

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİBENZOKSAZİNLERİN SENTEZİ VE
SOL-JEL UYGULAMALARI

BÜŞRA AKSOY

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEMMUZ 2013

Tezin Başlığı : Polibenzoksazinlerin Sentezi ve Sol-Jel Uygulamaları

Tezi Hazırlayan : Büşra AKSOY

Sınav Tarihi : 15.07.2013

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri (ilk isim jüri başkanı, ikinci isim tez danışmanı)

Prof. Dr. İsmet YILMAZ

.....

Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

.....

Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK

.....

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Mehmet ALPASLAN

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Polibenzoksazinlerin Sentezi ve Sol-Jel Uygulamaları” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Büşra AKSOY

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİBENZOKSAZİNLERİN SENTEZİ VE SOL-JEL UYGULAMALARI

Büşra Aksoy

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

104 + xii sayfa

2013

Danışman: Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

Bu çalışmanın amacı, polibenzoksazinleri sentezlemek ve farklı oranlarda tetraetil ortotitanat içeren sol-jel hibrit polimerleri hazırlamak ve bu polimerleri ısısal olarak incelemek ve bunları ileri uygulamalar için öncü olarak kullanmaktır. Bu çalışmada öncelikle bisfenol-A, paraformaldehit ve 1,2-diaminoetan, 1,4-diaminobütan, 1,6-diaminoheksan, 1,8-diaminooktan, 1,10-diaminodekan ve 1,12-diaminododekan kullanılarak farklı polibenzoksazinler kondenzasyon polimerizasyonu ile çözücü varlığında sentezlendi. Sentez kloroform içinde ve oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Daha sonra bu polimerler 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlendikten sonra halka açılma tepkimesi sonucu çapraz bağlı polimerler elde edildi. 1,12-diaminododekan kullanılarak sentezlenen polimerler hacimce dört eşit parçaya ayrıldı. Son olarak bu polimerlere hidroklorik asit ortamında hacimce %1, %3, %5 ve %10 oranında tetraetilortotitanat (TEOT) eklendi ve hibrit polimerler sol-jel yöntemi ile hazırlandı. Eklenen hidroklorik asit hacimce TEOT ile eşdeğer miktarda tercih edildi.

ANAHTAR KELİMELELER: Benzoksazin, polibenzoksazin, sol-jel hibrit.

ABSTRACT

Ms. C. Thesis

SYNTHESIS AND SOL-GEL APPLICATIONS OF POLYBENZOXAZINES

Büşra Aksoy

Inonu University
Graduate School of Science and Engineering
Department of Chemistry

104 + xii pages

2013

Supervisor: Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

The aim of this thesis is to synthesize polybenzoxazines and to prepare sol-gel hybrid polymers containing different proportions of tetraethylorthosilicate (TEOS) and thermally investigate these polymers and use them as precursor for further applications. In this study, at first, different polybenzoxazines were synthesized from bisphenol-A, paraformaldehyde, 1,2-diaminoethane, 1,4-diaminobutane, 1,6-diaminohexane, 1,8-diaminooctane, 1,10-diaminododecane and 1,12-diaminododecane by condensation polymerization in the presence of solvent. Synthesis was performed in chloroform at room temperature. Then, cross-linked polymers were obtained as a result of ring opening reaction after curing these polymers at 120 °C and 240 °C. Synthesized polymers using 1,12-diaminododecane were divided into four equal parts by volume. Finally, in the hydrochloric acid medium, different proportions of TEOS 1%, 3%, 5% and 10% by volume were added these polymers and hybrid polymers were obtained at room temperature with sol-gel method. Added hydrochloric acid was preferred an equivalent amount of by volume with TEOS.

KEYWORDS: Benzoxazine, polybenzoxazine, sol-gel hybrid.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tez konusu olarak seçilmesinde ve yürütülmesinde bana yön veren, her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoőgörüsünden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Turgay SEÇKİN'e sonsuz saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

Çalıőmalarım süresince, her konuda desteğini, ilgisini ve sabrını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım sayın hocam Doç. Dr. Süleyman KÖYTEPE'ye gönülden teşekkür ederim.

Çalıőmalarım süresince bilgi ve tecrübesini esirgemeyen, bana yn gösteren sayın hocam Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK'e sonsuz saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

Çalıőmalarım boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen Arő. Gör. Sema VURAL, Maruf Hurőit Demirel ve Mert Olgun KARATAŐ'a, Ayber YILDIRIM, Aysel BAYRAK, Selda SEZER, İlhan KÜÇÜK, Emine Sra KAZMAZ, İmren ÖZCAN ve Zeynel ŐAHİN'e,

Hiçbir zaman sevgi, hoőgörü, sabır ve desteğinibenden esirgemeyen değerli aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ve bu çalışmanın gerçekleőmesinde emeği geçen herkese çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
TABLolar DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Benzoksazinler.....	3
2.1.1. Benzoksazinlerin adlandırılması.....	4
2.1.2. Benzoksazin kimyası ve benzoksazinlerin sentez yöntemleri.....	5
2.1.2.1. Mono-fonksiyonel benzoksazin yapılarının sentezi.....	8
2.1.2.2. Difonksiyonel ve multifonksiyonel benzoksazin yapılarının sentezi.....	12
2.1.2.3. Allil içeren benzoksazin yapılarının sentezi.....	16
2.1.2.4. Asetilen içeren benzoksazin yapılarının sentezi.....	17
2.1.2.5. Nitril içeren benzoksazin yapılarının sentezi.....	19
2.1.2.6. Maleimit ve norbornan içeren benzoksazin yapılarının sentezi.....	20
2.1.2.7. Diğer önemli benzoksazin yapılarının sentezi.....	21
2.2. Polibenzoksazinler.....	25
2.2.1. Polibenzoksazinlerin tarihi gelişimi.....	26
2.2.2. Polibenzoksazinlerin kimyasal özellikleri.....	26
2.2.3. Polibenzoksazinlerin sentezi.....	27
2.2.3.1. Benzoksazinin katyonik polimerizasyonu ile polibenzoksazin sentezi.....	29
2.2.3.2. Benzoksazinin fotokimyasal polimerizasyonu ile polibenzoksazin sentezi.....	32
2.2.3.3. Benzoksazinlerin ısısal polimerizasyonu ile polibenzoksazin sentezi.....	34
2.3. Halka açılma polimerizasyonu.....	35
2.3.1. Katyonik halka açılma polimerizasyonu.....	35
2.4. Sol-Jel Kimyası.....	39

2.4.1.	Metal alkoksitlerin tepkinliği	41
2.4.2.	Katalizörün etkisi	42
2.4.3.	Suyun etkisi	44
2.4.4.	Çözücünün etkisi	44
2.5.	Hibrit Sol-Jel Malzemeler	44
2.6.	Polibenzoksazinlerin Analiz Yöntemleri	46
2.6.1.	Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR).....	46
2.6.2.	Isısal analiz yöntemleri.....	48
2.6.2.1.	Termogravimetrik analiz (TGA)	50
2.6.2.2.	Diferansiyel ısısal analiz (DTA)	50
2.6.2.3.	Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	52
2.7.	Amaç	53
3.	MATERYAL VE YÖNTEM	55
3.1.	Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereç ve Kimyasal Maddeler	55
3.1.1.	Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler.....	55
3.1.2.	Deneysel çalışmada kullanılan araç-gereçler	56
3.2.	Polimerler İçin Diğer İşlemler.....	56
3.2.1.	Film hazırlama.....	56
3.2.2.	İşleme	56
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI	58
4.1.	Monofonksiyonel Benzoksazin Sentezi	59
4.1.1.	Fenol-anilin kullanılarak B-a monomerinin elde edilmesi.....	59
4.2.	Polibenzoksazinlerin Sentezi.....	59
4.2.1.	Bisfenol-A-1,2-diaminoetan kullanılarak P-eda polimerinin elde edilmesi	60
4.2.2.	Bisfenol-A-1,4-diaminobütan kullanılarak P-bda polimerinin elde edilmesi	61
4.2.3.	Bisfenol-A-1,6-diaminoheksan kullanılarak P-hda polimerinin elde edilmesi	61
4.2.4.	Bisfenol-A-1,8-diaminooktan kullanılarak P-oda polimerinin elde edilmesi	61
4.2.5.	Bisfenol-A-1,10-diaminodekan kullanılarak P-dda polimerinin elde edilmesi	62

4.2.6.	Bisfenol-A-1,12-diaminododekan kullanılarak P-doda polimerinin elde edilmesi.....	62
4.3.	Tetraetoksi ortotitanat İçeren Hibrit Polimerlerin Sentezi	63
4.3.1.	Bisfenol-A-1,12-diaminododekan kullanılarak sentezlenen P-doda polimerinin TEOT içeren hibrit polimerlerinin elde edilmesi	63
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	65
5.1.	Monofonksiyonel Benzoksazinin Karakterizasyonu.....	65
5.1.1.	Fenol-anilin kullanılarak elde edilen B-a monomerinin karakterizasyonu.....	65
5.2.	Polibenzoksazinin Karakterizasyonu	66
5.2.1.	Bisfenol-A-1,2-diaminoetan kullanılarak elde edilen P-eda polimerinin karakterizasyonu ve ısıl özelliklerinin incelenmesi	66
5.2.2.	Bisfenol-A-1,4-diaminobütan kullanılarak elde edilen P-bda polimerinin karakterizasyonu ve ısıl özelliklerinin incelenmesi	70
5.2.3.	Bisfenol-A-1,6-diaminohekzan kullanılarak elde edilen P-hda polimerinin karakterizasyonu ve ısıl özelliklerinin incelenmesi	73
5.2.4.	Bisfenol-A-1,8-diaminooktan kullanılarak elde edilen P-oda polimerinin karakterizasyonu ve ısıl özelliklerinin incelenmesi	77
5.2.5.	Bisfenol-A-1,10-diaminodekan kullanılarak elde edilen P-dda polimerinin karakterizasyonu ve ısıl özelliklerinin incelenmesi	81
5.2.6.	Bisfenol-A-1,12-diaminododekan kullanılarak elde edilen P-doda polimerinin karakterizasyonu ve ısıl özelliklerinin incelenmesi	85
5.3.	Tetraetoksi Ortotitanat İçeren Hibrit Polimerlerin Karakterizasyonu.....	90
5.3.1.	Bisfenol-A-1,12-diaminododekan kullanılarak sentezlenen P-doda polimerinin TEOT içeren hibrit polimerlerinin karakterizasyonu ve ısıl özelliklerinin incelenmesi	90
6.	KAYNAKÇA	97
7.	ÖZGEÇMİŞ	104

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Mono (a), dibenzoksazin (b) ve bu yapılardan elde edilebilecek polibenzoksazinlerin genel moleküler yapıları	3
Şekil 2.2. Çeşitli yapılarda benzoksazin molekülleri, (a) 3-metil-2H, 4H-benzo[e]1,3-oksazin; (b) 1-metil-2H,4H-benzo[d]1,3-oksazin; (c) 4-metil-2H,3H-benzo[e]1,4-oksazin; ve (d) 2H-benzo[e]1,3-oksazin.....	4
Şekil 2.3. Benzoksazin molekülünün sentezi	5
Şekil 2.4. Mono, di ve polifonksiyonel benzoksazin yapıları	6
Şekil 2.5. Benzoksazinlerin oluşum reaksiyonu.....	8
Şekil 2.6. Asidik ortamda benzoksazinin halka açılması	9
Şekil 2.7. 3-Aminopropanoik asit türevinden 1,3-benzoksazin halkasının oluşumu	10
Şekil 2.8. 2-hidroksibenzilaminden 1,3-oksazin halkasının oluşumu	11
Şekil 2.9. Organo lityum bileşikleri yolu ile benzoksazin sentezi	11
Şekil 2.10. Anilin ve bisfenol-A temelli benzoksazin (B-a) monomerinin sentezi.....	13
Şekil 2.11. Difonksiyonel benzoksazin monomerleri.....	14
Şekil 2.12. Model benzoksazin oligomerlerinin sentezi.....	15
Şekil 2.13. Allil içeren benzoksazin monomerlerinin sentezi.	17
Şekil 2.14. Etinil içeren benzoksazin monomerlerinin sentezi.....	18
Şekil 2.15. Propargil eter içeren benzoksazin monomerlerinin sentezi.....	19
Şekil 2.16. Fenil nitril içeren benzoksazin monomerleri.....	20
Şekil 2.17. Maleimit ve norbornan fonksiyonel benzoksazinler	21
Şekil 2.18. Adamantil fonksiyonel benzoksazin	21
Şekil 2.19. Kumarin içeren benzoksazin monomerlerinin sentezi	23
Şekil 2.20. Epoksi içeren benzoksazin monomerlerinin sentezi	24
Şekil 2.21. Naftoksazinlerin sentezi	24
Şekil 2.22. Difonksiyonel naftoksazinler	25
Şekil 2.23. Polibenzoksazin öncülerinin sentezi	27
Şekil 2.24. Polibenzoksazin sentez mekanizmaları.....	28
Şekil 2.25. Metil sübtitüye benzoksazinler	32
Şekil 2.26. Benzoksazinin fotokimyasal polimerizasyonu	33

