTESİ

ŞEKİL 1. İKİ FONKSİYONLU BENZOKSAZİN SENTEZİ.....	2
ŞEKİL 2. POLİBENZOKSAZİN SENTEZİ.....	4
ŞEKİL 3. FENOL UÇLU BENZOKSAZİN SENTEZİ.....	7
ŞEKİL 4. FENOL UÇLU BENZOKSAZİN'İN ¹ H-NMR SPEKTRUMU.....	8
ŞEKİL 5. FENOL UÇLU BENZOKSAZİNİN IR SPEKTRUMU.....	8
ŞEKİL 6. FARKLI SICAKLIKLARDA ISITILMIŞ FENOL UÇLU BENZOKSAZİNİN IR SPEKTRUMLARI.....	9
ŞEKİL 7. FENOL UÇLU BENZOKSAZİNDEN ELDE EDİLEN POLİBENZOKSAZİNİN MUHTEMEL YAPISI.....	10
ŞEKİL 8. FARKLI SICAKLIKLARDA ISITILMIŞ FENOL UÇLU BENZOKSAZİNİN DSC TERMOGRAMLARI.....	11
ŞEKİL 9. FENOL UÇLU BENZOKSAZİNİN 250 °C'DE 5 DK KÜRLENMESİ İLE ELDE EDİLEN POLİBENZOKSAZİNİN DSC TERMOGRAMI.....	12
ŞEKİL 10. FENOL UÇLU BENZOKSAZİNİN 250 °C'DE 5 DK KÜRLENMESİ İLE ELDE EDİLEN POLİBENZOKSAZİNİN TGA TERMOGRAMI.....	13
ŞEKİL 11. ÖNCÜ POLİMER SENTEZ ŞEMASI.....	14
ŞEKİL 12. İKİ FONKSİYONLU ASİMETRİK BENZOKSAZİN MONOMERİ SENTEZİ.....	15
ŞEKİL 13. ASİMETRİK BENZOKSAZİN MONOMERİNİN ¹ H-NMR SPEKTRUMU (DMSO- D ⁶)	15
ŞEKİL 14. ASİMETRİK BENZOKSAZİN MONOMERİNİN IR SPEKTRUMU.....	16
ŞEKİL 15. FARKLI SICAKLIKLARDA ISITILMIŞ ASİMETRİK BENZOKSAZİNİN IR SPEKTRUMLARI.....	17
ŞEKİL 16. ASİMETRİK BENZOKSAZİNDEKİ ALLİL GRUBUNUN POLİMERLEŞMESİNİN IR İLE İNCELENMESİ.....	18
ŞEKİL 17. FARKLI SICAKLIKLARDA ISITILMIŞ ASİMETRİK BENZOKSAZİNİN DSC TERMOGRAMLARI.....	19
ŞEKİL 18. ASİMETRİK İKİ FONKSİYONLU BENZOKSAZİNDEN ELDE EDİLEN POLİBENZOKSAZİNİN MUHTEMEL YAPISI.....	19
ŞEKİL 19. ASİMETRİK BENZOKSAZİNİN 220 °C'DE 5 DK KÜRLENMESİ İLE ELDE EDİLEN POLİBENZOKSAZİNİN TGA TERMOGRAMI.....	20

TABLO LİSTESİ

TABLO 1. İKİ UCUNDA FENOL BULUNDURAN BENZOKSAZİN MONOMERİNİN KÜRLENME SICAKLIĞININ LİTERATÜRDEKİ BENZER BENZOKSAZİN MONOMERLERİ İLE KARŞILAŞTIRILMASI.....	11
TABLO 2. ASİMETRİK İKİ FONKSİYONLU BENZOKSAZİN MONOMERİNİN İSİSAL KARARLILIĞININ BENZER MOLEKÜLLER İLE KARŞILAŞTIRILMASI.....	20

ÖZET

Benzoksazinler ısıyla aktive olarak halka açılma reaksiyonu ile yeni gelişmiş polimerik reçinelere dönüşmektedir. Polibenzoksazinler yüksek mekaniksel, boyutsal ve ısısal kararlılık, kimyasal ve ısısal dayanıklılık gibi pek çok avantaja sahiptir. Benzoksazin monomerlerinde başlangıç maddesi olarak fenol, formaldehit ve amin (alifatik ya da aromatik) kullanılması çok iyi bir dizayn esnekliği sunmaktadır. Bu özellik farklı fonksiyonel gruplar sayesinde benzoksazine monomerlerinin yüksek kürlenme sıcaklığı (~200 °C ya da daha yüksek), işleme zorluğu ve kırılabilirlik gibi bazı sınırlandıran özelliklerinin üstesinden gelmesine imkan sağlar. Sunulan bu çalışmada, polibenzoksazin termosetlerinin ısısal dayanıklılıkları asimetrik bisbenzoksazin monomeri ve fenolik uç grup fonksiyonlanması ile geliştirilmiştir.

Fenol fonksiyonel benzoksazin monomeri geleneksel sentez yöntemlerinin dışına çıkarak iki aşamalı olarak sentezlendi ve moleküler yapı tayini FT-IR ve ¹H-NMR spektrum analizleriyle gerçekleştirildi. Yeni monomerdeki fenol gruplarının katalizör gibi davranması sebebiyle, endüstriyel uygulamayı kolaylaştıran 95 °C'ye kadar düşük polimerleşmeye başlama sıcaklığı elde edilmiştir. Ayrıca bu monomerde bulunan fenol gruplarının, kürlenirken ek çapraz bağlantı noktaları oluşturarak polibenzoksazin termosetlerinde ısısal kararlılığı % 60'a kadar arttırdığı termogravimetrik ölçümlerle saptanmıştır.

Bu çalışmada ayrıca biz bisfenol ya da bisamin türevleri kullanılmaksızın özgün asimetrik iki fonksiyonlu benzoksazin hazırlamak için sentetik bir strateji geliştirdik. Difenol gibi gruplar bulundurmadiğundan daha kısa bağlarla yapılar çapraz bağlandığından bu da bozulacak bağ sayısını azaltarak ısısal kararlılığa katkı sağlamıştır. DSC ve TGA analizleri ile ısısal polimerizasyon ve dayanıklılık araştırılmıştır. Bu malzemenin üretimi ile amaçlanan yüksek ısısal dayanıklılık ise 900 °C'de % 70 oranında kütle kaybını koruması ile ısısal analizler sonucu ortaya çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Benzoksazin, Polibenzoksazin, Termoset, Fenolik Râçine, Isısal Dayanıklılık, Yüksek Performanslı Polimerler, Isısal Kürlenme, Çapraz-bağlı Polimer

ABSTRACT

Benzoxazines are converted to newly developed polymeric resins by means of thermally activated ring-opening reactions. Polybenzoxazines have numerous advantageous properties such as good mechanical, dimensional and thermal stability, chemical and flame resistivity, enhancing their applications. Benzoxazine monomers offer enormous design flexibility because of using phenol, formaldehyde, and amine (aliphatic or aromatic) as starting materials. This property provides as a head start through different functional groups to overcome some limitations of benzoxazine monomers in terms of high curing temperature ($\sim 200^{\circ}\text{C}$ or higher), difficulty in processing and poor mechanical strength (brittleness). In the present research, we improved thermal resistance of polybenzoxazine thermosets by asymmetric bisbenzoxazine monomer and functionalization with phenolic end groups.

Out of the traditional synthetic routes, phenol functional benzoxazine monomer was synthesized in two step and molecular structure was investigated by FT-IR and ^1H -NMR spectral analysis. Because the phenol groups on this new monomer behaves as a catalyst, until 95°C low curing onset temperature was obtained which avails in the industrial application. Furthermore, the phenol groups in this monomer provided additional crosslinkable points during curing thus presumably caused an increment as 60% in the thermal resistance of polybenzoxazine proved by thermogravimetric analysis.

Herein, we improved also a synthetic strategy to prepare novel asymmetric bisbenzoxazine without using bisphenols or bisamines. Due to absence of diphenolic groups, the structures were cross-linked via shorter bonds thus the decomposable bonds were decreased by causing increment in thermal resistance. Thermal polymerization and resistance was investigated by DSC and TGA analysis. High thermal resistivity which proposed with the production of this material was appeared by thermal analysis at 900°C and 70% the char yield

Keywords: Benzoxazine, Polybenzoxazine, Thermoset, Phenolic Resin, Thermal Resistance, High Performance Polymer, Thermal Curing, Cross-linked polymer

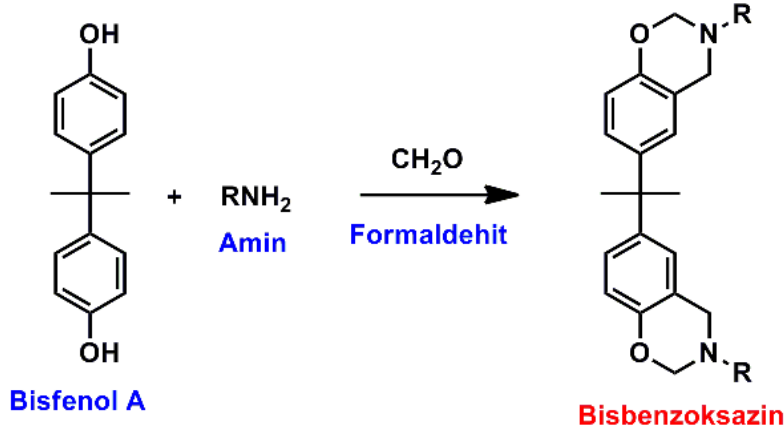
1. GİRİŞ

Mekanik ve ısısal olarak dayanıklı polibenzoksazinlerin keşfedilmesinden sonra özellikle fenolik reçineler endüstriyel ve ticari termoset uygulamalarında önemli bir yer tutmaya başlamıştır. Son yıllarda polibenzoksazinlerin kimyasallara ve suya dayanıklılığı, kürlleme sırasında hacimsel küçülme olmayışı, uzun raf ömrü, katalize ihtiyaç duymadan ve yan ürün oluşturmadan hazırlanabilmesi gibi cazip özellikleri keşfedilmiştir. Benzoksazin monomerlerinin dizayn çeşitliliği, ticari başlangıç malzemeleri olan fenol ve aminin fonksiyonlarını değiştirerek sağlanabilmektedir. Saf polibenzoksazinler termosetik reçine ailesini genişletmesine rağmen, bu termosetlerin endüstriyel uygulamalarda, kırılğan olmaları ve raf ömrünün az olması sebebiyle kullanımını daraltan sınırlamalar bulunmaktadır. Ayrıca reçinelerin hazırlanması sırasında asit ve bazların kullanılması, kullanılan ekipmanlarda korozyona sebep olmasının yanı sıra kürlenme sırasında yan ürünlerin oluşmasına (su, amonyak vb.) ve zaman zaman kürlenmiş reçinede küçük boşlukların (micro voids) oluşumuna sebep olmaktadır.

Kürlenme sıcaklığını (~200 °C ve üstü) ve kırılgenliği azaltmak ve uygulamada kolaylık sağlamak amacıyla birçok kimyager farklı stratejiler geliştirmeye çalışmıştır. Bir kısmı ısısal işlem ile çapraz bağlı termosetlik reçineler oluşturan benzoksazin monomerinin farklı şekillerde fonksiyonlandırılmasına yoğunlaşırken diğer bazı çalışmalar ise benzoksazin monomerini başka bir polimerleşebilen bileşiğe veya polimer zincirinin ucuna bağlamıştır. Dayanıklı polibenzoksazin kompozitleri üretmek için benzoksazin ünitelerini inorganik maddelerle harmanlayarak kompozit oluşturmak da birçok araştırmada uygulanmıştır. Bunların yanında, ana zincirde veya yan zincirde benzoksazin halkası bulunduran öncü polimerlerin hazırlanması stratejisi de, kürlenmiş polibenzoksazine esneklik, ısısal ve mekanik direnç gibi birçok avantajlar sağlamıştır.