Şekil 2.27. Monofonksiyonel ve difonksiyonel benzoksazinlerin kür edilmesi.....	34
Şekil 2.28. Etilen oksit monomerinin halka açılma polimerizasyonu	36
Şekil 2.29. Etilen oksitin halka açılma polimerizasyonunda büyüme basamağı.....	37
Şekil 2.30. Tek basamaklı büyüme reaksiyonu	37
Şekil 2.31. Halka açılma polimerizasyonunda sonlanma reaksiyonu	38
Şekil 2.32. Halka açılma polimerizasyonunda su ile sonlanma reaksiyonu.....	39
Şekil 2.33. Asit katalizörlü mekanizma.....	42
Şekil 2.34. Baz katalizörlü mekanizma	43
Şekil 2.35. Tip I hibrit sol-jel malzeme hazırlamada kullanılan işlevsel metal alkoksitler	45
Şekil 2.36. Isısal analiz eğrileri (termogramlar).....	49
Şekil 2.37. Termogravimetri cihazının şematik gösterimi	50
Şekil 2.38. DTA cihazının şematik gösterimi	51
Şekil 2.39. DSC cihazının fırın bölümünün şematik gösterimi.....	52
Şekil 4.1. Fenol-anilin kullanılarak sentezlenen benzoksazin (B-a)'in oluşum reaksiyonu	59
Şekil 4.2. Bisfenol-A-1,2-diaminoetan kullanılarak sentezlenen polibenzoksazin (P-eda)'in oluşum reaksiyonu	60
Şekil 4.3. Bisfenol-A-1,12-diaminododekan kullanılarak sentezlenen P-doda polimerinin TEOT içeren hibrit polimerlerinin oluşum reaksiyonu	64
Şekil 5.1. Anilin(a), fenol(f) ve B-a monomeri için FTIR spektrumu	65
Şekil 5.2. B-a monomeri için ¹ H-NMR spektrumu	66
Şekil 5.3. 1,2-diaminoetan (eda), bisfenol-A (bfa) ve P-eda polimeri için FTIR spektrumu	67
Şekil 5.4. P-eda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için FTIR spektrumu	68
Şekil 5.5. P-eda polimeri için TGA termogramı	68
Şekil 5.6. P-eda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için DSC termogramı	69
Şekil 5.7. P-eda görüntüsü.....	69
Şekil 5.8. 1,4-diaminobütan (bda), bisfenol-A (bfa) ve P-bda polimeri ve için FTIR spektrumu	70
Şekil 5.9. P-bda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için FTIR spektrumu	71

Şekil 5.10. P-bda polimeri için TGA termogramı	72
Şekil 5.11. P-bda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için DSC termogramı	73
Şekil 5.12. P-bda görüntüsü.....	73
Şekil 5.13. 1,6-diaminoheksan (hda), bisfenol-A (bfa) ve P-hda polimeri ve için FTIR spektrumu	74
Şekil 5.14. P-hda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için FTIR spektrumu	75
Şekil 5.15. P-hda polimeri için TGA termogramı	76
Şekil 5.16. P-hda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için DSC termogramı	77
Şekil 5.17. P-hda görüntüsü.....	77
Şekil 5.18. 1,8-diaminooktan (oda), bisfenol-A (bfa) ve P-oda polimeri ve için FTIR spektrumu	78
Şekil 5.19. P-oda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için FTIR spektrumu	79
Şekil 5.20. P-oda polimeri için TGA termogramı	80
Şekil 5.21. P-oda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için DSC termogramı	81
Şekil 5.22. P-oda görüntüsü.....	81
Şekil 5.23. 1,10-diaminodekan (dda), bisfenol-A (bfa) ve P-dda polimeri ve için FTIR spektrumu	82
Şekil 5.24. P-dda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için FTIR spektrumu	83
Şekil 5.25. P-dda polimeri için TGA termogramı	84
Şekil 5.26. P-dda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için DSC termogramı	85
Şekil 5.27. P-dda görüntüsü.....	85
Şekil 5.28. 1,12-diaminododekan (doda), bisfenol-A (bfa) ve P-doda polimeri ve için FTIR spektrumu.....	86
Şekil 5.29. P-doda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için FTIR spektrumu	87
Şekil 5.30. P-doda polimeri için TGA termogramı	88

Şekil 5.31. P-doda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için DSC termogramı	89
Şekil 5.32. P-doda görüntüsü.....	89
Şekil 5.33. P-doda, %1, %3, %5 ve %10 TEOT içeren hibrit polimerler için FTIR spektrumu	91
Şekil 5.34. P-doda, %1, %3, %5 ve %10 TEOT içeren hibrit polimerler için TGA termogramı	92
Şekil 5.35. P-doda, %1, %3, %5 ve %10 TEOT içeren hibrit polimerler için DSC termogramı	93
Şekil 5.36. %1, %3, %5 ve %10 TEOT içeren hibrit polimerler için SEM görüntüleri	94
Şekil 5.37. %1, %3, %5 ve %10 TEOT içeren hibrit polimerler için EDX sonuçları	95

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Epoksi ve fenolik reçineler ile çapraz bağlı polibenzoksazinlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin karşılaştırılması	7
Tablo 2.2. Polibenzoksazinlerin analizinde kullanılan analitik cihazlar ve kullanım amaçları	46
Tablo 2.3. Isısal analiz metotları ve ölçülen nicelikler	49
Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.....	55
Tablo 4.1. Deneysel çalışmada kullanılan monomerler, polimerler ve kısa kodları.....	58

SİMGELER VE KISALTMALAR

DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FTIR	Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi
MeOTf	Metil triflorometansülfonat
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
POCl ₃	Fosfor oksiklorür
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEOS	Tetraetoksisilan
TEOT	Tetraetil ortotitanat
TGA	Termogravimetrik Analiz
TMOS	Tetrametoksi silan

1. GİRİŞ

Modern dünya sürekli olarak değişerek, teknolojik gelişmelerin gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu gelişmelere bağlı olarak, malzeme teknolojisindeki ilerleme ile birlikte ortaya çıkan yeni ürünler, sağlıktan endüstriye birçok alanda kullanılmaktadır. Özellikle son 20 yıldır giderek önem kazanan ileri teknoloji alanı olarak “İleri Malzemeler” belirtilen özelliklerini daha ağırlıklı şekilde hissettirmektedir. Etkinliği ve güvenilirliği geliştirilmiş fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri daha üstün, örneğin hafif, az yer kaplayan, ucuz ve yeni işlemlere daha uygun, yüksek performans gösteren malzemelere ihtiyaç artmaktadır. Bu ileri malzemeler alanında önemli bir yere sahip olan yüksek sıcaklık polimerleri, havacılık alanında yapıştırıcılar ve yapı malzemeleri olarak, elektronik alanında ise baskılı devre kartları, iletken polimer parçaları ve kaplama malzemeleri olarak çeşitli uygulama alanlarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [1]. Uçak ve uzay endüstrisi, bunların ısı ve oksijene karşı mükemmel kararlılık, yüksek ürün yüzdesi, iyi kimyasal inertlik, aşınma direnci ve alev geciktirme gibi özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklık polimerleri için yeni gereksinimler oluşturmuştur. Yüksek sıcaklık polimerleri olarak termoset sınıfının bilinen üyeleri; polibenzimidazoller, poliimidler, poliaramitler, poliokzalolinler, fenolik reçineler, epoksi reçineler, çapraz bağlı poliesterler, izosiyanat türevli polimerler, bismaleimitler, akrilatlar ve siyanat esterlerdir [2]. Bu polimerik malzemeler 500 °C ve üzeri sıcaklıklarda kullanılabilir olmasına rağmen çoğunlukla belirgin bir erime sıcaklığına sahip olmadıklarından dolayı işlenebilmeleri büyük bir problem teşkil eder. Bu malzemelerin işlenmesi ile ilgili bu tür zorlukların üstesinden gelinmesi gerekmektedir [3]. Bu nedenle eritilebilir, işlenebilir ve daha yüksek sıcaklıklara dayanıklı polimerik malzemelerin geliştirilmesi için gerekli çalışmalar her geçen gün artan bir hızla devam etmektedir.

Yüksek sıcaklık polimerleri arasında yer alan fenolik reçineler, oldukça yüksek bir kullanım oranına sahiptir ve yirminci yüzyılın başlarından itibaren termoset reçine olarak ticari anlamda kullanılmaktadır. Bu reçineler iyi elektriksel özellikler, mekanik dayanım, boyutsal kararlılık, kimyasal ve ısı direnç, alev geciktirme ve düşük duman üretimi gibi çoğu istenilen özelliklere sahiptir. Bu nedenle fenolik reçineler yapı endüstrisi, malzeme endüstrisi, elektronik ve uçak endüstrisinde yüksek teknolojik uygulamalarından dolayı yaygın bir şekilde

kullanılmaktadır. Ancak bu reçineler temel polimerleşme mekanizması ile ilgili olarak bazı önemli dezavantajlara sahiptir. Örneğin bu reçineler kırılmalıdır ve bunların raf ömürleri kısadır. Bu reçinelerin sentezleri esnasında oldukça sık kullanılan asit ve baz katalizörleri kullanılan cihazların oksitlenmesine neden olur. Ayrıca kürlenme esnasında uçucuların açığa çıkması ile yapısal bir kusur olan iç mikro boşluklar oluşturarak kürlenmiş reçinelerin özelliklerini etkileyen yan ürünler oluşturur [4, 5]. Bu nedenle bu reçinelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin korunmasının yanında, geleneksel fenolik reçinelerin dezavantajlarının üstesinden gelebilen yeni bir malzeme sınıfı geliştirme arayışına girilmiştir. Bu reçinelere alternatif reçineler geliştirmek amacıyla çoğu girişim arasında polibenzoksazinler oldukça önemli bir polimer sınıfı oluşturur. Fenol, formaldehit ve farklı kimyasal yapılarıdaki amin bileşiklerinden elde edilen polibenzoksazinler, geleneksel fenolik, epoksi, bismaleimit ve poliimit reçinelerden daha üstün fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olarak önemli bir ticari potansiyel edinmiştir [6].

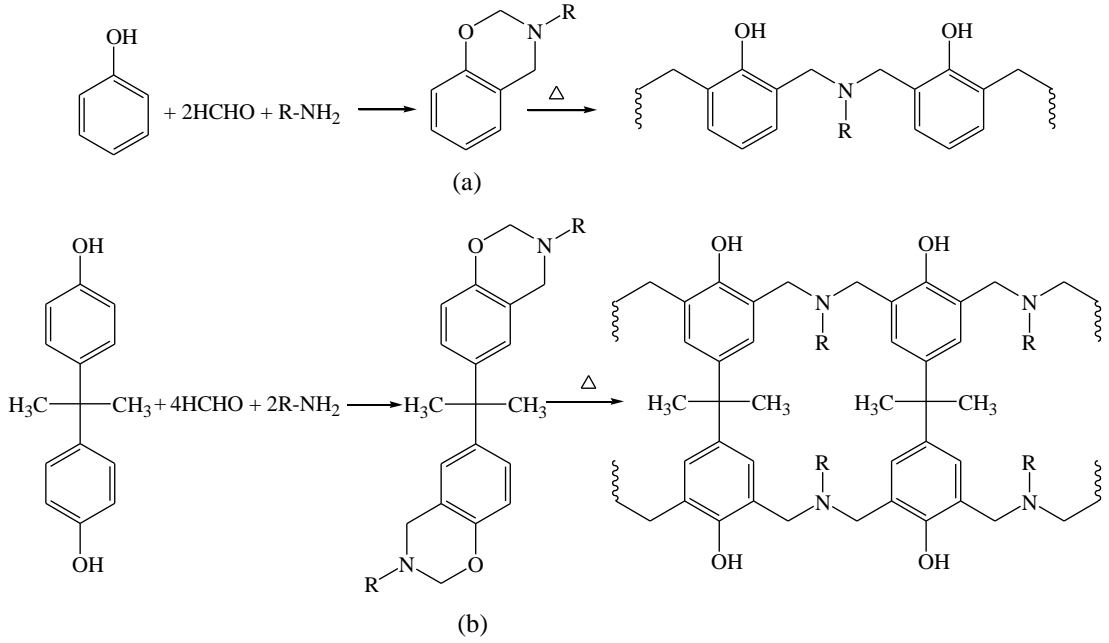
Fenolik reçinelerin bu sınıfı kondenzasyon yan ürünü oluşturmaz, polimerleşme esnasında boyutsal bir küçülme göstermez ve sentezleri esnasında polikondenzasyon tepkimeleri için pahalı katalizörler gerektirmez. Geleneksel fenolik reçinelerin aksine, polibenzoksazinler bir fenol ve primer amin türevi ile formaldehit kullanılarak çok iyi moleküler yapı esnekliği sağlar. Benzoksazin reçinelerinin diğer dikkat çekici özellikleri, dönüşüm fonksiyonu, düşük erime viskozitesi, iyi mekanik özellikler ve üstün elektriksel özelliklerdir. Ayrıca endüstriyel olarak işleme kolaylığı, ticari olarak önem kazanmasını sağlayan en önemli özelliğidir [7].