Benzoksazin halkası bir aminin formaldehit ve fenol ile Mannich kondensasyon reaksiyonu sonucu oluşur. Bu reaksiyon iki basamakta gerçekleşir: ilk basamakta aminle formaldehit reaksiyona girerek N,N-dihidroksimetilamin bileşiğini oluşturur, daha sonra bu bileşik fenolün hidroksil grubu ve orto pozisyonu ile reaksiyona girerek oksazin halkasını oluşturur.

Fenol türevlerinden hazırlanan tek-fonksiyonlu benzoksazinlerin termal kürlenmesi sonucu sadece oligomerik yapılar oluşmaktadır. Bu yaklaşımla yola çıkıldığında monomerin termal ayrışması sonucu zincir sonlanma reaksiyonu vermesi, yüksek molekül ağırlıklı lineer polibenzoksazinlerin oluşumuna engel olmaktadır. Bu durumun üstesinden gelebilmek için bisfenol-A, formaldehit ve amin kullanılarak iki fonksiyonlu benzoksazin monomerleri geliştirilmiştir (şekil 1).



Şekil 1. İki fonksiyonlu benzoksazin sentezi

Yapısında tek oksazin halkası bulunduran benzoksazin monomerleri kürlendiğinde uzun zincirler oluşturmadağı için bu alandaki çalışmalar iki fonksiyonlu benzoksazinler üzerine yoğunlaştırılmıştır. Ancak bu malzemenin sentezi aşamasında şimdiye kadar hep diamin veya difenol kullanıldığından simetrik yapıya sahip bisbenzoksazinler elde edilmiştir. Asimetrik iki fonksiyonlu bir benzoksazin monomeri ilk defa bu projede hazırlanmıştır. Yapılan bu çalışmada elde edilen iminlerin indirgenmesinden sonra tekrar aminler ile Mannich tipi kondenzasyonu sağlanarak asimetrik iki fonksiyonlu benzoksazin yapısı elde edilmiştir. Bu yeni benzoksazinden elde edilen polibenzoksazin termosetlerinin her ünitesinde fenol, tersiyer amin ve benzen gruplarının molar dağılımı arttığı için, simetrik yapılardan daha kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca aralarında difenol gibi gruplar bulundurmadağından daha kısa bağlarla yapılar çapraz bağlanmış ve bu da bozulan bağ sayısını azaltarak ısısal kararlılığa katkı sağlamıştır.

Çapraz bağlı yapıları artırmak için tek aşamalı Mannich kondenzasyon ile hazırlanan benzoksazin monomerine birçok fonksiyonel grup takılmıştır. Ancak bu metotta fenol başlangıç maddesi olarak kullanıldığı için üründe bu grubun bulunması mümkün değildir. Bu çalışmanın bir bölümünde iki ucunda fenol bulunan benzoksazin monomerleri aşamalı olarak sentezlenmiştir. Bu yeni monomerdeki fenol gruplarının katalizör gibi davranması sebebiyle, literatürde genellikle 200°C olarak bilinenin aksine daha düşük sıcaklıkta kürlenme sıcaklığı elde edilmiştir. Ayrıca bu monomerlerde bulunan fenol gruplarının, kürlenirken ek çapraz bağlanma noktaları sunarak polibenzoksazin termosetlerinde ısısal kararlılığı artırdığı gözlenmiştir. Bu öncü polimerlerin ısısal halka açılma reaksiyonları birçok noktadan çapraz bağlı yapılar sunduğu için, sonuçta elde edilen polibenzoksazin termosetinin yüksek ısılarda yanma ürünü yüzdesi artmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

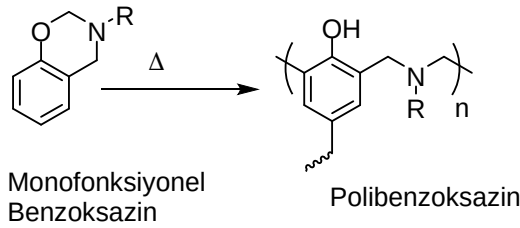
Yüksek performanslı polimerik malzemeler dünyada araştırma ve geliştirme çalışmaları açısından oldukça ilgi çekici bir konudur. Bu konuda birçok polimer tipi geçmişte incelenmiş ve uygulama alanları bulmuştur. Fakat bu polimerlerin birçoğu üretimden uygulamaya kadar olan süreçlerde bazı sorunlara neden olmaktadır. Bu polimerlerin sentezi ve türevlendirilmeleri zor ya da sentezleri sırasında bazı zararlı kimyasal maddeler açığa çıkarmaktadırlar. Ya da sonuç malzemeler bazı problemlere sahip olabilmektedirler. Örneğin çokça kullanılan bir polimer sınıfı olan fenolik reçineler ısısal dayanım gösterdikleri ölçüde mekanik özelliklerinde azalmalar görülmektedir. Ucuz ve kolay üretilirler ama üretimlerinde alkali ortam gerekmektedir ve fazlaca zararlı maddeler ortamda kalmaktadır (Nair, 2004). Fenolik reçinelerin birçok özelliğini barındıran ve onlara göre türevlendirme açısından çok avantajlı, üretimi sırasında zararlı kimyasal oluşumu oldukça az olan, su tutmayan, mekanik dirençleri yüksek ve ısısal dayanımı bilinen ısısal dayanıklı polimerlere kıyasla yüksek olan, yanmaya direçli, aleve maruz kaldığında duman oluşumu oldukça az olan, çözücülere, asit ve bazlara karşı dayanıklı, sertleştirme işlemleri sırasında hemen hemen sıfır hacim değişikliğine uğrayan bir polimer tipi olan alternatif olarak ortaya çıkmıştır (Ghosh vd., 2007; Ishida, 2011). Polibenzoksazinler bu özellikleri nedeniyle kısa zamanda fenolik reçineler, poliestерler, vinil esterler, epoksitler, siyanat esterleri ve poliimidlerin yerine birçok alanda kullanılacağı düşünülmektedir.

Polibenzoksazinlerin üretildiği benzoksazinler 1940'lı yıllarda sentezlenmiştir (Holly ve Cope, 1944; Burke, 1949). 1950 ve 1960'larda benzoksazin kimyası organik kimya açısından çalışılmış (Burke ve Weatherbee, 1950; Burke ve Kolbezen, 1952) ve oksazin grubunun potansiyel anti-kanser etki göstermesi üzerine ilgi bu alanda sürmüştür (Zheng vd., 2011). Anti-kanser özellikleri ilaç olarak piyasaya çıkmasına yetmemiştir fakat hala daha bu alanda çalışmalar yürümektedir (El-Ansary vd., 2014). 1970'lerde bu moleküller epoksi reçinelerinin modifikasyonu için kullanılmıştır (Schreiber, 1973). Bu çalışma bu maddelerin malzeme kimyasında ilk kullanımıdır. 1980'lerde ilk defa çapraz bağlı polibenzoksazinleri geliştirmiştir (Higginbottom, 1985). Aynı zamanda, Riese ve arkadaşları çoğunlukla tek fonksiyonlu benzoksazin monomerlerini kullanarak benzoksazin oligomerlerinin oluşumunda reaksiyon kinetiğini incelemiş ve yüksek molekül ağırlıklı polibenzoksazinlerin tek fonksiyonlu benzoksazinlerden elde edilemeyeceğini göstermiştir (Riess vd., 1984). Bu moleküllerin potansiyel malzeme özellikleri anlaşılmaya başlayınca polibenzoksazinlerin özellikleri ilk defa 1994 yılında Ning ve Ishida'nın araştırmaları sonucu temel bilimsel anlamda ortaya konmaya başlanmıştır. Bu çalışmada polibenzoksazinlerin fenolik reçinelerle yarışabileceğine dair ipuçları elde edilmiştir (Ning ve Ishida, 1994a, 1994b). Böylece bu konuda araştırmalar bazı

firmaların küçük çaplı araştırma sahası olmaktan çıkıp üniversitelerin de ilgilendiği ve artık birçok araştırma grubunun çalıştığı bir kimyaya dönüşmüştür.

Temelde, polibenzoksazinler çekici özelliklerinin birçoğunu yapısındaki kompleks hidrojen bağları ve amino metil köprülerine borçludur. Hidrojen bağlarının bilinen hemen hemen bütün formları (molekül içi OH...OH, molekül içi OH...N 6'lı halka hidrojen bağları ve OH...π ilişkileri) polibenzoksazinlerde mevcuttur. Moleküler modellemeler, X-ışını, katı hal proton NMR, FTIR çalışmaları hem molekül içi hem molekül dışı hidrojen bağlarının oluşumunu desteklemiştir (Gu ve Li, 2011; Ishida ve Lee, 2001; Kim ve Ishida, 2011; Wirasate vd., 1998).

Polibenzoksazinler için temelde sentez yöntemi doğrudan doğruya 180–250°C civarında monomerini ısıtmaktır. Monomer, halka açılma polimerizasyonuna uğramakta ve çözünmez polimer ele geçmektedir (Şekil 2). Bu polimerizasyon Lewis asitleri ile katalanizlenebilmektedir ve böylece nispeten daha düşük sıcaklıklarda polimer oluşmaktadır (Jubsilp vd., 2011; Sudo vd., 2010; Cid vd., 1999).



Şekil 2. Polibenzoksazin Sentezi

Monomerlerin sentezi genellikle fenoller, birincil aminler ve formaldehitten elde edilmektedir. Başka yöntemlerde gösterilmiş olsa da bu method en kolay olanıdır (Andreu ve Ronda, 2008; Liu vd., 2007; Takeichi vd., 2004; Espinosa vd., 2004; Agag ve Takechi, 2001). Fakat bu methodla bazı monomer yapılarına ulaşmak mümkün değildir. Bu nedenle alternatif yöntemlere zaman zaman ihtiyaç duyulmaktadır. Bunlardan bazıları Schiff bazı eldesi ve indirgeyerek halka kapatmadır. Ya da amin yerine triazinlerin kullanılması gibidir. Schiff bazı yöntemi ile serbest fenoller içeren benzoksazinler sentezlenebilmiştir (Oie vd. 2011).

Bu projede Schiff bazı metoduyla asimetric ve fonksiyonel grup taşıyan benzoksazin monomerleri ilk defa hazırlanmış ve literatüre kazandırılmıştır. Yapısında tek oksazin halkası bulunduran ancak iki ucundaki fenol fonksiyonlarından reaksiyon verebilecek benzoksazin monomerleri poliesterleşmeden, polieterleşmeye kadar birçok polimerizasyon yöntemi için elverişlidir. Ayrıca iki fonksiyonlu ve yapısı Asimetric benzoksazin monomeri de ilk defa bu çalışmada üretilen yeni yüksek performanslı bir termosete dönüştürülmüştür. Bu şekilde elde edilen polibenzoksazinlerde çapraz bağlanma noktalarının çokluğu ve böylece ısısal kararlılığının yüksek olması nedeniyle önem arz etmektedir

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Kimyasal Malzemeler: 2,5-Dihidroksibenzaldehit (Alfa Aesar, % 98), 2,4-dihidroksibenzaldehit (Alfa Aesar, % 98), 4-aminofenol (Merck, % 99), sodyum borhidrür (Merck, % 98), paraformaldehit (Alfa Aesar, % 97), sodyum hidroksit (Merck, % 99), magnezyum sülfat (Acros Organics, % 97) anilin (Merck, % 99,5) ve alilamin (Alfa Aesar, % 98) kullanıldı. Çözücüler Merck isimli markadan temin edildi ve ileri bir saflaştırma aşamasına gerek görülmeden kullanıldı.