Üstünlüklerinden dolayı polibenzoksazin kimyasında yapılan çok sayıda çalışma temelde iki kısma ayrılır. Birincisi polibenzoksazinlerin yapısı ve dikkat çekici özellikleri arasındaki temel ilişkiyi anlamak ve ikincisi ise monomer yapısının parçası olarak veya karışım yapıları yeni fonksiyonel grupların ortaya çıkması ile yüksek performans malzemelerinin özel uygulamaları için özellik geliştirmektir [8, 9]. Ayrıca polibenzoksazin yapısı, monofonksiyonel benzoksazinlerden difonksiyonel monomere ve hatta ana zincir oligomerlerine kadar genişletilerek çok farklı özelliklere sahip malzeme tasarımları yapılabilir [10].

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Benzoksazinler

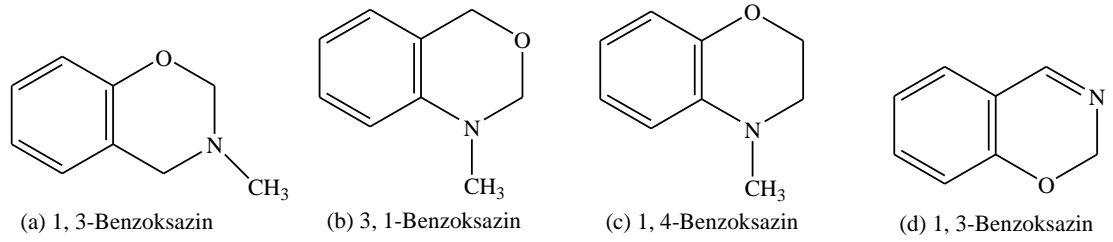
Benzoksazinler yapısında azot ve oksijen atomları bulunduran, altı üyeli ve aromatik olmayan halkalı grup taşıyan moleküler yapılara verilen genel isimdir. Bu tür bileşikler ısıtıldıklarında halka açılması tepkimesi vererek polibenzoksazinlere dönüşürler. Oluşan polibenzoksazin termoset özellik gösteren bir yüksek sıcaklık polimeridir. Isıya karşı oldukça dayanıklı olmaları, yanmazlık ve su tutmama gibi pek çok özelliği nedeni ile oldukça önemli ticari polimerlerdir. Genel olarak, benzoksazin ve polibenzoksazinlerin kimyasal yapısı Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi mono benzoksazinlerin ısısal açılması ile lineer karakterli ve kolay işlenebilir polibenzoksazinler elde edilebilirken, dibenzoksazinlerin açılması ile ağ yapılı polibenzoksazinler hazırlanabilir. Bu tür yapıların işlenmesi bazı zorluklar içermesine rağmen, ısısal ve mekanik dayanımları yüksektir.



Şekil 2.1. Mono (a), dibenzoksazin (b) ve bu yapılardan elde edilebilecek polibenzoksazinlerin genel moleküler yapıları

2.1.1. Benzoksazinlerin adlandırılması

Benzoksazin bir benzen halkasına bir oksazin halkasının (oksijen ve azot atomu ile birlikte altı üyeli heterosiklik bir halka) bağlandığı bir moleküldür. Heteroatomun konumuna bağlı olarak 4 farklı benzoksazin yapısı verilebilir. (Şekil 2.2.)



Şekil 2.2. Çeşitli yapıarda benzoksazin molekülleri, (a) 3-metil-2H, 4H-benzo[e]1,3-oksazin; (b) 1-metil-2H,4H-benzo[d]1,3-oksazin; (c) 4-metil-2H,3H-benzo[e]1,4-oksazin; ve (d) 2H-benzo[e]1,3-oksazin

Örneğin, Şekil 2.2'de a ile gösterilen benzoksazin yapısının geleneksel adı 1,3-benzoksazin (3,4-dihidro-3-metil-2H-1,3-benzoksazin) olmasının aksine, b ile gösterilen benzoksazin yapısının adı 3,1-benzoksazindir. Numaralandırma, oksijen atomu azot atomundan önce gelecek şekilde yapılır. Bu nedenle c ile gösterilen benzoksazin yapısı 1,4-benzoksazin olarak adlandırılır. Bu türden bir adlandırma, benzoksazinin başlangıta d yapısındaki gibi bir çift bağ ile birleşmesinden kaynaklı olarak yapılır. Dihidro kelimesi, d yapısındaki benzoksazinin hidrojenlenmiş olduğunu gösterir.

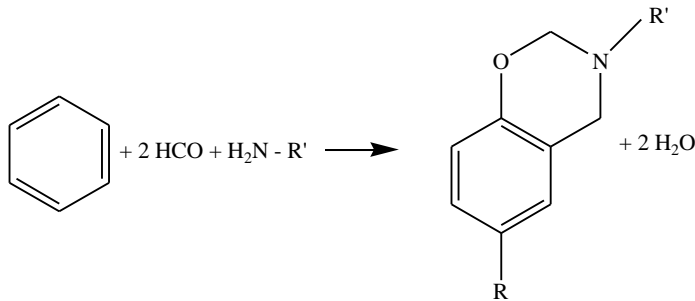
Benzoksazinlerin bu sınıfı katyonik halka açılma polimerizasyonu ile kolaylıkla polimerleştiği için 1,3-benzoksazinler, polimerik malzemelerin gelişmesi için ilginç bir konu olmuştur. IUPAC adı a yapısından b yapısına, 3,1-benzoksazinin 1,3- benzoksazin olarak bir karışıklığa yol açmasını önler. Bunun yerine, oksijenin konumu, oksazin halkasındaki atomlar sayılarak alfabetik olarak bir adlandırma olanağı sağlanır. Doğru adlandırma için IUPAC gösterimi izlenmelidir. Fakat bu gösterim çok karışıktır ve sıradan kullanım için pratik değildir. Bu nedenle

benzoksazin adını kısaltmak için farklı ve kolay bir yol geliştirilmiştir. Büyük harfler kısaltılmış fenolik bileşikler için kullanılırken, küçük harfler ise kısaltılmış amin bileşikleri için kullanılır. Benzoksazin adını tanımlamak için bu iki kısaltılmış adlar bir tire ile bağlanır. Aldehitin esnekliği fazla olmadığı için ve formaldehitten başka aldehit kullanmak olağandışı olduğu için, formaldehit adını ihmal etmek genellikle karışıklığa yol açmayacaktır. Bu nedenle, bisfenol-A (BA olarak kısaltılmış) ve anilin (a olarak kısaltılmış) den sentezlenen popüler bir benzoksazin monomeri BA-a olarak kısaltılmıştır. Bu monomer polimerleştiği zaman sadece poli(BA-a) olarak adlandırılabilir. PBA'nın yerine poli(BA-a) kısaltması kullanılarak, PBA olarak kısaltılabilen bir bileşikten kaynaklanan fenolik bileşenin yanlış anlaşılması önlenir [11].

2.1.2. Benzoksazin kimyası ve benzoksazinlerin sentez yöntemleri

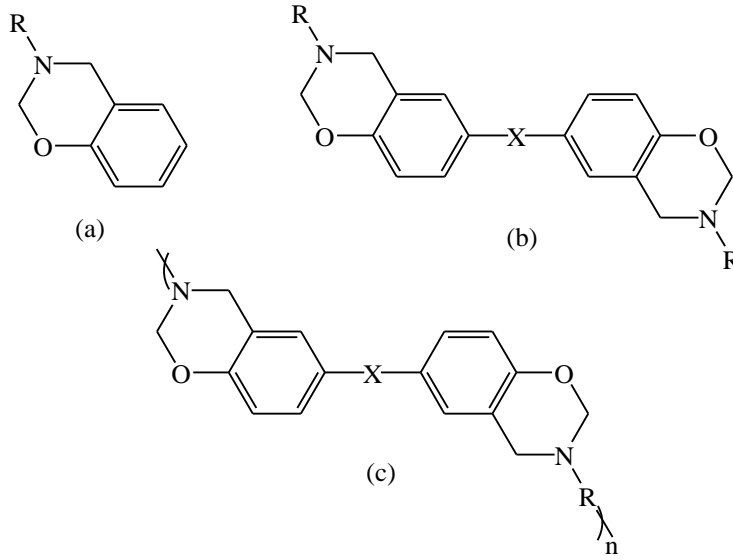
Benzoksazin monomerleri tipik olarak fenol, formaldehit ve alifatik veya aromatik aminler kullanılarak, hem çözümlü hem de çözümsüz metotlar yardımıyla sentezlenmektedir. Çeşitli benzoksazin monomerleri farklı süstitüsyon grupları bağlı fenol ve amin türleri kullanılarak sentezlenebilir. Aynı zamanda bu süstitüye gruplar, monomerin polimerleşebilir yerlerinden katılma polimerleşmesi ile polimerleşmesini sağlayabilir ve kütleme sürecini etkileyebilir. Sonuç olarak istenilen özellikteki polimerik malzemeler benzoksazin monomerleri değiştirilerek elde edilebilir.

Benzoksazinlere ait temel molekül yapısı Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Benzoksazin molekülünün sentezi

Bu gösterimde aromatik ve alifatik olarak R ve R' ile simgelenmiş olan sübstitüyent grupların değişmesiyle benzoksazinlerin temel kimyasal özellikleride değişir. R' grubu genellikle benzen, metil ve etil grubu içerir. R grubu ise benzoksazinin mono, di veya multifonksiyonel olmasını sağlar. Mono, di ve polifonksiyonel benzoksazin yapıları Şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Mono, di ve polifonksiyonel benzoksazin yapıları

Benzoksazin özellikleri temel olarak Şekil 2.4'deki moleküler yapıya bağlı olarak değişmesine rağmen, bazı temel özellikleri genel olarak söylenebilir. Örneğin benzoksazin monomerleri yeteri kadar saflaştırılırsa kristallenebilirler ve çok az miktar çözücüde çözünebilirler. Bu nedenle çoğunlukla saflaştırılmaları oldukça zordur. Polimerize oldukları ve çapraz bağlandıkları zaman amorf bir yapı gösterirler. Polimerizasyonları 6 üyeli bir halka taşıdıkları için epoksitler ile kıyaslandığında yüksek bir sıcaklık gerektirir. Genel olarak 150-220 °C arasında halka açılma reaksiyonu verir. Bu sıcaklık aralığı genel organik bileşiklere göre yapının ısısal ve kimyasal olarak kararlı olduğunu göstermektedir.

Yaygın fenolik reçinelerde ve epoksi polimerizasyonunda katalizör kullanımının aksine benzoksazinin halka açılma polimerizasyonunda bir başlatıcı veya katalizör kullanımına gereksinim duyulmaz. Isısal olarak benzoksazinin belirli bir sıcaklığın üzerine ısıtılması polimerizasyon için yeterlidir. Ancak düşük

sıcaklıklarda bu işlemin gerçekleştirilebilmesi için Lewis asidi gibi katalizörler de kullanılabilir. Bu sayede oda sıcaklığında bile benzoksazinlerden polibenzoksazinler elde edilebilir.

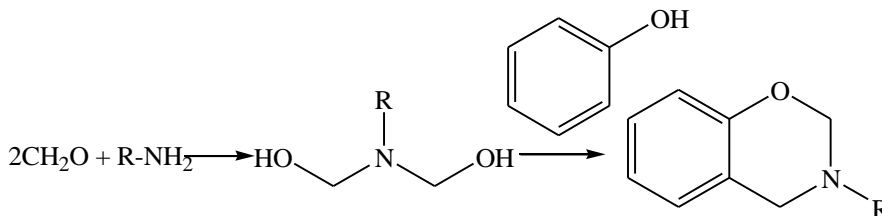
Benzoksazin reçinelerinin mekanik ve fiziksel özellikleri yaygın olarak seçilen bileşenlere bağlıdır. Genellikle bisfenol-A temelli polibenzoksazin gibi performans temelli materyaller geleneksel fenolik ve ileri epoksi reçinelerle kıyaslanır. Ancak bazen kullanım yerinde aranacak bazı ileri özellikler için bismaleimidler ve poliimitle de kıyaslanabilir. Bu tür bir kıyaslama yapıldığında benzoksazinin mekanik özelliklerinin epoksi reçineler ile poliimitle arasında kaldığı görülmektedir. Ancak yaygın olarak kullanılan fenolik reçinelerden oldukça üstün özellik gösterirler. Tüm bu sınıf polimerler arasında benzoksazinlerin su tutma kapasitesi oldukça düşüktür. Bu nedenle bu türden malzemelerin kullanımı oldukça cazip hale gelmektedir.

Tablo 2.1. Epoksi ve fenolik reçineler ile çapraz bağlı polibenzoksazinlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin karşılaştırılması

Özellik	BA-m benzoksazin	BA-a benzoksazin	Epoksi	Fenolik
Gerilme özellikleri				
Modül (GPa)	4.3	5.2	2.7	3.8
Dayanıklılık (MPa)	44	64	59	48
Kopmadaki uzama (%)	1.0	1.3	4.5	1.8
Esneklik özellikleri				
Modül (GPa)	3.8	4.5	2.9	
Dayanıklılık (MPa)	103	126	119	
Kopmadaki uzama (%)	2.6	2.9	4.5	
Yoğunluk				
Monomer (g/cm ³)	1.159	1.2	1.16	
Polimer (g/cm ³)	1.122	1.195	1.26	1.28
Camsı geçiş sıcaklığı (°C)	180	170	165	170
İşleme sonrası büzülme (%)		2.9/0	4.5	
Su absorpsiyonu (% , oda sıcaklığı)				
24 saat	0.17	0.11	0.12	0.23
7 gün	0.4	0.28	0.62	
120 gün	1.15	0.98	1.8	
Doygunluk	1.3	1.9		

2.1.2.1. Mono-fonksiyonel benzoksazin yapılarının sentezi

Holly ve Cope [12] ilk benzoksazin monomerlerinin sentezini sübstitüye fenollerin paraformaldehit ile primer aminlerin kondenzasyon reaksiyonu ile gerçekleştirmişlerdir. Bu sentez reaksiyonu iki adımda ve çözgen kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlerleyen yıllarda Burke ve arkadaşları, benzoksazin halkasının fenolik bir bileşenin tercihen serbest orto konumu ile etkileştiğini ve Mannich köprüsünün oluştuğunu bulmuştur [13]. Bir çözücü içinde gerçekleştirilen benzoksazin sentezi için Mannich kondenzasyonunun sentez yönteminde ilk olarak bir *N,N*-dihidroksimetilamin türevi oluşturmak için düşük sıcaklıkta formaldehite aminin katılması gerçekleşir. Daha sonra oksazin halkası oluşturmak için bu ara ürün yüksek sıcaklıkta fenolün orto konumundaki hidroksil grubunun hidrojeni ile etkileştirilmiştir [13].

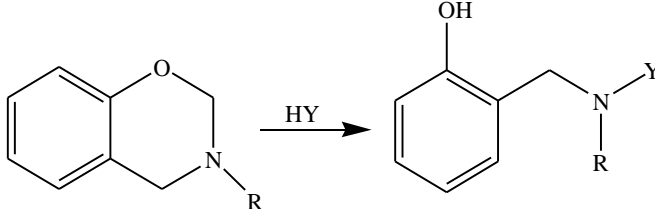


Şekil 2.5. Benzoksazinlerin oluşum reaksiyonu

Burke ve arkadaşları, benzoksazin hazırlamak için iki yöntem kullanmışlardır. Birinci yöntemde sikloheksilamin dioksanda paraformaldehit ile karıştırılmış ve *p*-bütil fenolün ilavesinden sonra karışım iki saat reflaks edilmiştir. Bu karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra %78 verimle kristal ürün elde edilmiştir. İkinci yöntemde ise paraformaldehit ılık metanol-KOH çözeltisinde çözüldükten sonra, çözelti sikloheksilaminin parça parça ilavesi sırasında soğutulmuştur. 4-*t*-bütil fenolün eklenmesinden sonra %92 verimle ürün elde edilmiştir. *p*-krezol temelli benzoksazin sentezinde çözücü olarak dioksan, başlangıç malzemesi olarak anilin, formaldehit ve *p*-krezol kullanılmıştır [14].

Bazı mono benzoksazin bileşikleri, başlangıç bileşik olarak naftol, indol, karbazol, imit, alifatik nitro bileşikleri ve fenol gibi hidrojenle aktif bileşiklerden

sentezlenmiştir. Temel olarak tüm monobenzoksazin bileşikleri polibenzoksazin sentezi için bir öncül monomer olarak hazırlanmıştır. Polibenzoksazin sentezinde, monobenzoksazinlerin halka açılması reaksiyonları sırasında yan ürün olarak küçük oligomerlerin oluştuğu gözlenmiştir [15]. Asidik ortamdaki benzoksazinin halka açılmasından dolayı Mannich köprü yapısının oluşumu Şekil 2.6'da gösterilmiştir [16].



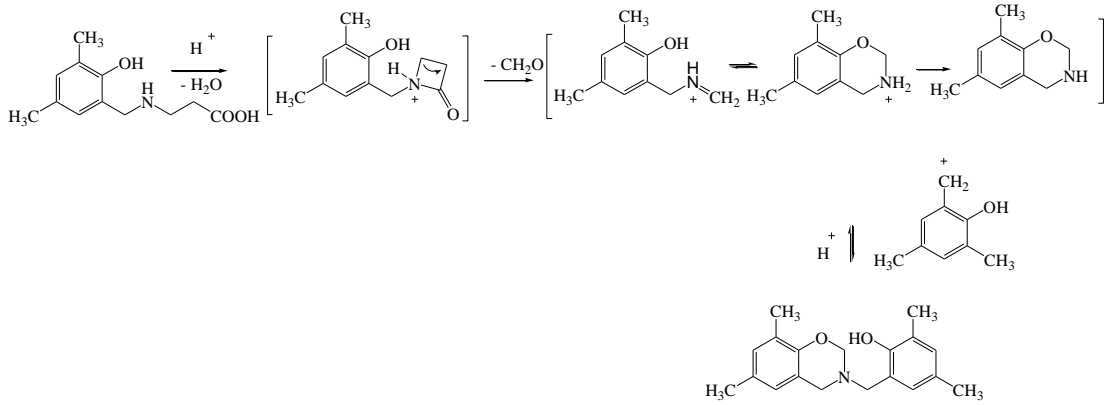
Şekil 2.6. Asidik ortamda benzoksazinin halka açılması

Kuvvetli bazik bir amin ve daha az asidik bir fenolden oluşan benzoksazinler sıcak alkollerde daha karardır [17]. Benzoksazin halkasındaki süstitüent halkanın kararlılığını etkiler. Başlangıç üründeki bir reaktif orto konumundan daha fazlasının varlığı başka bir aminoalkilasyon reaksiyonunun oluşmasına yol açabilir [18]. Benzoksazin bir orto süstitüente sahip fenolden oluştuğu zaman önemli derecede yüksek verim elde edilir. Yavaş reaksiyon hızı, sentez için gerekli çözücünün aşırı miktarı ve bazı durumlarda başlangıç malzemelerinin çözünlülüğünün az olması, bu yöntemin önemli dezavantajlarıdır. Organik bir çözücünün kullanımı aynı zamanda ürünün maliyetini artırır ve çevresel problemlere sebep olur. Ayrıca, başlangıç malzemelerindeki çözücü kalıntısı benzoksazin reçinelerinin işlenmesi esnasında problemlere de yol açabilir. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için Ishida ve arkadaşları erime halinde çözücüsüz bir sentez geliştirmiştir [19]. Bu çözücüsüz sentezin reaksiyon mekanizması ve kinetiği Liu tarafından önerilmiştir [20]. Tipik bir sentezde aldehit, amin ve fenolik öncüler gibi tepkenler fiziksel olarak birlikte karıştırılır. Sonra bu karışım öncülerin erime sıcaklığına kadar ısıtılır ve daha sonra istenilen benzoksazin molekülünü sentezlemek için tepkenlerin etkileşimini tamamlaması için yeterli bir sıcaklıkta tutulur. Bu sentez sırasında formaldehitin kolaylıkla buharlaştığı ve hızlıca sitokiyometrisini kaybettiği için oldukça dikkatli olunmalıdır. Bazen endüstriyel uygulamalarda bu problemin

üstesinden gelmek için formaldehit yerine paraformaldehit kullanılır. Fenol ve aminlerin seçimi polibenzoksazin özelliklerini değiştirerek tasarlanan monomerin yapısında esneklik sağlar.

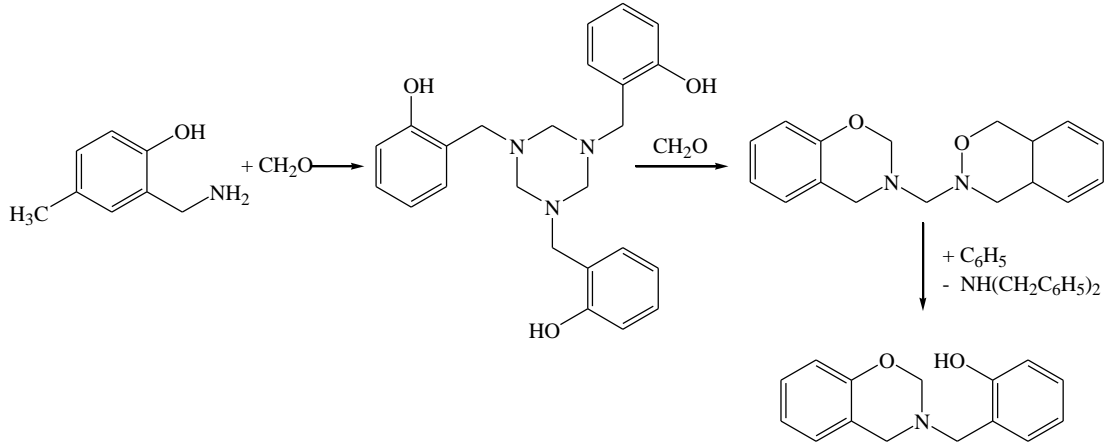
Benzoksazin sentezinde çözücülü ve çözücüsüz sentez yöntemleri karşılaştırıldığında, çözücülü sentez yönteminin başlıca üstünlükleri reaksiyon süresindeki kısalma ve daha az yan ürün oluşumudur. Bu nedenle özellikle endüstriyel uygulamalarda, çözücünün ayrı bir maliyeti olmasına rağmen elde edilen polimerin saflaştırma problemi bulunmadığı için çözücülü sentez yöntemi tercih edilmeye başlanmıştır.

Benzoksazinlerin genel endüstriyel uygulamalarında genellikle başlatıcı bileşen olarak fenol, formaldehit ve primer aminler kullanılmasına rağmen akademik denemelerde pek çok farklı sentez yöntemi denenmiştir. Örneğin, Aversa ve arkadaşları [21] 2,4-dimetilfenol, sulu formaldehit ve 3-aminopropanoik asidin etanoldeki çözeltisi arasındaki bağlanma reaksiyonu aracılığıyla benzoksazin halkasını %93 verimle elde etmişlerdir. Bir ara halka oluşumu ile gerçekleşen bu reaksiyonun basamakları Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



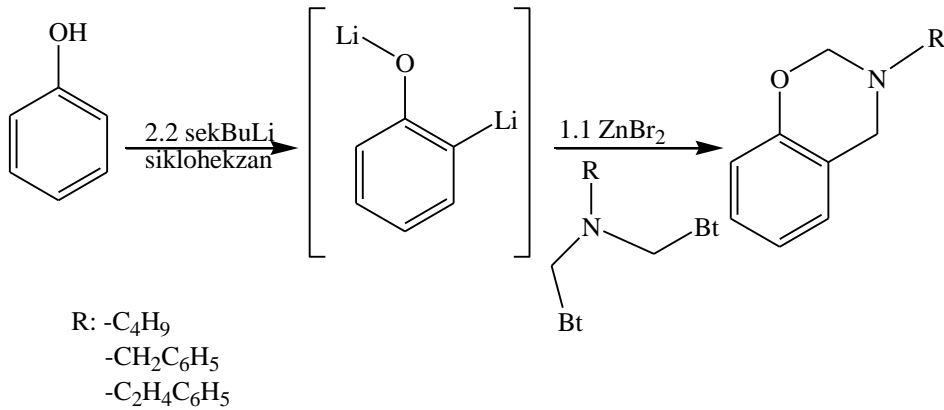
Şekil 2.7. 3-Aminopropanoik asit türevinden 1,3-benzoksazin halkasının oluşumu

Diğer bir yöntemde alkilleme ajanı asit ile indüklenen fenolik Mannich bazının deaminasyonu sonucu ortaya çıkar. Bu nedenle bu türden benzoksazin sentezinde halkanın 3 konumundaki süstitüyentin çeşitliliği sınırlıdır [12]. Bu tür benzoksazin sentezinde benzoksazin molekülünün modifikasyonu genellikle fenolün yapısının değiştirilmesi ile elde edilir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. 2-hidroksibenzilaminden 1,3-oksazin halkasının oluşumu

Oldukça önemli bir benzoksazin sentezi ise 20 °C'den daha düşük sıcaklıkta organometalik bir lityum bileşiği kullanılarak gerçekleştirilen sentez yöntemidir. Şekil 2.9'da bu türden bir benzoksazin sentezi gösterilmiştir. Orto-metalasyon yöntemi olarak bilinen bu sentez yönteminin en önemli dezavantajı dış atmosfer açısından oldukça duyarlı sentez yöntemi olmasıdır [22]. Sentez sırasında oluşan organo lityum bileşiği havanın oksijeni ile kolayca bozunabilir. Bu nedenle sentezin inert atmosfer şartlarında ve kuru çözügenlerde gerçekleştirilmesi gerekir.