Karakterizasyon: ^1H NMR ve spektrumu DMSO- d_6 çözeltisi ile birlikte tetramethyl silan'ın $[\text{Si}(\text{CH}_3)_4]$ dahili standart olarak kullanılmasıyla Varian UNITY INOVA 500 MHz spektrometre cihazında ölçüldü. Monomerlerin ve kürlenmiş filmlerin FT-IR spektrumları Perkin-Elmer Paragon 1000 Spektrometre cihazı ile elde edildi. Monomerlerin kürlenmesi Pelkin Elmer DSC 8500 cihazında azot akışı ($20 \text{ ml} \cdot \text{dk}^{-1}$) ile birlikte sağlandı. Thermogravimetrik analiz (TGA) Mettler Toledo TGA/SDTA 851 cihazı ile sıcaklık hızı $10^\circ\text{C} \cdot \text{dk}^{-1}$ olarak oda sıcaklığından 900°C 'ye kadar azot ortamında kaydedildi.

3.1 İki Aşamalı İki Ucunda Fenol Taşıyan Benzoksazin Sentezi

3.1.1 2-((4-hydroxyphenylamino)methyl)benzene-1,4-diol Sentezi

50 ml'lik yuvarlak dipli balon içerisine 2,5-dihidroksibenzaldehit (2 gr, 14.4mmol) ve 4-aminofenol (1.5 gr, 14.4 mmol) eklendi ve 30 ml etanol ile azot atmosferinde çözüldü. Reflaks sistemi ile 72°C de 5 saat sonunda kırmızı renkli imin oluştu. Oda sıcaklığına gelmesi beklendikten sonra sodyum borhidrür (0.54 gr, 14.4 mmol) ilavesi ile 3 saatte indirgendi. Reaksiyon çözücüsü 20 ml'ye kadar azaltıldıktan sonra ayırma hunisine alındı ve üzerine 40 ml su eklenerek 120 ml eter ile üç defa da ekstraksiyon yapıldı. Toplanan açık renkli organik faz magnezyum sülfat ile kurutulduktan sonra karışımın çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen kahverengi katı malzemeyi saflaştırmak için kolon kromatografisi yöntemi kullanıldı. 3:1 oranında hekzan:etilasetat karışımı ile %45 verimle beyaz renkli benzilamin toplandı.

3.1.2 3-(4-hydroxyphenyl)-3,4-dihydro-2H-benzo[e][1,3]oxazin-6-ol Sentezi

Benzoksazin sentezi için 100 ml'lik balonda benzilamin (1.5 gr, 6.5 mmol), formaldehit (0.39 gr, 13 mmol) ile 75 ml etanol:toluen (1:2) karışımında çözüldü. Azot atmosferinde 18 saat süresince 102 °C sıcaklıkta reflaks edildi. Oluşan reaksiyon karışımının çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra eterde çöktürüldü. Çöken kısım santrifüj yardımıyla ayrıldıktan sonra sıvı kısım hekzanda çöktürülerek saflaştırma aşaması tamamlandı. % 90 verimle siyah renkli katı benzoksazin [3-(4-hydroxyphenyl)-3,4-dihydro-2Hbenzo[e][1,3]oxazin-6-ol] elde edildi.

3.2 Asimetrik İki Fonksiyonlu Benzoksazin Sentezi

3.2.2 2-((fenilamino)metil)benzen-1,4-diol Sentezi

100 ml hacimli yuvarlak dipli balon içerisine 2,5-dihidroksibenzaldehit (3 gr, 21.7 mmol) ve anilin (2.02 gr, 21.7 mmol) azot atmosferinde 90 ml etanol ile çözüldükten sonra kondenzasyon tepkimesi kuruldu. Oluşan kırmızı renkli imin sodyum borhidrür (0.82 gr, 21.7 mmol) ile oda sıcaklığında 3 saatte indirgendi. Çözücüsü 30 ml' ye azaltılıp üzerine 60 ml su ilavesinden sonar 180 ml eterle 3 kez ekstrakte edildi Magnezyum sülfat ile kurutularak çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Koyu kırmızı renkli olarak % 83 verimle 2-((phenylamino)methyl)benzene-1,4-diol sentezlendi.

3.2.3 (3-allyl-8-phenyl-2,3,4,7,8,9-hexahydrobenzo[1,2-e:4,5-e']bis([1,3]oxazine)) Sentezi

Benzilamin (3.95 gr, 18 mmol), alilamin (1.05 gr, 18 mmol) ve paraformaldehit (1.66 gr, 55 mmol) ile 270 ml etanol:toluene (1:2) karışımında azot atmosferinde çözüldü. 102°C' de 18 saatte reflaks edildi. Rengi siyaha dönük olan reaksiyon karışımının çözücüsü uçurulduktan sonra 200 ml kloroformda çözüldü ve 5 kez 0,1 molarlık sodyum hidroksit ile ekstraksiyon yapıldı. Ardından kloroform uçurulup malzeme hekzanda çöktürüldü. Sentezlenen malzeme kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Hekzan : Etilasetat (3:1) karışımı ile yapılan kromatografi sonucu asimetrik iki fonksiyonlu benzoksazin (3-allyl-8-phenyl-2,3,4,7,8,9-hexahydrobenzo[1,2-e:4,5-e']bis([1,3]oxazine)) %30 verimle koyu renkli olarak elde edildi.

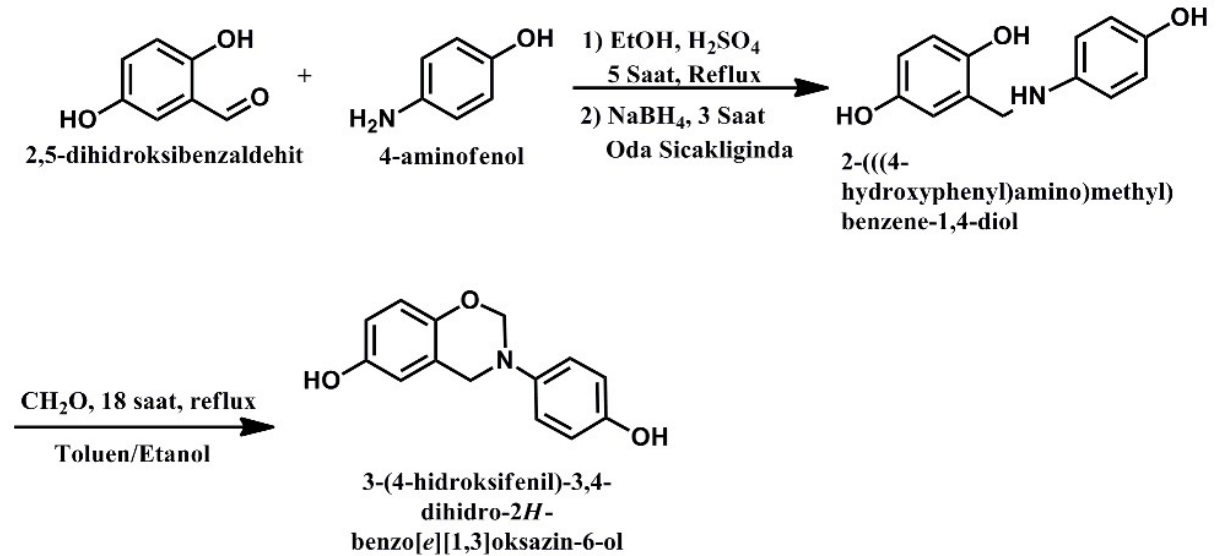
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 İki Ucunda Fenol Taşıyan Benzoksazin Monomeri

Polibenzoksazinlerin ısısal kararlılıklarını artırmak için farklı sentez yöntemleri kullanarak yeni benzoksazin monomerlerinin planlandığı bu projenin ilk bölümünde iki ucunda fenol grubu taşıyan tek fonksiyonlu benzoksazin hazırlanmıştır. Geleneksel yöntemlerle benzoksazin sentezi amin, fenol ve formaldehitin Mannich kondenzasyonu sonucunda elde edilir. Ancak benzoksazinin iki ucunu fenol ile fonksiyonlandırmak, projede sunulduğu gibi iki aşamalı bir yöntem gerektirmektedir. Ayrıca bu yeni benzoksazin monomerinin ısısal halka açılma reaksiyonu incelenmiş ve kondenzasyon ile polikarbonat eldesi denenmiştir.

4.1.1 İki Ucunda Fenol Taşıyan Benzoksazin Monomerinin Sentezi

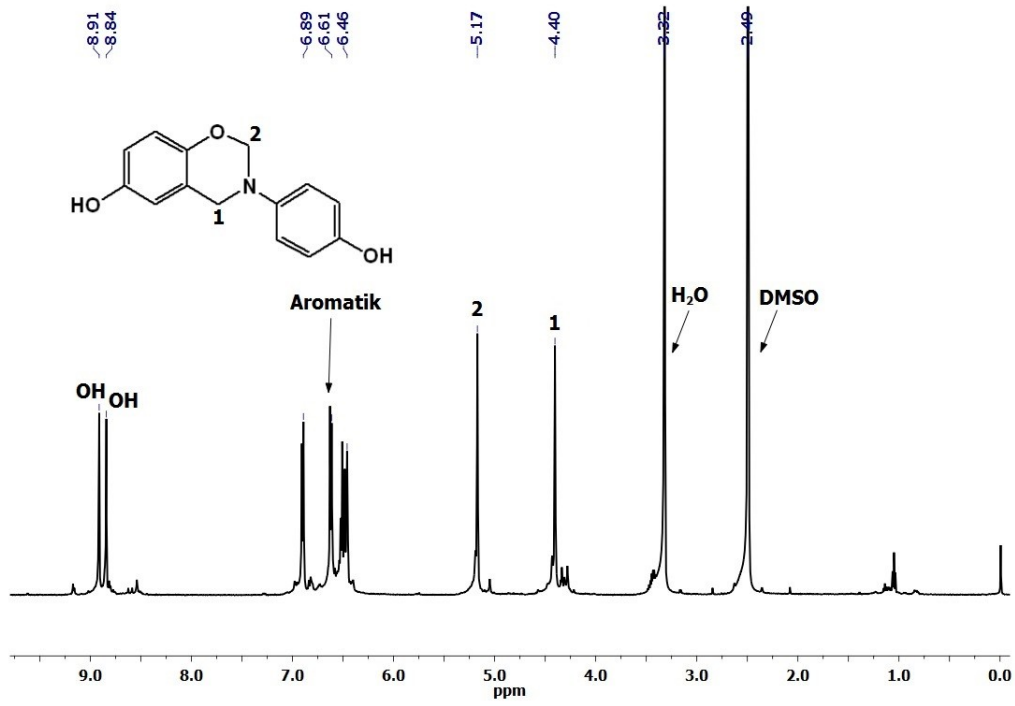
2,5-dihidroksibenzaldehit ve 4-aminofenol'ün argon atmosferinde kondenzasyonundan oluşan imin sodyum borhidrür ile indirgendi. Reaksiyon karışımı eter ve etanol ile ekstraksiyon yapıldıktan sonra benzoksazin sentezi için formaldehit ile reaksiyona sokuldu. Elde edilen reaksiyon karışımı heksanda çöktürüldüğünde iki ucunda fenol taşıyan benzoksazin monomeri tek halkalı olarak sentezlendi (Şekil 3).