Şekil 2.9. Organo lityum bileşikleri yolu ile benzoksazin sentezi

2.1.2.2. Difonksiyonel ve multifonksiyonel benzoksazin yapılarının sentezi

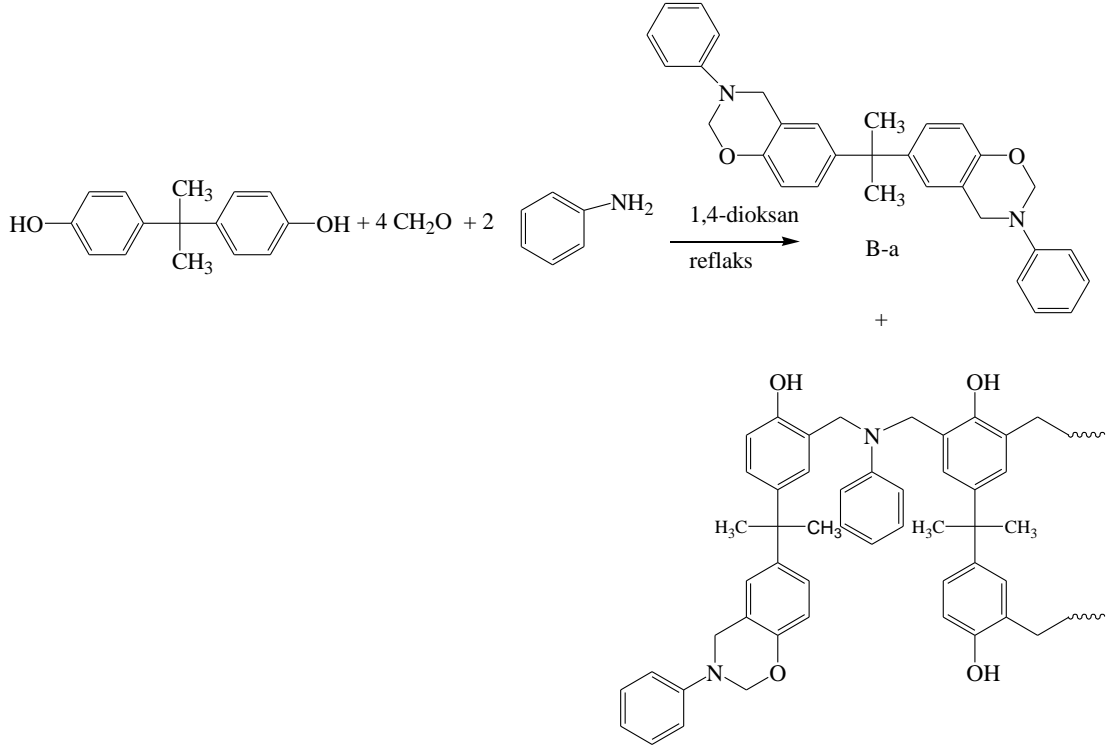
Literatürde monofonksiyonel benzoksazin yapılarının yanında birden fazla sayıda benzoksazin halkası içeren pek çok di ve multifonksiyonel benzoksazin bileşiği sentezlenmiştir. Bu bileşikler birim hücre başına düşen benzoksazin ünitesinin çokluğu nedeniyle uygulamalar açısından ilgi çekici bileşiklerdir. Monofonksiyonel benzoksazinler ile kıyaslandığında di ve multifonksiyonel benzoksazin yapılarının belirgin bazı üstünlükleri bulunmaktadır. Öncelikle doğrudan fenoller ile kürlenmesi sırasında monofonksiyonel benzoksazinler düşük molekül ağırlığına sahip oligomerler verirler. Ancak di ve multifonksiyonel benzoksazin yapıları fenoller ile oldukça yüksek molekül ağırlıklı yapıların eldesi için daha uygundur. Bu sayede yüksek ısıl ve mekanik dayanıma erişmiş termoset malzemeler elde edilebilir. Ayrıca di ve multifonksiyonel benzoksazinlerin monofonksiyonel benzoksazinlere karşı diğer bir avantajı ise moleküler reaktivite probleminin aşılmış olmasıdır. Monofonksiyonel benzoksazinler genelde daha düşük reaktivite gösteren bileşiklerdir. Hemvichian ve arkadaşları gerçekleştirdikleri bir çalışmada aynı türden bileşiklerin mono, di ve polifonksiyonel yapılarını hazırlamışlardır. Monofonksiyonel bileşiklerde hidrojen bağı oluşumundan kaynaklı olarak diğer türlere göre oldukça düşük reaktivite olduğunu belirtmişlerdir [23].

Di ve multifonksiyonel benzoksazinlerin gerek yapısal çekiciliği, gerekse yüksek reaktivitelerinden dolayı her geçen gün yeni yapılar sentezlenmektedir. Ishida ve arkadaşları tarafından bu şekilde pek çok di ve multifonksiyonel benzoksazin sınıfı geliştirilmiştir [7]. Bu tip bileşiklerde genellikle benzoksazin öncül ünitelerinin hazırlanmasında dimerler ve daha yüksek molekül ağırlıklı oligomerler kullanılmıştır.

Difonksiyonel polibenzoksazinlerin en basit şekli bisfenol-A, formaldehit ve metil aminden elde edilen difonksiyonel yapılardır. Bu yapıda kolay erişilebilir benzoksazin uç gruplu basit bir dimer elde edilmiştir. Bu yapılar moleküler olarak çözünür karakterli olduğundan Nükleer Manyetik Rezonans, Fourier Transform İnfrared Spektrofotometre ve Harici Boyut Kromatografisi ile yapısal olarak tanımlanabilir. Ancak sentezlerinde mono ve di ürün birarada elde edildiğinden dolayı ileri bir ayırma tekniği gereklidir. Özünde karmaşık görünmesine rağmen bu tip bileşiklerin sentezi reaksiyon süresinin uzatılması gibi birkaç basit adımla tek tip

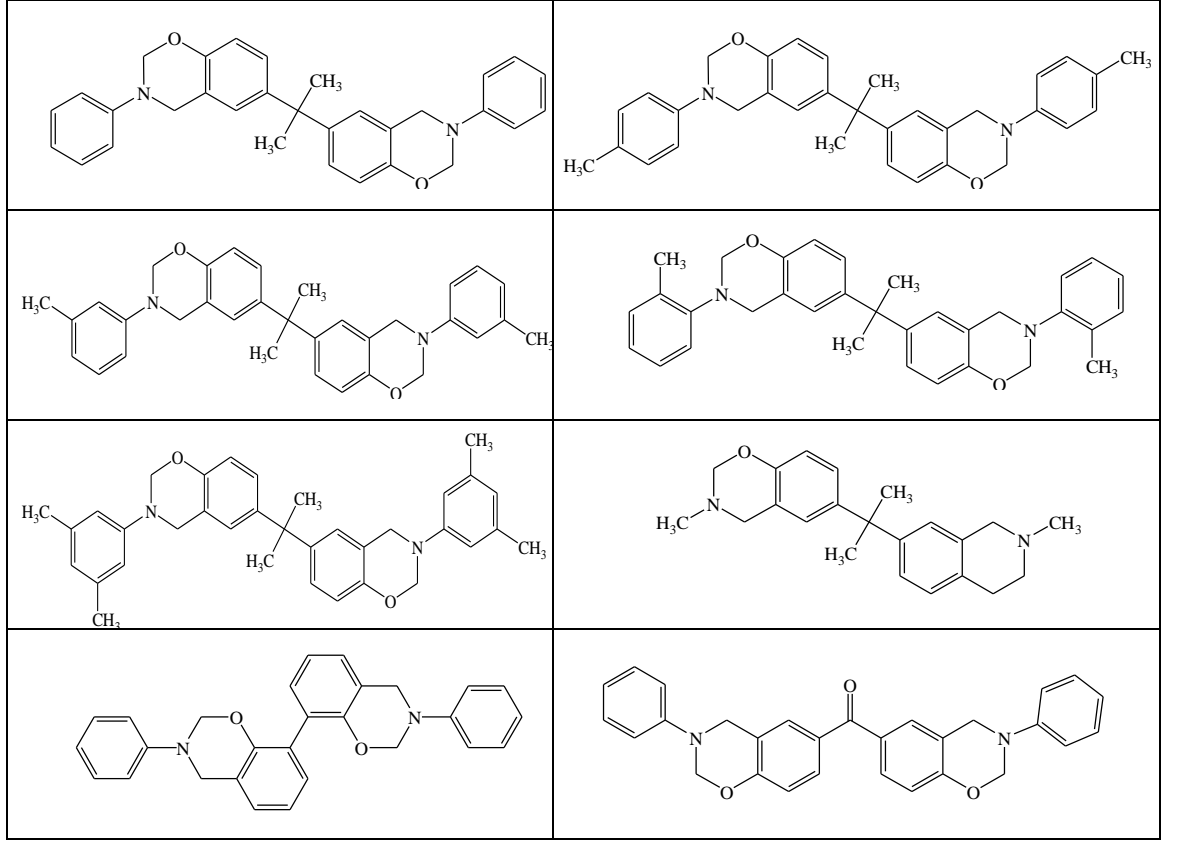
ürün verecek şekilde düzenlenebilir ve sentez sırasında doğacak problemler ortadan kaldırılabılır.

Difonksiyonel benzoksazinin benzer bir diğer türü metil amin yerine anilin kullanılarak hazırlanmıştır [24]. Elde edilen monomerik yapıda B-a oligomerleri ile monomerler $^1\text{H-NMR}$ ölçümleri ile analiz edilmiştir. Bu senteze ait sentez şeması Şekil 2.10'da verilmiştir.



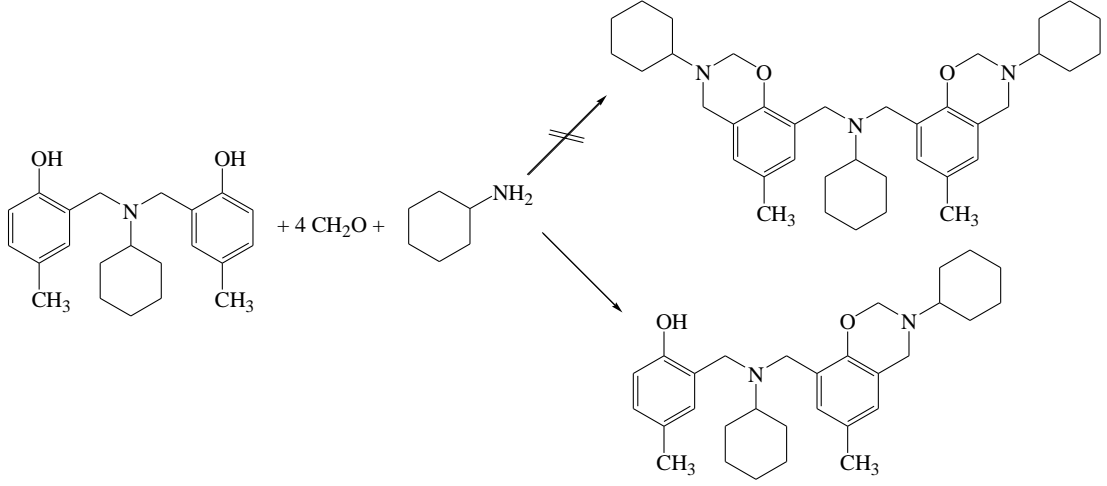
Şekil 2.10. Anilin ve bisfenol-A temelli benzoksazin (B-a) monomerinin sentezi

Şekil 2.10 incelendiğinde monomerik ve oligomerik benzoksazinin 1,4-dioksan çözücü içerisinde sentezinin mümkün olduğu görülür. Elde edilen monomerik ünitelerin kürlenmesi camsı bir yapı oluşana kadar otokatalizli olarak devam eder. Bu işlemde elde edilecek ürünün kürlenme süresinin kontrolü ile gerçekleştirilir [25]. Literatürde farklı özellikte yapılar elde etmek için sentezlenmiş olan difonksiyonel benzoksazin bileşikleri Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.11. Difonksiyonel benzoksazin monomerleri

Bu şekilde elde edilen bileşikler için moleküler simetri, sterik engel oldukça önemlidir. En yüksek molekül ağırlığına sahip olan polibenzoksazinler düşük sterik engelli monomerik ünitelerden elde edilir. Ayrıca sterik engel adım adım kontrollü bir sentez olanağı sağlar. Şekil 2.12’de elde edilen yapı sterik engelin benzoksazin sentezindeki önemini vurgulamaktadır.