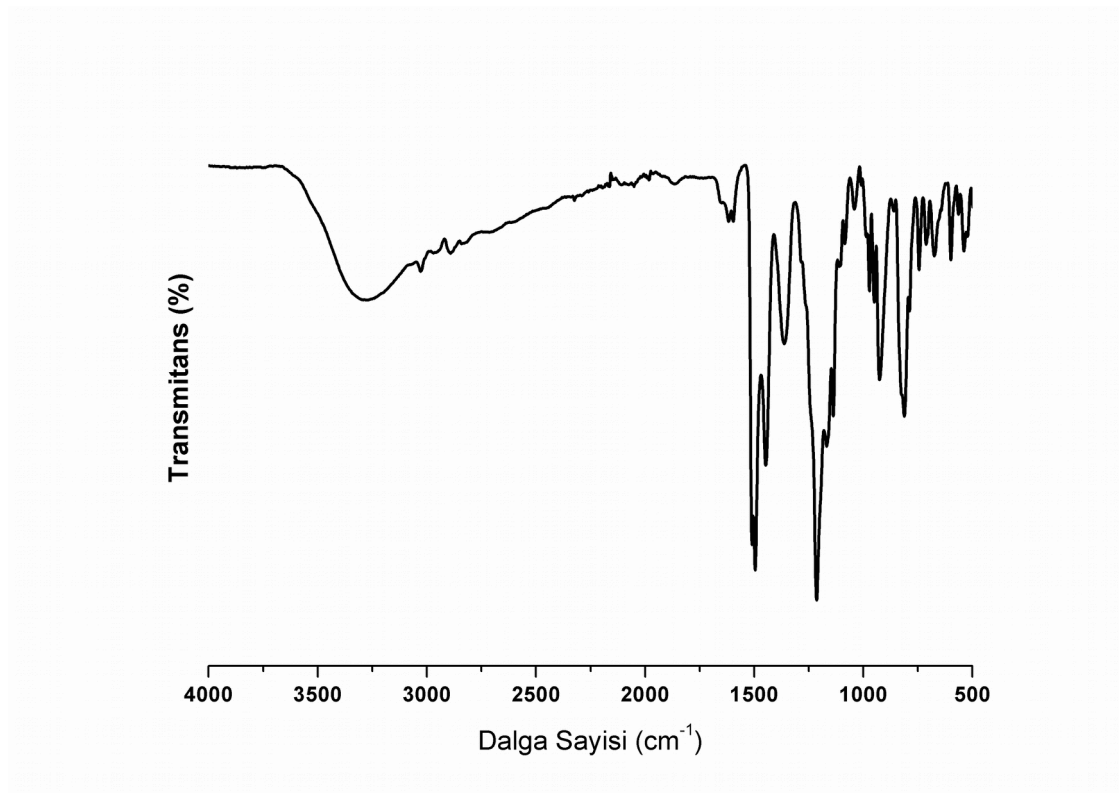
Şekil 3. Fenol uçlu benzoksazin sentezi

4.1.2 İki Ucunda Fenol Taşıyan Benzoksazin Monomerinin Karakterizasyonu

Bu yeni benzoksazinin [3-(4-hydroxyphenyl)-3,4-dihydro-2H-benzo[e][1,3]oxazin-6-ol] yapısal karakterizasyonu ¹H-NMR ve IR analizleri (Şekil 4 ve Şekil 5) ile yapılmıştır. 4.40 ve 5.17 ppm'deki tipik benzoksazin pikleri ve 8.84 ve 8.91 ppm'deki hidroksil pikleri hedeflenen iki ucu fenol taşıyan benzoksazin monomer yapısına ulaşıldığını göstermektedir.



Şekil 4. Fenol uçlu benzoksazin'in ¹H-NMR spektrumu

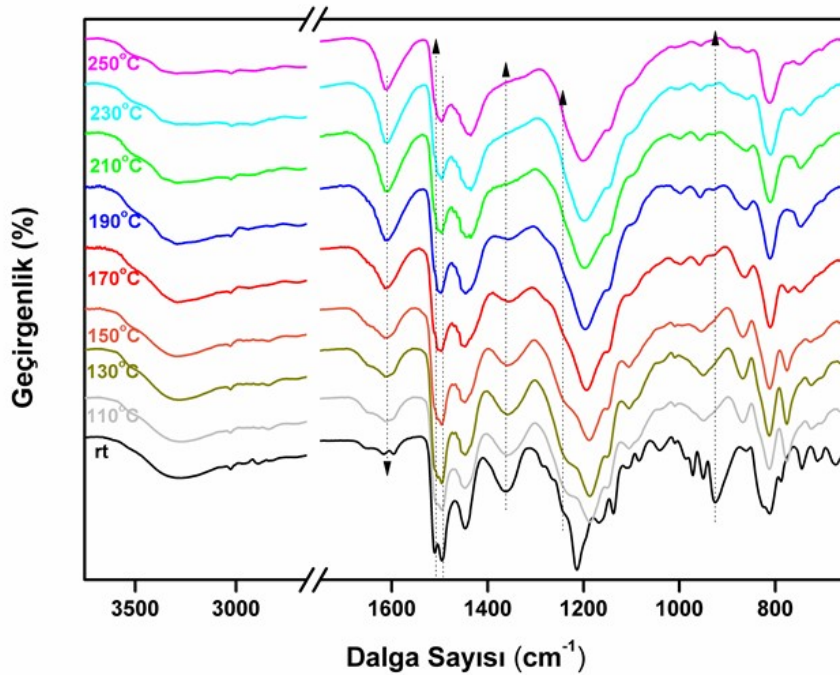


Şekil 5. Fenol uçlu benzoksazin'in IR spektrumu

4.1.3 İki Ucunda Fenol Taşıyan Benzoksazin Monomerinin Isısal Polimerizasyonunun İncelenmesi

İki ucunda fenol taşıyan benzoksazin monomeri [3-(4-hydroxyphenyl)-3,4-dihydro-2H-benzo[e][1,3]oxazin-6-ol], değişik sıcaklıklarda kürlenerek ısısal polimerleşme davranışı incelendi (Şekil 6).

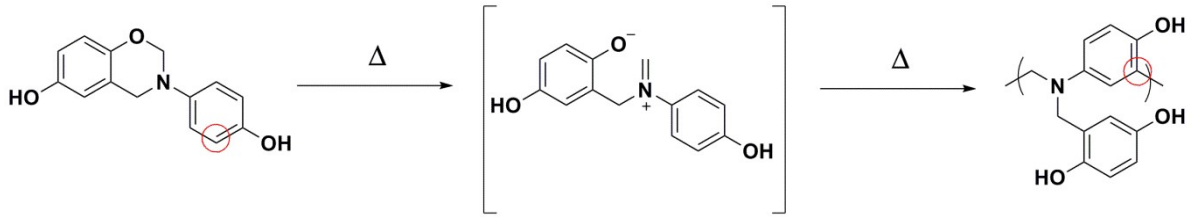
Fenol uçlu benzoksazinin kürlenmemiş ve 110 °C, 130 °C, 150 °C, 170 °C, 190 °C, 210 °C, 230 °C ve 250 °C'de 5 dk ısıtılarak kısmen veya tamamen polimerleştirilmiş hallerinin IR spektrumları Şekil 6'da görülmektedir. 3300 cm⁻¹'deki O-H absorpsiyon bandının varlığı sıcaklık arttıkça kalınlaşarak devam etmektedir. Benzoksazinin halka açılma reaksiyonun sonucu oluşan yeni yoğun aromatik yapılara işaret eden 1609 cm⁻¹'deki absorpsiyon bandı 110 °C'deki ısıtmadan itibaren kendini göstermektedir. 1512 ve 1495 cm⁻¹'deki iki ve üç substitüsyonlu benzen halkasını gösteren bandlar da sıcaklık arttıkça genişlemektedir. 110 °C'den itibaren benzoksazindeki oksiran halkasının açılması ile 935 cm⁻¹'deki düzlem dışı tipik oksazin bağlanmış benzen modu, 1245 cm⁻¹'deki asimetrik Ar-O-C ve 1364 cm⁻¹'deki CH₂ dalgalanma absorpsansları tamamen kaybolmaktadır.



Şekil 6. Farklı sıcaklıklarda ısıtılmış fenol uçlu benzoksazinin IR spektrumları

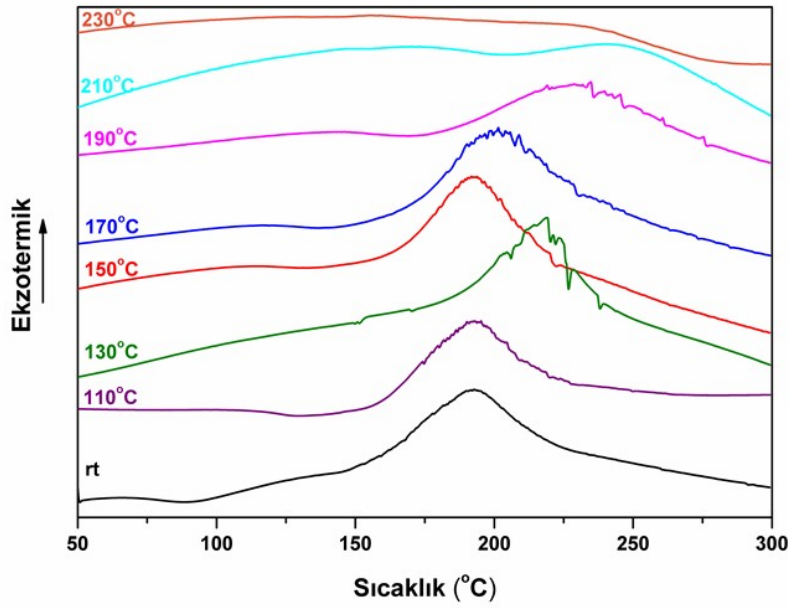
Alışılmış polibenzoksazinlerde dört substitüsyonlu benzen halkası oluşumu sebebiyle IR spektrumlarında genellikle gözlenen 1478 cm⁻¹ civarındaki absorbansa bu yeni fenol uçlu

benzoksazinin kürlenmesi esnasında rastlanmamıştır. Ayrıca 1495 cm^{-1} 'deki 1,2,4-üçsubstitüsyonlu fenili işaret eden bandın azalmasına rağmen kaybolmadığı da görülmektedir. Bu davranış Şekil 7'da işaretlendiği gibi benzoksazin halkasının açılmasından sonra yeni bir 1,2,4-üçsubstitüsyonlu fenil oluşumunu işaret etmektedir. Benzoksazin halkasında ısı ile açılan azot köprüsü, tipik benzoksazinlerde görüldüğü gibi yeni oluşan fenole bağlanmak yerine, monomerin ucunda halka açılmadan önce bulunan fenollere bağlanarak üç substitüsyonlu benzen varlığını devam ettirmektedir.



Şekil 7. Fenol uçlu benzoksazinden elde edilen polibenzoksazinin muhtemel yapısı

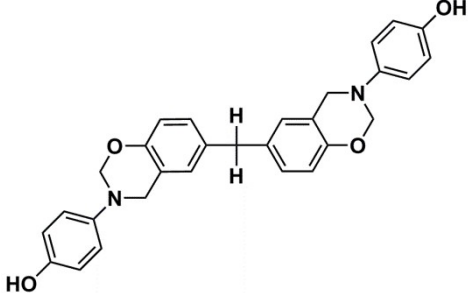
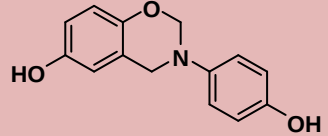
Fenol uçlu benzoksazinin kürlenmemiş ve $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 5 dk ısıtılarak kısmen veya tamamen polimerleştirilmiş hallerinin DSC termogramları Şekil 8'de görülmektedir. Sıcaklık uygulanmamış benzoksazin monomeri $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den başlayan ve $193\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de maksimuma ulaşan 2615 j/g 'lık bir ekzoterm sunmaktadır. Fenol uçlu benzoksazin üretimi ile bu çalışmada amaçlanan ve alışılmış benzoksazinelere kıyasla daha erken başlayan polimerleşme sıcaklığı hidroksil grubunun halka açılmaya katalizör etkisi göstermesinden kaynaklanmaktadır. Tablo 1'de literatürdeki yapısal olarak benzerlik taşıyan benzoksazin monomerlerinin kürlenme sıcaklığı bu projede sentezlenen malzeme ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Ayrıca para pozisyonundaki hidroksil gibi bir elektron verici grubun polimerleşme sırasında oluşan Zwitter iyon oluşumunu destekleyerek reaktiviteyi artırdığı bilinmektedir. $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 5 dk kürlendikten sonra ise bu ekzoterm maksimumu $194\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve ısı 375 j/g olarak görülmektedir. Kürlenme sıcaklığı yükseldikçe beklendiği gibi ekzoterm maksimum değerinin artmakta ve ısı ise azalmaktadır.



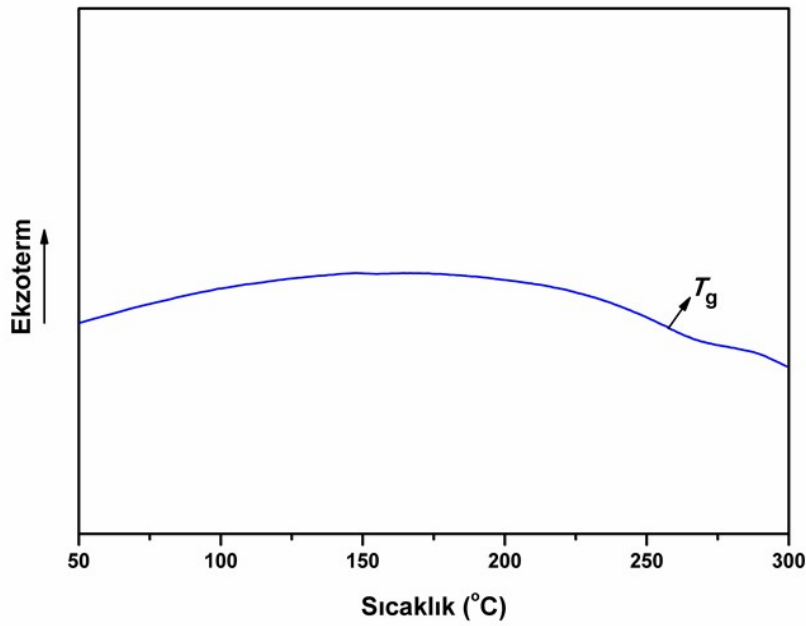
Şekil 8. Farklı sıcaklıklarda ısıtılmış fenol uçlu benzoksazinin DSC termogramları

Tablo 1. İki ucunda fenol bulunduran benzoksazin monomerinin kürlenme sıcaklığının literatürdeki benzer benzoksazin monomerleri ile karşılaştırılması.

No	Madde	$T_{\Delta H_{onset}}$ (°C)	$T_{\Delta H_{max}}$ (°C)	Literatür
1		153	215	Men vd., 2008
2		100	195	Andreu vd., 2008
3		-	285,6	Ishida vd., 2011
4		-	257	Ishida vd., 2011

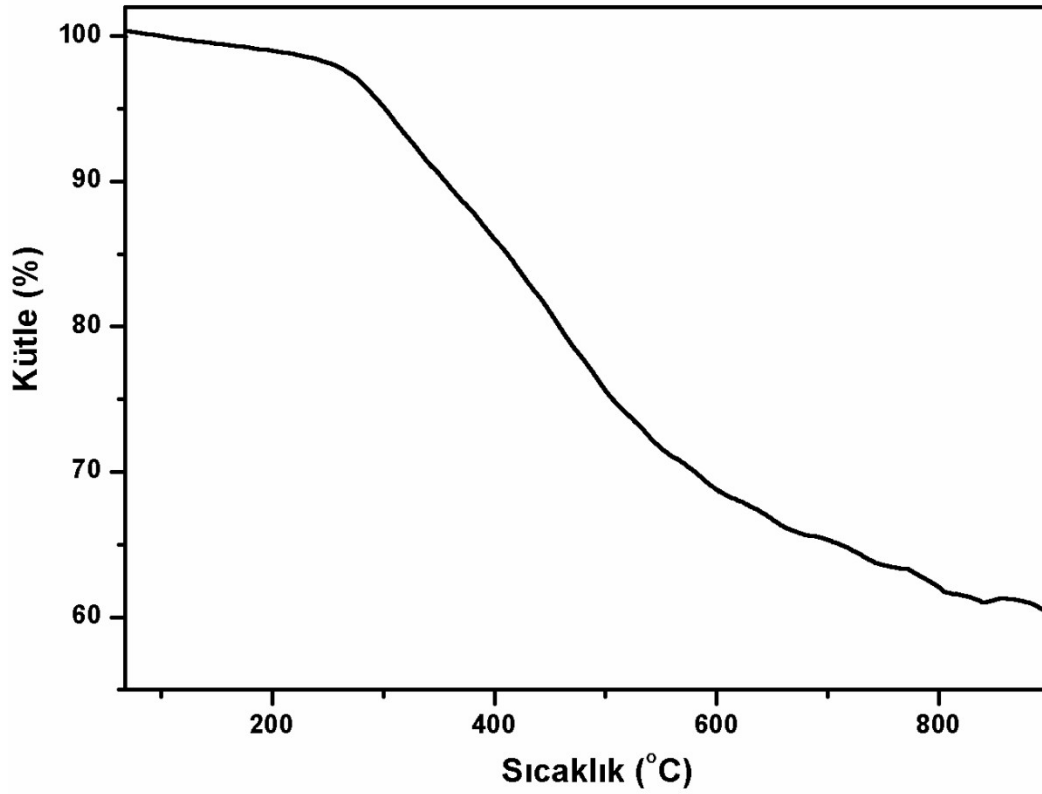
5		165	213	Lin vd., 2013
6		95	193	Projede Sentezlenen

İki ucunda fenol bulunduran bu yeni benzoksazin monomeri azot ortamında 250 °C'de 5 dk ısıtılarak polibenzoksazine dönüştürüldü. Elde edilen polimerin Tg değeri Şekil 9'de görüldüğü gibi DSC termogramından 259 °C olarak hesaplandı.



Şekil 9. Fenol uçlu benzoksazinin 250 °C'de 5 dk kürlenmesi ile elde edilen polibenzoksazinin DSC termogramı

Kürlenmeden sonra elde edilen polibenzoksazinin Şekil 10'da görülen TGA termogramında ise 900 °C'de % 60 oranında maddenin varlığı bu malzemenin ısısal dayanıklılığının yüksek olduğunu göstermektedir. Bu yeni polibenzoksazinin % 5 kütle kaybı 302 °C'de, % 10 kütle kaybı ise 356 °C'de görülmektedir.

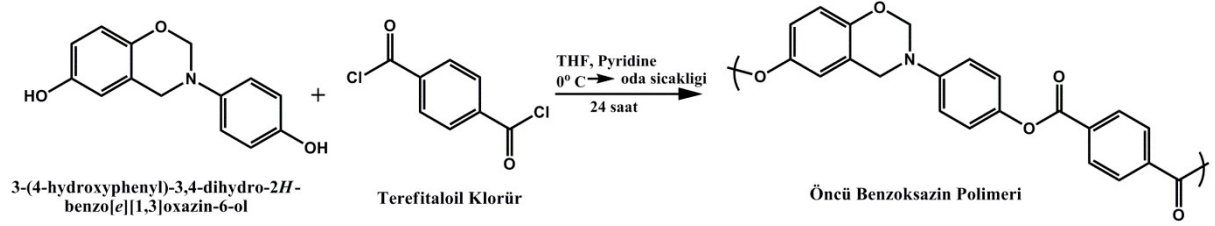


Şekil 10. Fenol uçlu benzoksazinin 250 °C'de 5 dk kürlenmesi ile elde edilen polibenzoksazinin TGA termogramı

4.1.4 İki Ucunda Fenol Taşıyan Benzoksazinin Kondenzasyonu

Bu çalışmanın son aşamasında fenol uçlu benzoksazin ana zincirde benzoksazin bulunduran öncü polimerlere dönüştürülmesi amacıyla tereftaloil klorür ile reaksiyonu denendi (Şekil 11). 3-(4-hydroxyphenyl)-3,4-dihydro-2H-benzo[e][1,3]oxazin-6-ol THF ile çözülüp 6:1 oranında piridin ilavesinden sonra 0° C'de 1:1 oranında tereftaloil klorür azar azar reaksiyon karışımına eklendi ve hemen ardından kahverengi çökelti oluşumu gözlemlendi. Oda sıcaklığına getirildikten sonra iki gün bekletilen reaksiyon karışımı süzüldükten sonra süzüntü metanolde çöktürülmeye çalışıldı. Bir gece çökmesi için bekletildikten sonra farkedilen bulutsu çökelti santrifüj yardımıyla ayrıldı ve bu malzemenin GPC ölçümlerine bakıldı. GPC ölçümlerinde herhangi bir polimerik yapı tayin edilemedi.

Bu reaksiyonda çözücü olarak DMF kullanarak aynı koşullarda denendi ancak yine çözülmeyen katı oluşumu gözlemlendi. Süzüntü kısmında ise polimerik yapıya rastlanmadı. Bu aşamada ortamdaki bazı değiştirip trietilamin kullanarak yapılan deneyde de yine hızlıca çözülmeyen katı oluştu.



Şekil 11. Öncü polimer sentez şeması

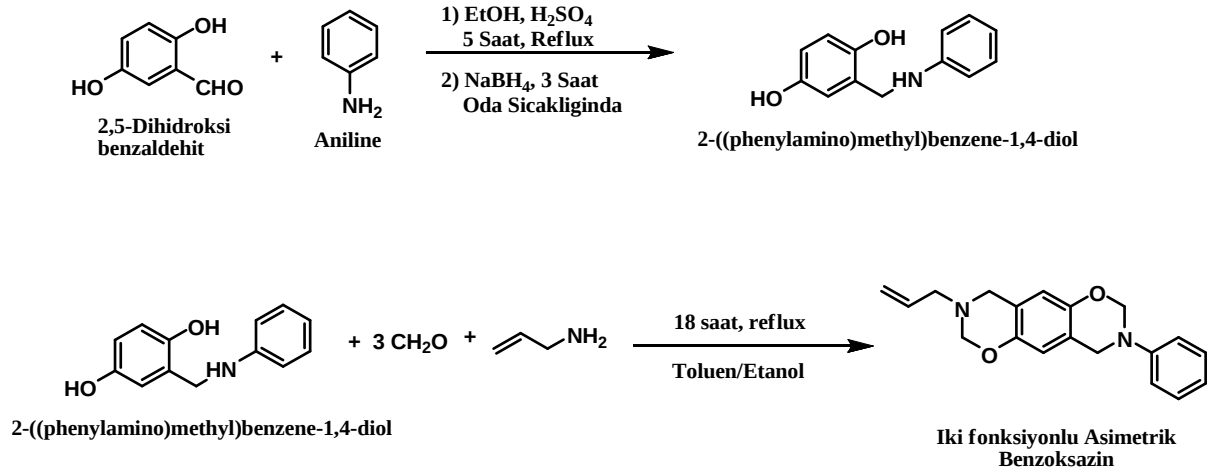
Benzoksazin monomerlerinin molekül yapısındaki metil köprüsü protona duyarlıdır. İki ucunda fenol taşıyan benzoksazinin polikondenzasyonu sırasında oluşan hidroklorik asit oksazin halkasının açılmasına sebep olmaktadır. Monomerin halka açılmasını kondenzasyon polimerinin oluşumu yerine çapraz bağlanma takip ettiği için çözölemeyen katı oluşmaktadır.

4.2 Asimetrik İki Fonksiyonlu Benzoksazin Monomeri

Bu projenin ikinci bölümünde iki fonksiyonlu benzoksazin alışılmışın dışında asimetrik yapıda sentezlenmiştir. Daha sonra bu benzoksazin monomerinin ısısal polimerizasyonu incelenmiştir. Ayrıca elde edilen polibenzoksazinin ısısal dayanıklılığı da ölçülmüştür.