Şekil 2.12. Model benzoksazin oligomerlerinin sentezi

Sterik engelli başlangıç fenolü difonksiyonel benzoksazin oluşumunu engellemektedir. Sonuç olarak Şekil 2.12'deki moleküler yapı $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve FTIR spektroskopik teknikleri ile incelendiğinde molekül içi O-H...O türü hidrojen bağları oluşumu tespit edilir. Ayrıca moleküller arası O-H...N türü hidrojen bağlarının da oluştuğu gözlemlenir. Bu hidrojen bağlarından kaynaklı olarak benzoksazin oligomerlerinde sarmal bir yapı söz konusu olur. Zincirler arası etkileşimler yapının daha sağlam ve daha kararlı olmasını sağlar [26]. Laobuthee ve arkadaşları benzoksazin reaksiyonlarını kontrol etmek için tepken molekülünün stereo yapısının nasıl önemli rol oynadığını bir dizi asimetrik başlangıç malzemesi kullanarak açıklamışlardır [27]. Gerçekleştirdikleri çalışmalarda farklı asimetrik fenoller kullanarak elde ettikleri benzoksazinleri sertlik, kırılma, kütleme sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı ve molekül ağırlığı gibi özelliklerini belirlemişler ve moleküller arası etkileşimleri düşük olanların daha kırılma olduklarını belirlemişlerdir. Ayrıca molekül asimetrisi yüksek kütleme sıcaklığı gerektirir. Buda önemli bir dezavantaj oluşturur. İleri benzoksazin çalışmalarında genellikle iki önemli yaklaşım düşünülür. Bunlar; yeni monomer yapılarının tasarlanması ve yüksek performanslı polimerler elde edilmesidir.

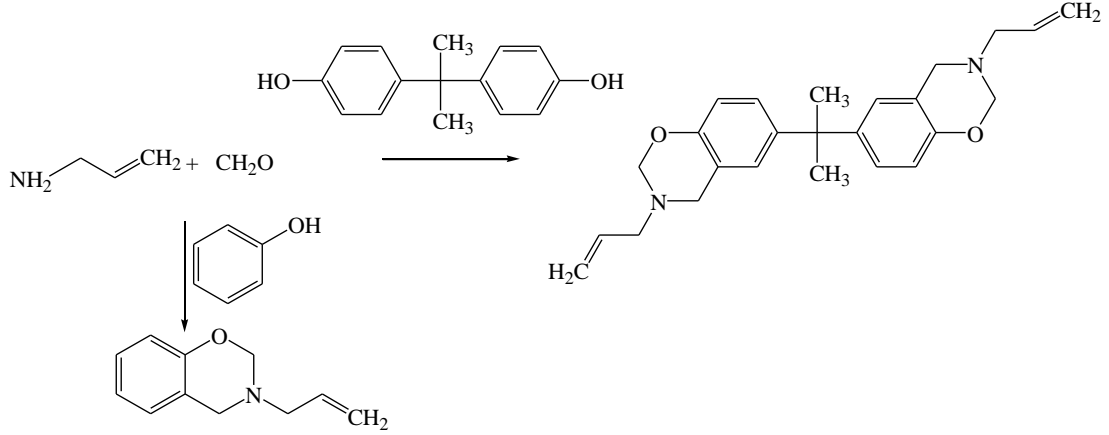
Bu özellikler benzoksazin yapısının Mannich köprüsünde bulunan fonksiyonel R gruplarına ($\text{CH}_2\text{-NR-CH}_2$) büyük oranda bağlıdır. Çapraz bağlı ağ yapısındaki en zayıf nokta olan bu R grupları moleküller arası etkileşimleri büyük

oranda etkilediğinden dolayı bu tür çalışmalarda hedef moleküldür. Bu nedenle polibenzoksazinlerin ısısal kararlılığının iyileştirilmesi Mannich köprüsünün sağlamlaştırılması ile sağlanabilir. Bu işlem için diğer bir yol ise polimerleşebilir uç grupları benzoksazinin azot grubu üzerine bağlayarak polimerleştirmektir. Benzoksazin ya da polibenzoksazinlerin ısısal kararlılıklarını artırmak için yapılan iki temel yaklaşımda Mannich köprüsü üzerindeki R grupları üzerinedir. İlk yaklaşımda etinil veya feniletinil [28], nitril [29], propargil [30] gibi gruplar polimerleşme esnasında çapraz bağlanmaya katkı sağlayabilir. İkinci yaklaşımda ise dışardan bir etki ile polibenzoksazinin mekanik ve ısısal dayanımı artırılabilir. Bu tür bir işlem kopolimerler, polimer karışımları, kompozitler ve nanokompozitler hazırlanarak sağlanabilir [31].

2.1.2.3. Allil içeren benzoksazin yapılarının sentezi

Allil grubu benzoksazinelere modifikasyon olanağı sağlayan önemli bir gruptur [32]. Özellikle benzoksazin gruplarının ileri kürlemelerde çapraz bağlanabilir bir özellik kazanmasına neden olur. Bu türden bir çapraz bağlanma düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği için allil grubu içeren benzoksazin yapılarının kürleme sıcaklıkları oldukça düşüktür. Ayrıca allil grubu polimerleşebilir bir grup olduğundan dolayı farklı kopolimer ve homopolimerlerin elde edilmesini sağlar. Allil grubu içeren monomerler kürlenmiş reçinelerin dayanıklılığını geliştirmek amacıyla bismaleimitler ile beraber kullanılırlar. Bismaleimitlerin yapısında bulunan çift bağlar üzerine Michael türü bir reaksiyonla çapraz bağlama gerçekleşir ve ısısal dayanımı yüksek bir malzeme elde edilir [33]. Literatürdeki pek çok çalışmada, allil grubunun modifikasyonundan faydalanılarak yüksek kararlı çapraz bağlı polibenzoksazinler hazırlanmıştır. Ishida ve arkadaşları, allil fenol, anilin ve paraformaldehit içeren yapılar hazırlamıştır. Bu türden yapılarda fenolün para konumundaki allil grubu kürleme esnasında açılarak polibenzoksazin yapısını güçlendirmektedir [19]. Ayrıca benzoksazinlerin kompozit çalışmalarında yine allil grupları matriks ile katkı maddesi arası bağı güçlendirmek için kullanılmıştır. Cam ve karbon fiber takviyeli kompozitlerde katkı maddesi ve fiber arasındaki bağı güçlendirmek için allil gruplarının silasyonu gerçekleştirilmiştir [34].

Allil grubu içeren benzoksazin türlerinin yaygın olarak kullanılmasının nedeni, monomerlerinin endüstriyel olarak düşük maliyetli ve kolay elde edilebilir olmasıdır. Bunlara Şekil 2.13’de gösterilen benzoksazin yapısı örnek olarak verilebilir. Bu yapıdaki benzoksazinler 150 °C’nin altındaki sıcaklıklarda işlenebilir. Bu işleme sırasında gerçekleşen çapraz bağlanma ile yüksek performans elde edilebilir [35].

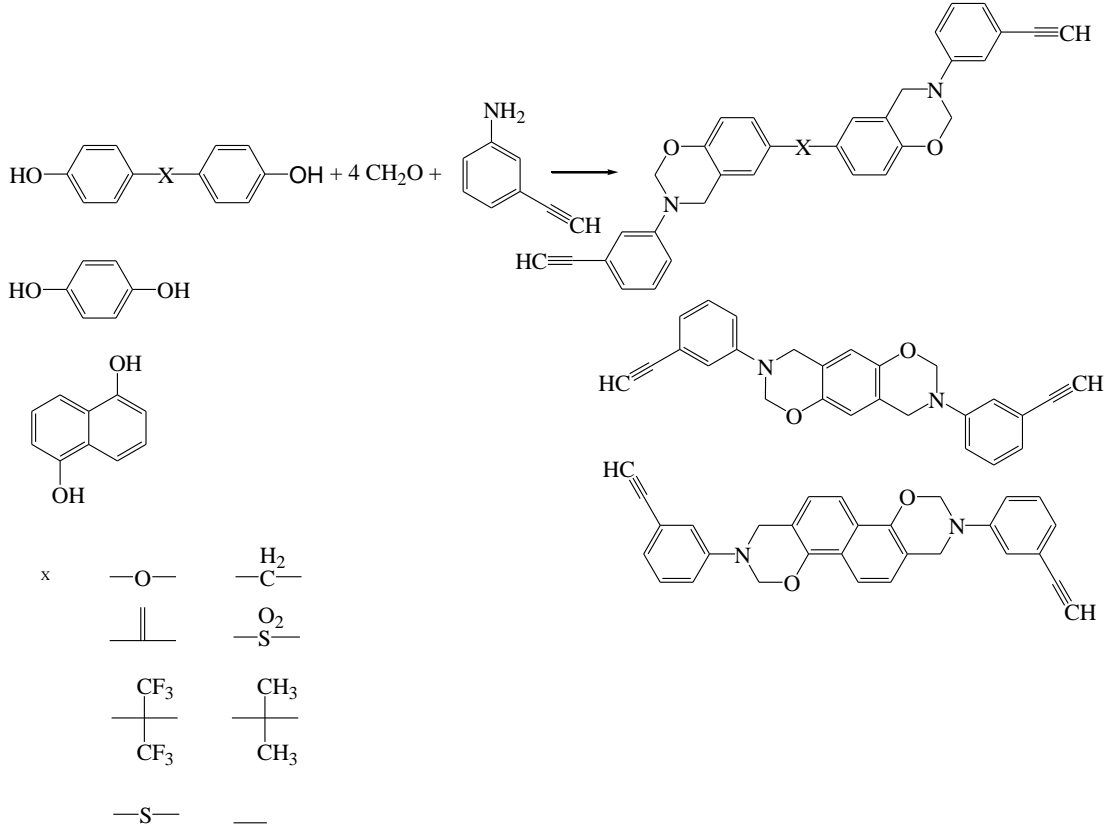


Şekil 2.13. Allil içeren benzoksazin monomerlerinin sentezi

2.1.2.4. Asetilen içeren benzoksazin yapılarının sentezi

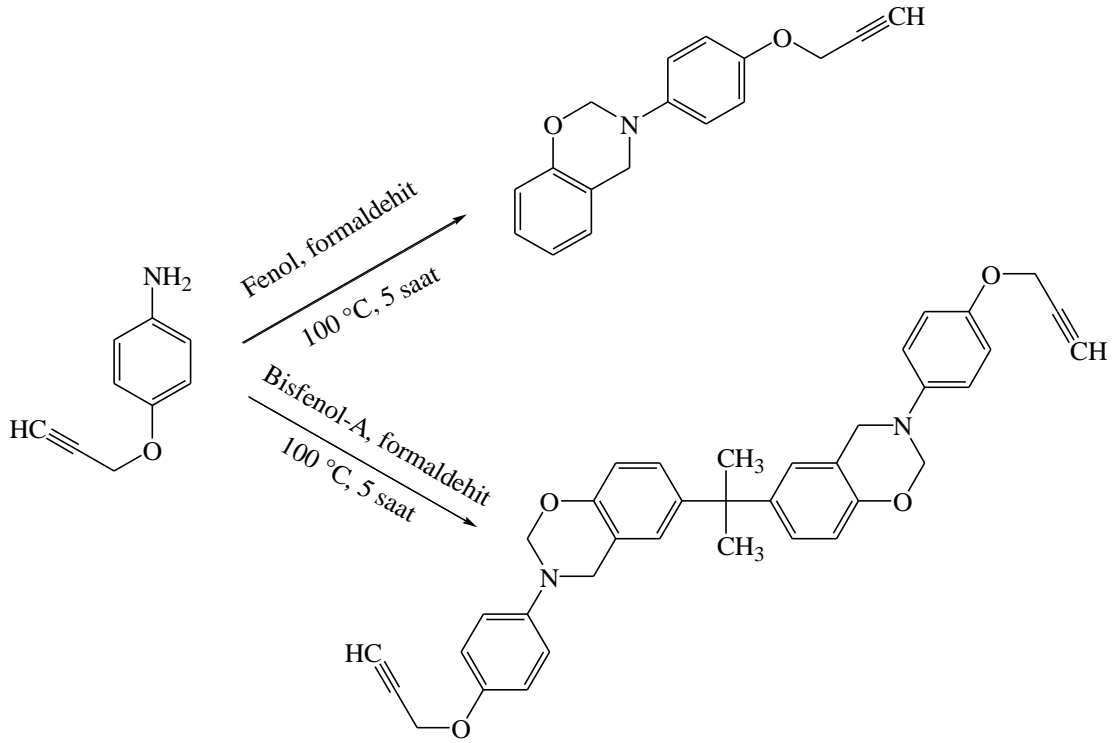
Asetilen grubu, allil grubu içeren yapılara benzer olarak benzoksazin uç gruplarında kullanılmıştır. Benzoksazin moleküllerinin işlenmesi sırasında çapraz bağlanması veya modifikasyonu için kullanılan asetilen grupları elde edilecek olan polibenzoksazin yapılarının mekanik dayanımlarını artırmaktadır. Asetilen fonksiyonelliği ile kolaylıkla işlenebilir benzoksazin monomerlerinin sentezi Ishida ve arkadaşları tarafından belirtilmiştir [36]. Bu sınıf monomerlerden oluşan polibenzoksazinlerin yüksek ısısal kararlılığının asetilen uç fonksiyonel grubun polimerleşmesi ve oksazinin halka açılma polimerizasyonu sonucu birleştirildiği gözlenmiştir. Bu çalışmalarda bir yada daha fazla asetilen grubu bulunduran benzoksazin yapıları hazırlanmıştır. Monomerik benzoksazin ünitesi başına çok sayıda asetilen grubu bulunduran monomerler çözücüsüz yöntem kullanılarak elde edilmesine rağmen, tek asetilen bulunduran monomerlerin çoğu çözücülü yöntem

kullanılarak sentezlenmiştir. Çeşitli difonksiyonel monomerlerin sentezi Şekil 2.14'te gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Etinil içeren benzoksazin monomerlerinin sentezi

Propargil eter grubu asetilen grubunun özel bir halidir. Isıya duyarlı olarak propargil eter grubu pek çok çalışmada dikkat çekmiştir. Çünkü bu monomerler düşük verimli ve yüksek maliyetli hazırlama yöntemi olan etinil içeren monomerlerin aksine, yüksek verimli ve düşük maliyetli olarak sentezlenebilir [37]. Agag ve Takeichi Şekil 2.15'de gösterildiği üzere çapraz bağlanabilir fonksiyonel grup olarak, propargil eter grubu içeren yeni benzoksazin monomerlerini hazırlamış ve istenilen ısısız özellikleri ile yeni polibenzoksazinleri elde etmiştir [30].