4.2.1 Asimetrik İki Fonksiyonlu Benzoksazin Monomerinin Sentezi

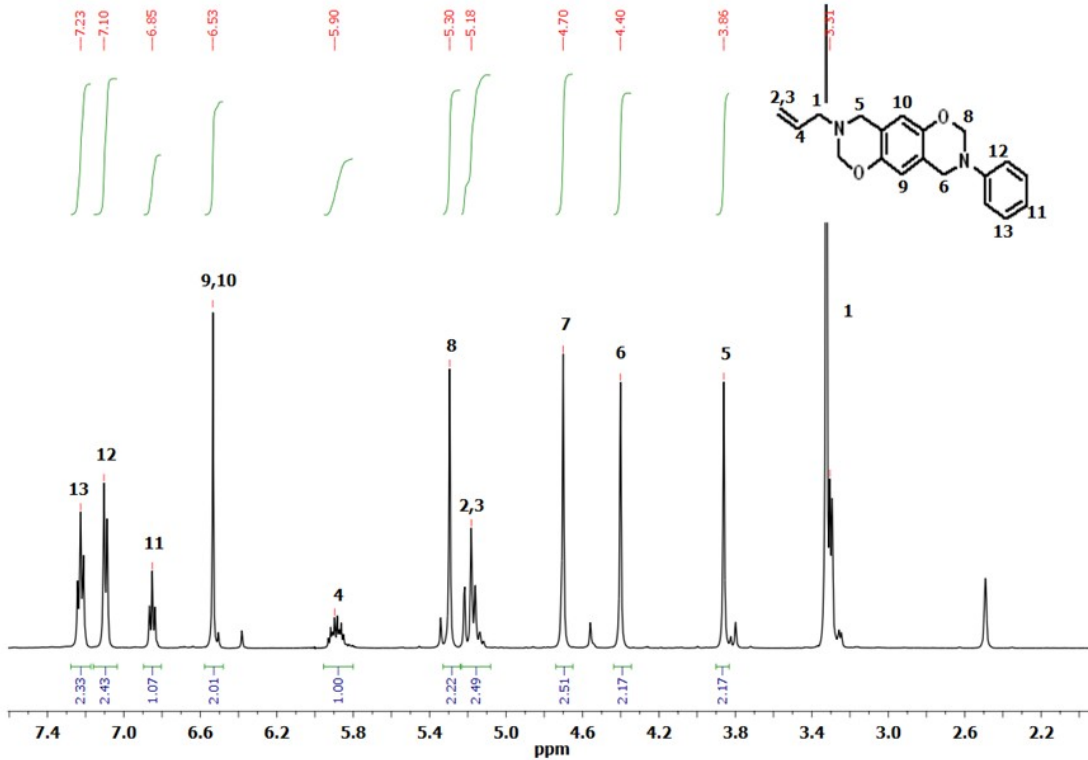
Asimetrik iki fonksiyonlu benzoksazin sentezi için 2,5-dihidroksibenzaldehit ve anilin kondenzasyonundan oluşan imin reaksiyon ortamında sodyum borhidrür ile indirgendi. Reaksiyon karışımının eter ve su ile ekstraksiyonundan sonra elde edilen kırmızı katı [2-((phenylamino)methyl)benzene-1,4-diol], daha sonra formaldehit ve alil amin ile asimetrik iki fonksiyonlu benzoksazine dönüştürüldü (Şekil 12). 2,5-dihidroksibenzaldehit ve anilinden başlayarak elde edilen benzilaminin daha sonra formaldehit ve alil amin ile kondenzasyonu sonucu oluşan benzoksazin Hekzan : Etilasetat (3:1) karışımı ile yapılan kolon kromatografi yöntemi ile saflaştırılmıştır.



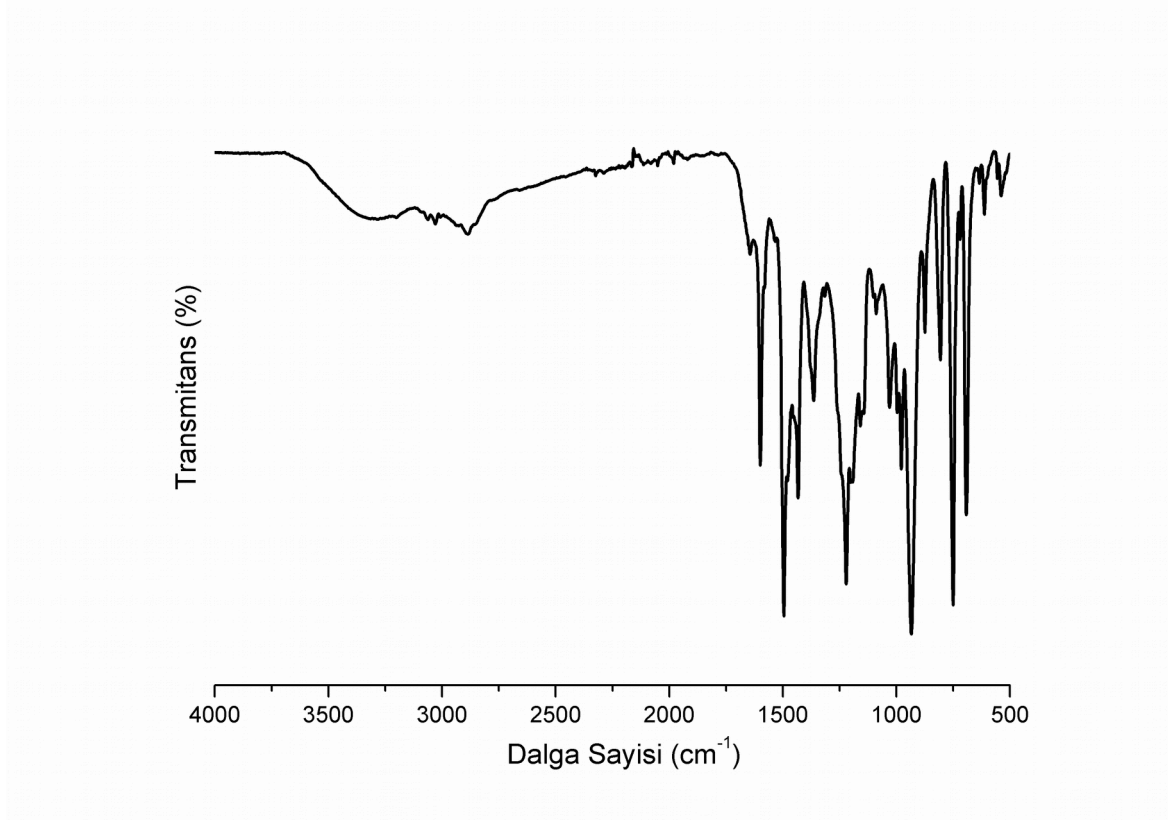
Şekil 12. İki fonksiyonlu asimetrik benzoksazin monomeri sentezi

4.2.2 Asimetrik İki Fonksiyonlu Benzoksazin Monomerinin Karakterizasyonu

İki fonksiyonlu asimetrik benzoksazin monomerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 13'te görülmektedir. 4.53, 4.54 ve 5.32, 5.34 ppm'de görülen pikler hedeflenen yapıdaki iki ayrı benzoksazin halkasının oluşumunu kanıtlamaktadır. 5.88, 6.50 ve 6.53 ppm'deki pikler ise alil grubunun varlığını göstermektedir. Ayrıca $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 6.82-7.21 ppm arasında görülen aromatik piklerin tayini de şeklin üzerindedir. Elde edilen bu yeni benzoksazin monomerinin yapısal karakterizasyonu için IR spektrumu Şekil 14'te verilmiştir.



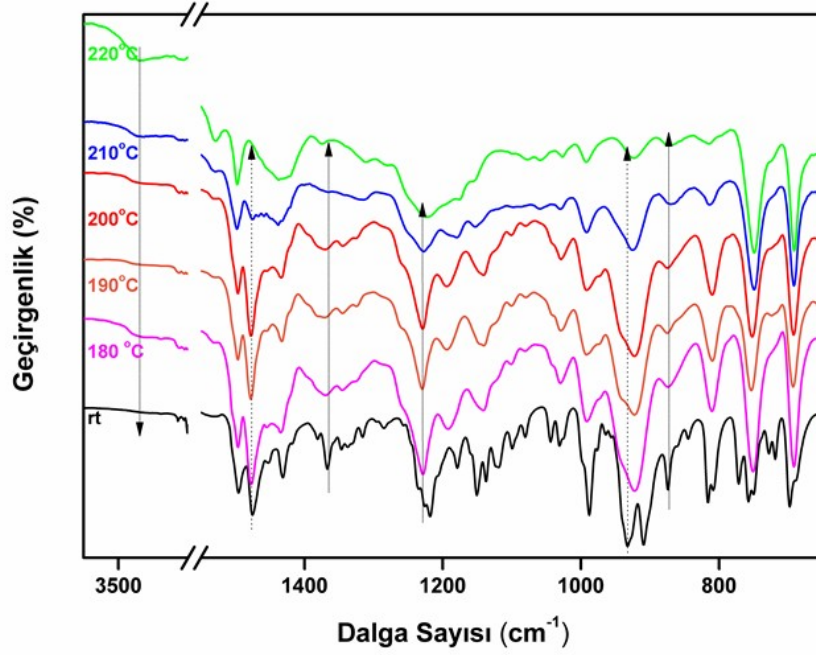
Şekil 13. Asimetrik benzoksazin monomerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6)



Şekil 14. Asimetrik benzoksazin monomerinin IR spektrumu

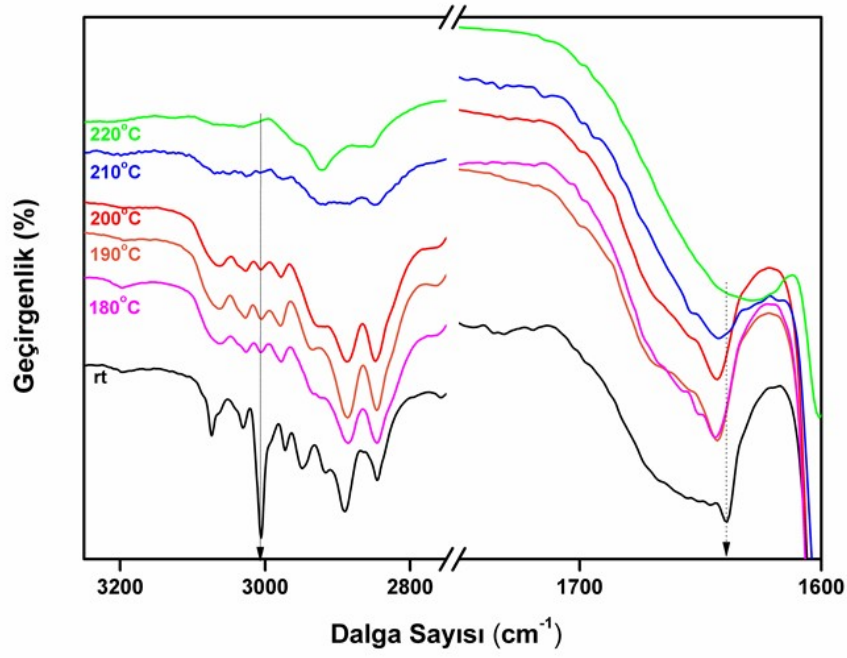
4.2.3 Asimetrik İki Fonksiyonlu Benzoksazin Monomerinin Isısal Polimerizasyonunun İncelenmesi

Asimetrik benzoksazin monomerinin kürlenmemiş ve 180 °C, 190 °C, 200 °C, 210 °C ve 220 °C'de 5 dk ısıtılarak kısmen veya tamamen polimerleştirilmiş hallerinin IR spektrumları Şekil 15'te görülmektedir. Isısal halka açılma reaksiyonu sonucu açığa çıkan fenol, 3350 cm⁻¹'deki O-H absorpsiyonu ile 180 °C'den başlayarak 220 °C'ye kadar artmaktadır. 1476 cm⁻¹ dört substitüsyonlu benzen halkasına işaret eden absorbans bandı polimerleşme ısı yükseldikçe azalmakta ve 220 °C'den sonra tamamen kaybolmaktadır. 875 cm⁻¹'de görülen beş substitüsyonlu benzen halkasını işaret eden bant 180 °C'de azalmasına rağmen ısı arttıkça kalınlaşarak varlığını sürdürmektedir. Bu davranış benzoksazin halkasının açılması ile oluşan azot köprüsünün oksazinin bağlı olduğu benzen halkasına bağlanarak beş substitüsyonlu fenil oluşumunu göstermektedir. 933 cm⁻¹'de benzoksazin halkasına ait tipik düzlem dışı C-H eğilmesi ısı arttıkça azalmakta ve 220 °C'den sonra kaybolmaktadır. Yine benzoksazinelere ait tipik 1245 cm⁻¹'deki asimetrik Ar-O-C ve 1364 cm⁻¹'deki CH₂ dalgalanma absorbanslarındaki değişim de spektrumlarda gözlenmektedir.



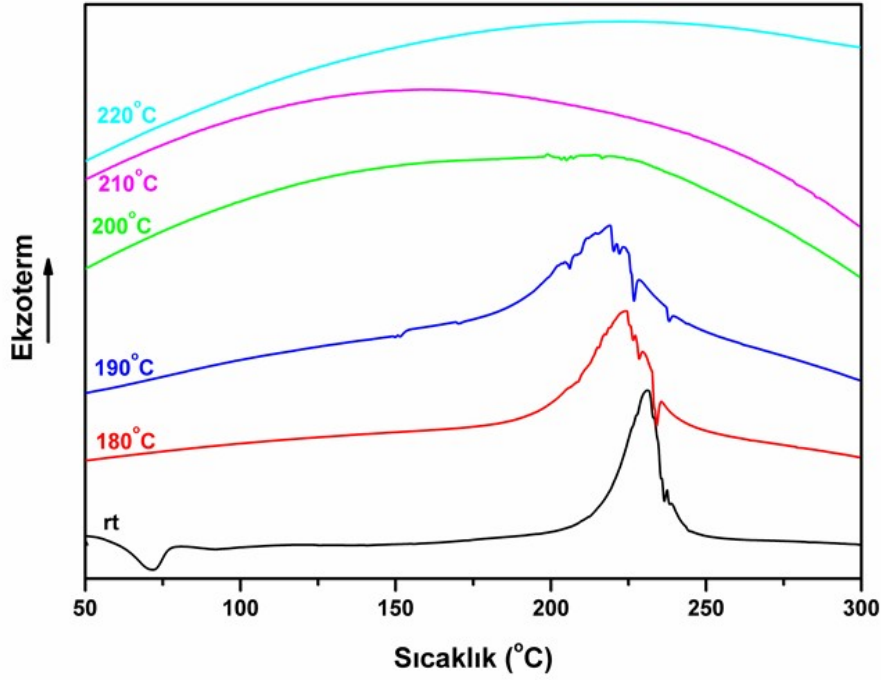
Şekil 15. Farklı sıcaklıklarda ısıtılmış asimetric benzoksazinin IR spektrumları

Asimetrik benzoksazindeki alil grubunun ısısal davranışını incelemek için spektrumlar büyütüldüğünde (Şekil 16) 3006 cm⁻¹'deki C-H gerilme absorban bandının 210 °C'ye kadar azaldığı ve 220 °C'de tamamen kaybolduğu görülmektedir. 1639 cm⁻¹'deki C=C gerilme piki ise 180 °C'deki ısıtmadan itibaren azalmakta ve polibenzoksazin oluşumundaki yoğun aromatik yapıların 1643 cm⁻¹'deki absorbanı ile birleşmektedir. Bu gözlemler doğrultusunda alilik grubun polimerleşmesinin ve halka açılma reaksiyonu aynı sıcaklıklarda başlayıp yine aynı sıcaklıkta tamamlandığı söylenebilir.



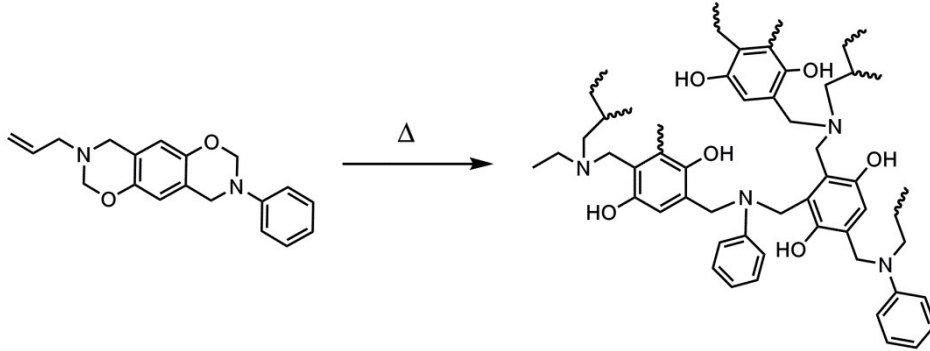
Şekil 16. Asimetrik benzoksazindeki allil grubunun polimerleşmesinin IR ile incelenmesi

Asimetrik iki fonksiyonlu benzoksazin monomerinin kürlenmemiş ve 180 °C, 190 °C, 200 °C, 210 °C ve 220 °C'de 5 dk ısıtılarak kısmen veya tamamen polimerleştirilmiş hallerinin DSC spektrumları Şekil 17'da görülmektedir. Isıtılmamış monomerde 201 °C'de başlayan ve maksimumu 231 °C'de görülen 301 j/g'lık ekzoterm ısıtılmış örneklerde giderek azalmaktadır. 220 °C'deki kürlenmeden sonra polibenzoksazinin son hali tamamlanmaktadır.



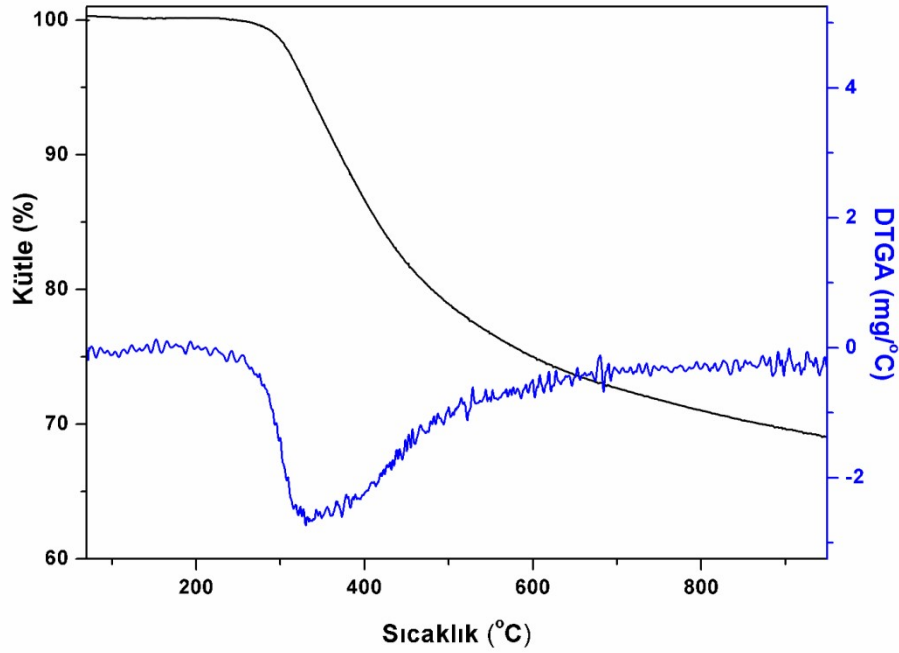
Şekil 17. Farklı sıcaklıklarda ısıtılmış asimetrik benzoksazinin DSC termogramları

Asimetrik iki fonksiyonlu benzoksazinin halka açılma reaksiyonu ve alil grubunun kürlenmesi sonucu oluşması muhtemel polibenzoksazin yapısı Şekil 18’de verilmiştir.



Şekil 18. Asimetrik iki fonksiyonlu benzoksazinden elde edilen polibenzoksazinin muhtemel yapısı

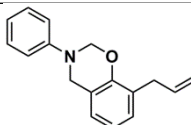
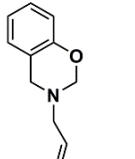
Asimetrik benzoksazin monomerinin 220 °C’de 5 dk ısıtılması ile elde edilen polibenzoksazinin TGA termogramı Şekil 19’de sunulmuştur. 280°C’de başlayan ısısal bozulmanın 500 °C’den sonra yavaşladığı görülmektedir. 900 °C’de % 70 oranında maddenin varlığı yüksek çapraz bağlanma kapasitesi bulunan bu malzemenin ısısal dayanıklılığının yüksek olduğunu göstermektedir. Polibenzoksazinin % 5 kütle kaybı 331 °C’de, %10 kütle kaybı ise 371 °C’de görülmektedir.

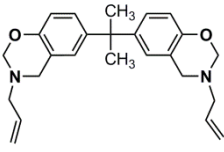
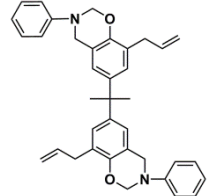
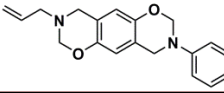


Şekil 19. Asimetrik benzoksazinin 220 °C'de 5 dk kürlenmesi ile elde edilen polibenzoksazinin TGA termogramı

Alil grubu taşıyan asimetrik iki fonksiyonu benzoksazin monomerinin ısısal kararlılığı Tablo 2'de literatürdeki benzer moleküller ile karşılaştırılmıştır. İki fonksiyonlu benzoksazin monomeri asimetrik olarak ilk defa bu çalışmada sentezlendiği için tabloda alilik grup taşıyan tek fonksiyonlu ve simetrik iki fonksiyonlu yapılar bulunmaktadır. Tabloda görüldüğü üzere bu çalışmada sentezlenen polbenzoksazin 800 °C'de en yüksek kütle oranına sahiptir.

Tablo 2. Asimetrik iki fonksiyonlu benzoksazin monomerinin ısısal kararlılığının benzer moleküller ile karşılaştırılması

No	Madde	Benzoksazin grubu Sayısı	Alil grubu Sayısı	T _{%5} (°C)	T _{%10} (°C)	Kütle Oranı (800°C)	Literatür
1		1	1	288	356	45	Agag vd.,2003
2		1	1	348	374	44	

3		2	2	343	387	28	
4		2	2	395	425	42	Kumar vd., 2007
5		2	1	331	371	72	Projede Sentezlenen

Asimetrik benzoksazin monomerleri literatürde bir örnek hariç mevcut değildir. Bu örnekte daha çok sentez üzerine odaklıdır ve fiziksel karakterizasyon sınırlıdır. Bu projede elde edilen asimetrik benzoksazin farklı bir metodla kinonik bir fenol üzerine sentezlenmiştir. Yapı içerisindeki oksazin grupları sıkı çapraz bağlanmaya yol açabilecek şekilde birbirine yakın pozisyonlardır. Ayrıca allilik grubun kendi içinde yapacağı çapraz bağlanma kürlenme işlemine katkı yapmıştır. Asimetrik yapının diğer tarafı olan benzen ise toplam aromatikliği artırmakta böylece ısısal bozunmayı zorlaştırmaktadır ve kütle oranını yükseltmektedir. Literatürdeki benzer benzoksazinelere göre daha iyi kütle oranı verdiği sonuçlardan görülmektedir.

5. SONUÇ

Son yıllarda fenolik reçineler arasında üstün özellikleri farkedilen polibenzoksazinlerin endüstriyel uygulamalarını kolaylaştırmaya katkı sağlamak için bu projede iki yeni benzoksazin monomeri hazırlanmış ve davranışları incelenmiştir. Monomerik benzoksazinlerin polimerleşme ısını düşürmek için katalizör kullanmak veya yapısal değişiklikler yapmak gibi çalışmalar mevcuttur. Fenolik yapıların polimerleşmeye katalitik etkisi bilinse de geleneksel tek aşamalı sentez yöntemleri monobenzoksazinde fenol fonksiyonuna izin vermektedir. Bu projede iki aşamalı sentez yöntemi kullanılarak ilk defa iki ucunda fenol bulunduran benzoksazin monomeri, [3-(4-hydroxyphenyl)-3,4-dihydro-2H-benzo[e][1,3]oxazin-6-ol], sentezlenmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır. Isısal kirlenmesi sırasında yapısal değişiklikleri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar ışığında oluşan polibenzoksazin termosetinin muhtemel yapısı sunulmuştur. Isısal analizler sonucu hazırlanan bu yeni benzoksazin monomerinin 95 °C kadar düşük bir sıcaklıkta polimerleşmeye başladığı görülmüştür. Fenol uçlu benzoksazin üretimi ile bu çalışmada amaçlanan ve alışımlı benzoksazinlere kıyasla daha erken başlayan polimerleşme hidroksil grubunun halka açılmaya katalizör etkisi göstermesinden kaynaklanmaktadır. Bu yeni benzoksazinin halka açılma polimerizasyonundan elde edilen polibenzoksazin termosetleri ise ısısal olarak alışımlı benzoksazinlerden çok daha kararlıdır. Kütlesi 900 °C'de % 60'a kadar korunmuştur.