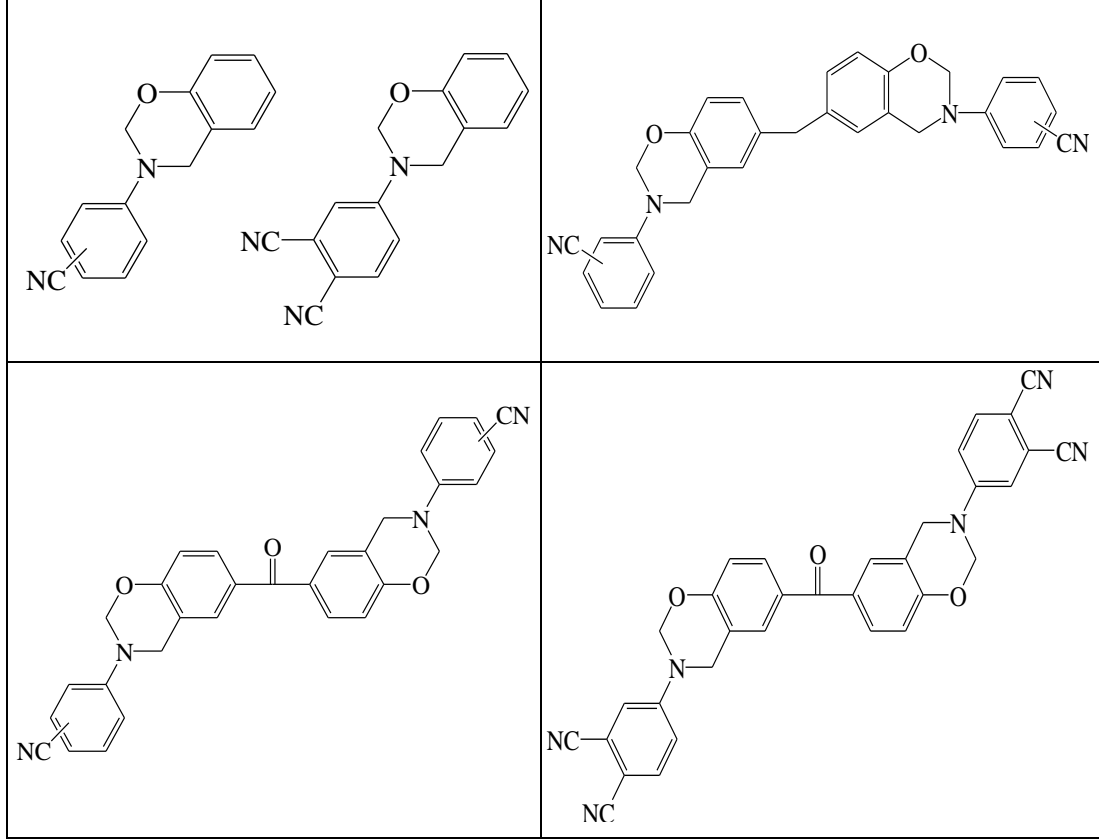
Şekil 2.15. Propargil eter içeren benzoksazin monomerlerinin sentezi

Oksazin halkasının halka açılma polimerizasyonu ve propargil eter grubunun çapraz bağlanması monofonksiyonel monomerler için 230 °C, bifonksiyonel monomerler için 249 °C sıcaklıkta meydana gelir. Bu monomerlerden oluşan polibenzoksazinler, tipik polibenzoksazinlerden önemli ölçüde daha gelişmiş ısıl özellikler sergilemektedir.

2.1.2.5. Nitril içeren benzoksazin yapılarının sentezi

Nitril gruplu bileşikler genellikle benzoksazinlerin modifiye yapılarının eldesinde kullanılmaktadır. Bu nedenle yüksek performanslı polimerlerin sentezinde tercih edilirler. Bu tür polibenzoksazin sentezinde Ishida ve arkadaşları yüksek performanslı fitalonitril fonksiyonel bileşikler kullanmıştır [29]. Bu çalışmada ısıl kararlı yapıların sentezinde yan fonksiyonel grupların etkinliği incelenmiştir. Sonuç olarak çapraz bağlı polibenzoksazinler ısıl kütleme ile hazırlanır. Bu ısıl polimerleşmenin nitril gruplarına saldıran nükleofilik türler tarafından başlatılabildiği ve $-C=N^+$ aktif türlerin oluştuğu belirtildi. Aktif türler komşu nitril grupları ile

reaksiyonu devam ettirir ve tetrahidronaftiridin halka yapısı ile merdiven benzeri bir polimer elde edilebilir [38]. Şekil 2.16'da birkaç fenilnitril içeren benzoksazin monomerleri gösterilmiştir.



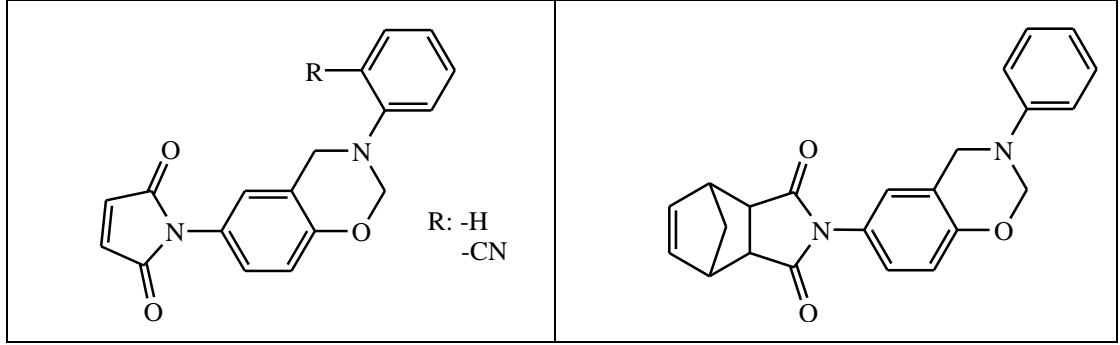
Şekil 2.16. Fenil nitril içeren benzoksazin monomerleri

Özellikle iki veya daha fazla fenil nitril grubu taşıyan benzoksazin monomerleri, daha yüksek ısısal kararlı polibenzoksazinlerin sentezinde kullanılmıştır [9].

2.1.2.6. Maleimit ve norbornan içeren benzoksazin yapılarının sentezi

Maleimit bağlı benzoksazin bileşiği cazip işleme ve ısısal özellikler elde etmek için hazırlanmıştır. Dioksan içinde N-(4-hidroksifenil) maleimit (HPM), formaldehit ve anilin kullanılarak %30 verim ile hazırlanmıştır ve yüksek mekanik dayanıma sahip kürlenmiş polibenzoksazinler elde edilmiştir. Bu tepkime çözücüsüz sentez yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve 170 °C'ye dayanabilen yapılar sağlanmıştır

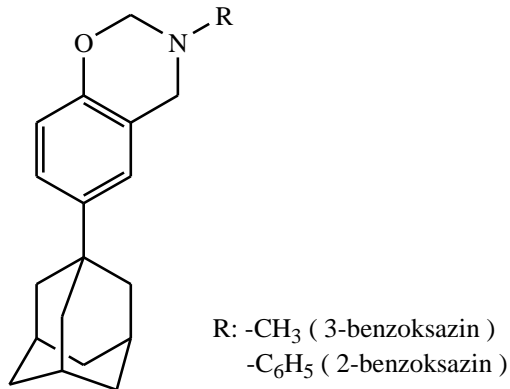
[39]. Benzer şekilde, DMF’de 90 °C’de p-hidroksifenilnadimit, p-formaldehit ve anilin kullanılarak norbornan fonksiyonelliği ile mono-fonksiyonel benzoksazin sentezlenmiştir [40]. Polibenzoksazin reçinenin ısısal özelliklerini geliştirmek için bir nitril grubu içeren maleimit temelli benzoksazin de sentezlenmiştir [41]. Maleimit ve norbornan fonksiyoneliteye sahip olan benzoksazin monomerlerin yapısı Şekil 2.17’de gösterilmiştir.



Şekil 2.17. Maleimit ve norbornan fonksiyonel benzoksazinler

2.1.2.7. Diğer önemli benzoksazin yapılarının sentezi

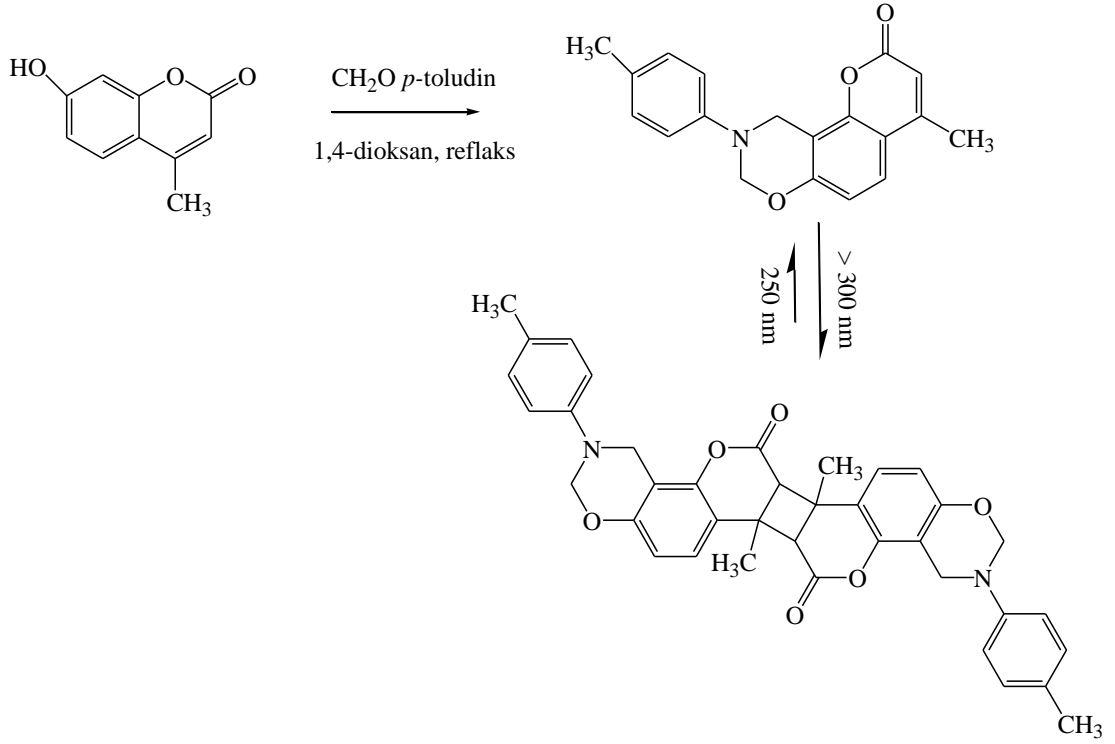
Dioksan içerisinde 4-(1-adamantil)-fenol, formaldehit ve anilin (veya metilamin) kullanılarak yapılan adamantil modifiye benzoksazin monomerlerinin sentezi Şekil 2.18’de belirtilmiştir [42].