Polibenzoksazin termosetleri üzerine yapılan çalışmalarda molekül ağırlığını yükseltmek amacıyla iki fonksiyonlu benzoksazin monomerleri kullanılmaktadır. Ancak bunun için şimdiye kadar geleneksel tek aşamalı sentez yöntemi ile diamin veya difenolden başlayarak simetrik yapıda iki fonksiyonlu benzoksazinler sentezlenmiştir. Bu projede ise ısısal performansı yükseltmek için iki aşamalı sentez yöntemi ile iki fonksiyonlu ama Asimetrik bir monomer ilk defa hazırlanmış ve karakterizasyonu yapılmıştır. Bu monomerin aşamalı olarak ısısal kirlenmesi sırasında yapısındaki oksazin halkasının ve alilik grubun davranışları incelenerek muhtemel polibenzoksazin yapısı sunulmuştur. Polimerleşmenin 201 °C'de başlayarak 250 °C civarında tamamlandığı görülmüştür. Bu malzemenin üretimi ile amaçlanan yüksek ısısal dayanıklılık ise 900 °C'de % 70 oranında kütlesini koruması ile ısısal analizler sonucu ortaya çıkmıştır. Yapı içerisindeki oksazin grupları sıkı çapraz bağlanmaya yol açabilecek şekilde birbirine yakın pozisyonadadır. Ayrıca alilik grubun kendi içinde yapacağı çapraz bağlanma kirlenme işlemine katkı yapmıştır. Asimetrik yapının diğer tarafı olan benzen ise toplam aromatikliği artırmakta böylece ısısal bozunmayı zorlaştırmaktadır ve kütle oranını yükseltmektedir. Literatürdeki benzer benzoksazinlere göre daha iyi kütle oranı verdiği görülmektedir.

KAYNAK LİSTESİ

- Agag, T., Takeichi, T. 2001. "Novel Benzoxazine Monomers Containing p-Phenyl Propargyl Ether: Polymerization of Monomers and Properties of Polybenzoxazines" *Macromolecules*, 34, 7257-7263.
- Agag, T., Takeichi, T. 2003. " Synthesis and Characterization of Novel Benzoxazine Monomers Containing Allyl Groups and Their High Performance Thermosets". *Macromolecules*, 36, 6010-6017.
- Andreu, R., Reina, J.A., Ronda, J.C. 2008. " Studies on the Thermal Polymerization of Substituted Benzoxazine Monomers: Electronic Effects" *Journal of Applied Polymer Science*, 46, 3353-3366.
- Andreu, R., Ronda, J. C. 2008. "Synthesis of 3,4-Dihydro-2H-1,3-benzoxazines by Condensation of 2-Hydroxyaldehydes and Primary Amines: Application to the Synthesis of Hydroxy-Substituted and Deuterium-Labeled Compounds". *Synthetic Communications*, 38, 2316-2329.
- Burke, W. J. 1949. "3,4-Dihydro-1,3,2H-Benzoxazines. Reaction of p-Substituted Phenols with N,N-Dimethylolamines" *Journal of American Chemical Society*, 71, 609-612.
- Burke, W. J., Kolbezen, M. J., Stephens, C. W. 1952. "Condensation of Naphthols with Formaldehyde and Primary Amines" *Journal of American Chemical Society*, 74, 3601-3605.
- Burke, W. J., Weatherbee, C. 1950. "3,4-Dihydro-1,3,2H-Benzoxazines. Reaction of Polyhydroxybenzenes with N-Methylolamines" *Journal of American Chemical Society*, 72, 4691-4694.
- Cid, J. A., Wang, Y. X., Ishida, H. 1999. "Cationic polymerization of benzoxazine monomers by boron trifluoride complex". *Polymers & Polymer Composites*, 7, 409-420.
- El-Ansary, S. L.; Hussein, M. M.; Abdel Rahman, D. E.; Abdel Ghany, L. M. A. 2014. "Synthesis, docking and in vitro anticancer evaluation of some new benzopyrone derivatives" *Bioorganic Chemistry*, 53, 50-66.
- Espinosa, M. A., Cadiz, V., Galia, M. 2004. "Development of novel flame-retardant thermosets based on benzoxazine–phenolic resins and a glycidyl phosphinate" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42, 279-289.

Ghosh, N. N., Kiskan, B., Yagci, Y. 2007. "Polybenzoxazines—New high performance thermosetting resins: Synthesis and properties", *Progress in Polymer Science*, 32, 1344-1391.

Gu, Y., Li, M. 2011. "Molecular Modeling". *Handbook of Benzoxazine Resins*. Editör: Ishida, H., Agag, T. Amsterdam:Elsevier.

Higginbottom, H. P. 1985. "Polymerizable compositions comprising polyamines and poly(dihydrobenzoxazines)". U.S. Pat. 4,501,864.

Holly, F. W., Cope, A. C. 1944. "Condensation Products of Aldehydes and Ketones with o-Aminobenzyl Alcohol and o-Hydroxybenzylamine" *Journal of American Chemical Society*, 66, 1875-1879.

Ishida, H., Agag, T. 2011. *Handbook of Benzoxazine Resins* (1. Basım). Amsterdam: Elsevier.

Ishida, H., Lee, Y. H. 2001. "Study of hydrogen bonding and thermal properties of polybenzoxazine and poly-(ϵ -caprolactone) blends". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Chemistry*, 39, 736-749.

Jubsilp, C., Takeichi, T., Rimdusit, S. 2011. "Polymerization Kinetics". *Handbook of Benzoxazine Resins*. Editör: Ishida, H., Agag, T. Amsterdam:Elsevier.

Kim, H., Ishida, H. 2011. "Hydrogen Bonding of Polybenzoxazines". *Handbook of Benzoxazine Resins*. Editör: Ishida, H., Agag, T. Amsterdam:Elsevier.

Kumar, K.S.S., Nair, C.P.R., Radhakrishnan, T.S., Ninan, K.N. 2007. "Bis allyl benzoxazine: Synthesis, polymerisation and polymer properties". *European Polymer Journal*, 43, 2504-2514.

Lin, C.H., Feng, Y.R., Dai, K.H., Chang, H.C., Juang, T.Y. 2013. "Synthesis of a Benzoxazine with Precisely Two Phenolic OH Linkages and the Properties of Its High-Performance Copolymers" *Journal of Applied Polymer Science*, 51, 2686-2694.

Liu, Y.-L., Hsu, C.-W., Chou, C.-I. 2007. "Silicon-containing benzoxazines and their polymers: Copolymerization and copolymer properties". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 45, 1007-1015.

Men, W., Lu, Z., Zhan, Z. 2008. "Synthesis of a Novel Benzoxazine Precursor Containing Phenol Hydroxyl Groups and Its Polymer" *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 2219-2223.

Nair, C. P. R. 2004. "Advances in addition-cure phenolic resins", *Progress in Polymer Science*, 29, 401-498.

Ning, X., Ishida, H. 1994. "Phenolic materials via ring-opening polymerization: Synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their polymers". *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 32, 1121-1129.

Ning, X., Ishida, H. 1994. "Phenolic materials via ring-opening polymerization of benzoxazines: Effect of molecular structure on mechanical and dynamic mechanical properties". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 32, 921-927.

Oie, H., Sudo, A., Endo, T. 2011. "Synthesis of polymers bearing 1,3-benzoxazine moiety in the side chains from poly(allylamine) and their crosslinking behaviors". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49, 3174-3183.

Riess, G., Schwob, J. M., Guth, G. 1984. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 188, 85.

Schreiber, H. 1973. *German Patent*, 2 255 504.

Sudo, A., Hirayama, S., Endo, T. 2010. "Highly efficient catalysts-acetylacetonato complexes of transition metals in the 4th period for ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazine". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48, 479-484.

Takeichi, T., Nakamura, K., Agag, T., Muto, H. 2004. "Synthesis of cresol-based benzoxazine monomers containing allyl groups and the properties of the polymers therefrom" *Designed Monomers and Polymers*, 7, 727-740.

Wirasate, S., Dhumrongvaraporn, S., Allen, D. J., Ishida, H. 1998. "Molecular origin of unusual physical and mechanical properties in novel phenolic materials based on benzoxazine chemistry". *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 1299-1306.

Zheng, X., Xue, Y., Xu, Y., Chang, Q. 2011. "Spherical Polybenzoxazine Resin". *Handbook of Benzoxazine Resins*. Editör: Ishida, H., Agag, T. Amsterdam:Elsevier.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Dr. KÜBRA DEMİR
Proje No:	113Z267
Proje Başlığı:	Yüksek Performanslı Benzoksazin Termosetleri İçin Reaktif Gruplu Monomerler
Proje Türü:	3501 - Kariyer
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	BARIŞ KIŞKAN
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İSTANBUL MEDENİYET Ü. FEN F.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/03/2014 - 01/03/2016
Onaylanan Bütçe:	163627.0
Harcanan Bütçe:	145402.0
Öz:	Sunulan bu çalışmada, polibenzoksazin termosetlerinin ısısal dayanıklılıkları asimetrik bisbenzoksazin monomeri ve fenolik uç grup fonksiyonlanması ile geliştirilmiştir. Fenol fonksiyonel benzoksazin monomeri geleneksel sentez yöntemlerinin dışına çıkarak iki aşamalı olarak sentezlendi ve moleküler yapı tayini FT-IR ve ¹H-NMR spektrum analizleriyle gerçekleştirildi. Yeni monomerdeki fenol gruplarının katalizör gibi davranması sebebiyle, endüstriyel uygulamayı kolaylaştıran 95 °C'ye kadar düşük polimerleşmeye başlama sıcaklığı elde edilmiştir. Ayrıca bu monomerde bulunan fenol gruplarının, kürlenirken ek çapraz bağlantı noktaları oluşturarak polibenzoksazin termosetlerinde ısısal kararlılığı % 60'a kadar artırdığı termogravimetrik ölçümlerle saptanmıştır. Bu çalışmada ayrıca biz bisfenol ya da bisamin türevleri kullanılmaksızın özgün asimetrik iki fonksiyonlu benzoksazin hazırlamak için sentetik bir strateji geliştirdik. Difenol gibi gruplar bulundurmadiğundan daha kısa bağlarla yapılar çapraz bağlandığından bu da bozulacak bağ sayısını azaltarak ısısal kararlılığa katkı sağlamıştır. DSC ve TGA analizleri ile ısısal polimerizasyon ve dayanıklılık araştırılmıştır. Bu malzemenin üretimi ile amaçlanan yüksek ısısal dayanıklılık ise 900 °C'de % 70 oranında kütleini koruması ile ısısal analizler sonucu ortaya çıkmıştır.
Anahtar Kelimeler:	Benzoksazin, Polibenzoksazin, Termoset, Isısal Dayanıklılık, Yüksek Performanslı Polimerler
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Synthesis and Characterization of Novel Asymmetric Difunctional Benzoxazine (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 2- HIGH PERFORMANCE BENZOXAZINE THERMOSETS FROM MONOMERS WITH PHENOLIC END GROUPS (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 3- HIGH PERFORMANCE BENZOXAZINE THERMOSETS FROM MONOMERS WITH FUNCTIONAL GROUPS (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),