Şekil 2.18. Adamantil fonksiyonel benzoksazin

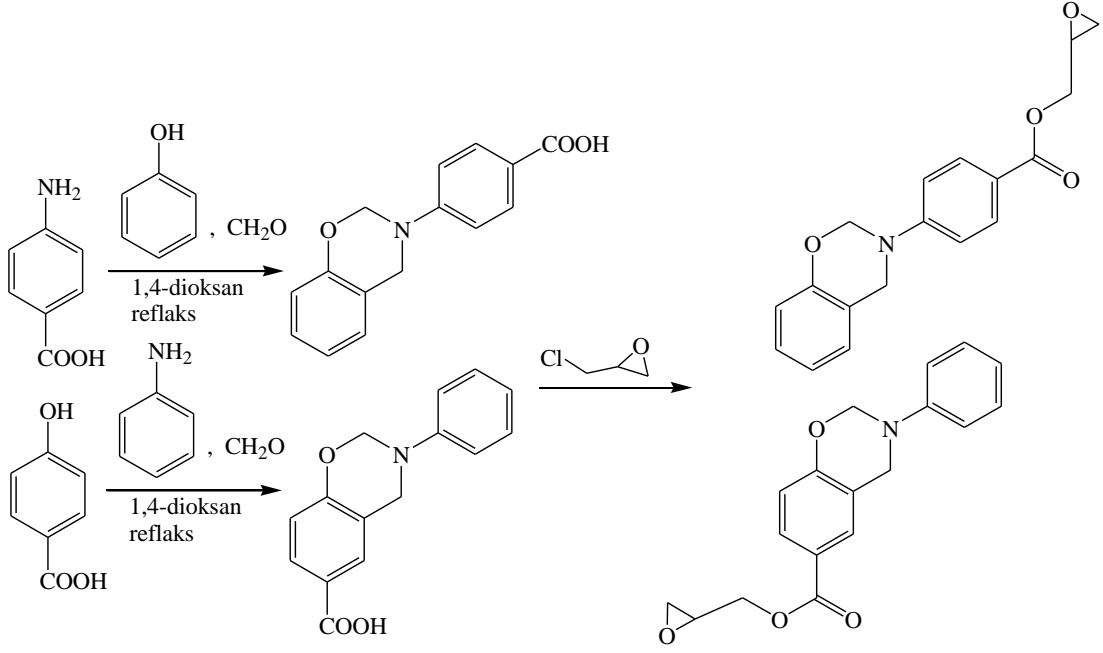
Adamantantilin sert yapısı zincir hareketini engelleyeceği için, elde edilen polimerin kütleme sıcaklığı ve bozunma sıcaklığı dahil olmak üzere ısıl özelliklerini önemli ölçüde arttırmaktadır. Ancak bu tür sistemlerde camsı geçiş sıcaklığı önemli ölçüde düşmektedir. Bu düşüşün nedeni, çapraz bağlanma yoğunluğunun düşmesi ile açıklanabilir. Adamantil grupları, fenil ve metil gruplarından daha hacimli olduğu için kütleme işlemi sırasında bağlantı noktaları arasında, moleküler zincirin hareketini engellemektedir. Bu olay, yine fenil ve metil grubu taşıyan diğer benzoksazinler ile kıyaslandığında daha düşük bir çapraz bağlanmaya yol açar.

Literatürde elde edilen diğer bir benzoksazin yapısında kumarin taşıyan benzoksazinlerdir. Bu tür benzoksazinler özellikle metal iyon sensör yapımında ve iyon değiştirici kolonlarda geniş uygulamalar bulmaktadır. Yapısal olarak kumarin içeren benzoksazinler kumarinin aktif hidroksil grupları üzerinden hazırlanırlar. Bu monomerler genellikle Şekil 2.19'da gösterildiği gibi $[2_{\text{HS}}+2_{\text{HS}}]$ siklokatalma reaksiyonu yoluyla dimerleşmeye uğrar. Bu dimerleşme süreci ultraviyole görünür bölge spektroskopisi ile izlenebilir. Dalga boyuna karşılık UV soğurumu, 320 nm dalga boyundaki soğurumda kumarin grubunun dimerleşmesinden kaynaklanan bir azalma göstermiştir. Kumarin dimerleştikçe, siklobütan halkası oluşumundan dolayı doymamışlık seviyesi azalır. Bu benzoksazin molekülünde gerçekleşen dimerleşme sürecinin diğer bir takip yöntemi de $^1\text{H-NMR}$ tekniğidir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının incelenmesi ile kumarin monoünitesinin zamanla azaldığı, alifatik karakterli halkalı bir yapının oluştuğu görülmektedir. Yine bu NMR spektrumlarında metil gruplarından kaynaklanan cis-trans yapılarla ilaveten sin ve anti izomerleri ile baş-baş ve baş-kuyruk konfigürasyonları tespit edilmiştir [43].



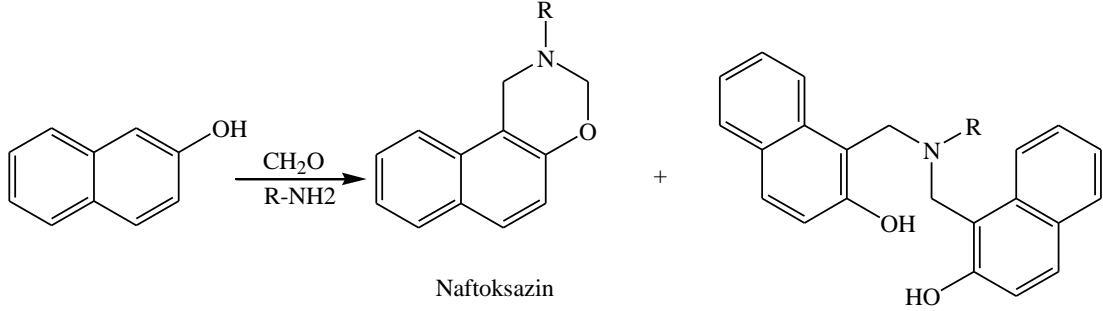
Şekil 2.19. Kumarin içeren benzoksazin monomerlerinin sentezi

Günümüzde genel olarak kullanılan polimerik termoset reçinelerin başında epoksi, maleimit ve fenolik reçineler gelmektedir. Benzoksazin yapılarını epoksi reçinelerine benzetmek için Andreu ve arkadaşları Şekil 2.20’de gösterildiği gibi, fenol ile 4-aminobenzoik asitten ve anilin ile 4-hidroksibenzoik asitten benzoksazinlerin glisidilik türevlerinin sentezini gerçekleştirmiştir [44]. Bu çalışmada benzoksazinin moleküler yapısına epoksi grupları katılarak sonuç polibenzoksazinlerin ısıl kararlılığı ve camsı geçiş sıcaklıklarını geliştirmenin bir diğer cazip yöntemi elde edildi.



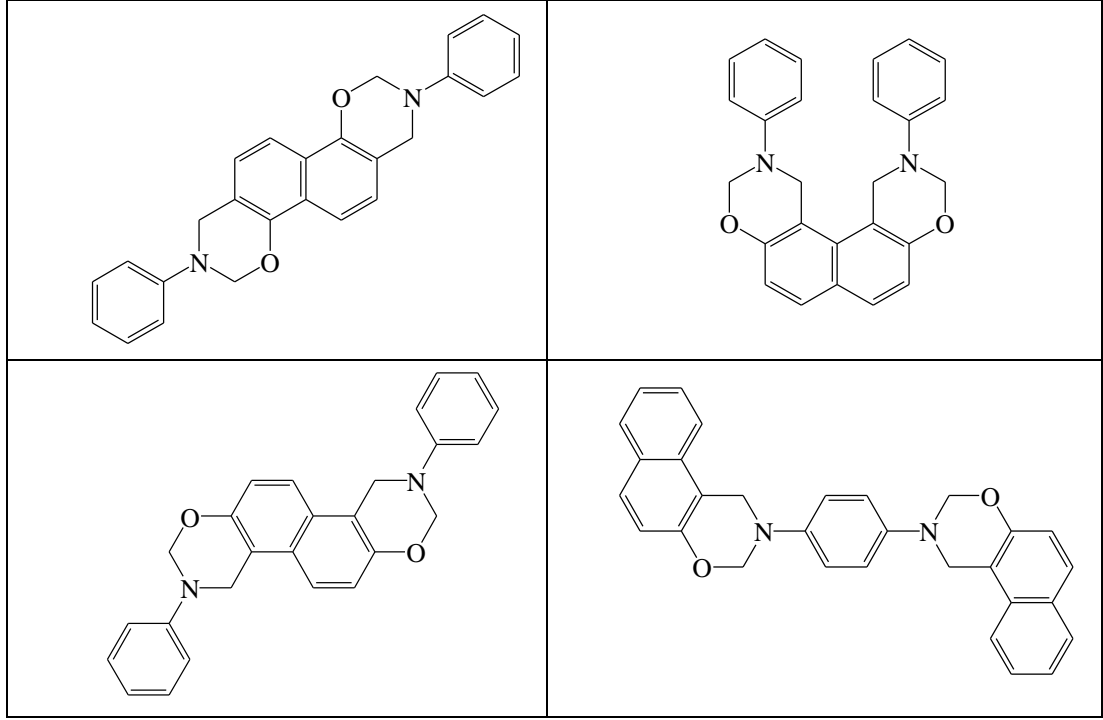
Şekil 2.20. Epoksi içeren benzoksazin monomerlerinin sentezi

Literatürde bulunan diğer önemli benzoksazinler ise naftalin taşıyan benzoksazinler ve naftoksazinlerdir. Naftalin tarafından benzen halkasının yer değiştirmesiyle oluşan oksazin bir naftoksazin olur. Naftoksazinler naftol, formaldehit ve primer aminlerin reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Bu tür yapılar Şekil 2.21’de gösterilmiştir [15].



Şekil 2.21. Naftoksazinlerin sentezi

Çözücü, sıcaklık ve aminlerin bazikliği oluşan naftoksazin monomerinin verimi üzerinde önemli rol oynar [45]. Difonksiyonel naftoksazinler Şekil 2.22’de gösterilmiştir.



Şekil 2.22. Difonksiyonel naftoksazinler

Naftoksazinden başka florlanmış benzoksazin [46] ve furan içeren benzoksazin de literatürde belirtilmiştir [47].

2.2. Polibenzoksazinler

Polibenzoksazinler yeni tip fenolik reçineler olup fenol-formaldehit reçinesinin birçok özelliğini barındırmakla beraber, çok az su tutması, işleme ve sentez esnasında boyutsal kararlılığa sahip olması ve yüksek ısısal kararlılığa sahip olmasından dolayı özellikle ileri teknolojik malzemelerin hazırlanmasında, steril edilebilir tıbbi aletlerin yapımında, elektronik endüstrisinde ve inşaat sanayiinde uygulama alanı bulmuştur. Bu malzemeler yalıtkan özelliktedir ve elektronik devre kartlarının yapımında çok geniş bir kullanıma sahiptir. Ayrıca film, fiber, yapıştırıcı ve köpük olarak uygulama alanları da mevcuttur.

Polibenzoksazinlerin adlandırılması, benzer ham maddelerden çok zengin çeşitliliğe sahip yapılar elde edildiğinden dolayı çok karmaşıktır. Bisfenol-A ve anilin temelli monomerik benzoksazin (BA-a)'den elde edilen çapraz bağlı polibenzoksazin poli(BA-a) olarak ifade edilir. Ancak, bu kısaltma ana zincir tipi

benzoksazin polimerlerini (MCBP) tanımlamak için kullanılamaz. Bunun yerine, çapraz bağlı olmayan, bisfenol-A (BA) ve metilendianilin (mda)'den elde edilen ana zincir tipi polibenzoksazin, poli(BA-a)'dan ayırmak için MCBP (BA-mda) olarak kısaltılır.

2.2.1. Polibenzoksazinlerin tarihi gelişimi

Düşük molekül ağırlıklı benzoksazinlerin tarihi 1950'lerden öncesine dayanır. Benzoksazin monomerleri formaldehit ve aminler ile fenollerin Mannich kondenzasyonu sonucu ilk olarak Holly ve Cope tarafından sentezlenen heterosiklik bileşiklerdir [12]. Sonra Burke ve arkadaşları birkaç değişiklik yaparak benzoksazin monomerlerini hazırlamak için yöntem geliştirmiştir [13]. Daha sonra dimerik yapılar oluşturmak için bir fenol grubu tarafından benzoksazin halkalarının açıldığı bildirilmiştir [48]. Daha sonra Reiss ve arkadaşları ısısız olarak başlatılan ve fenol katalizli sistemler ile oligomerik türler için öncü olarak monosiklik benzoksazinlerin kullanımını ortaya koymuştur [49].

Benzoksazin halka yapısının oluşum mekanizması 1970'li yıllarda öne sürüldü. ¹H-NMR ile gerçekleştirilen bu çalışmada, öncelikle aminin formaldehit ile etkileştiği ve karıştırmadan sonra aniden ara ürün olarak triazo yapısında aminometilol grubu oluştuğu belirlenmiştir. Daha sonra bu triazo grubu, fenol ve formaldehit ile etkileşerek oksazin halkasının oluştuğu tespit edilmiştir [8]. Yüksek sıcaklıkta benzoksazin monomeri başlatıcı veya katalizör olmadan katyonik halka açılma polimerizasyonuna uğrar ve birimler tekrar ederek Mannich kondenzasyonu ile bağlanan fenolik gruplar içeren polimer oluşur [17].

2.2.2. Polibenzoksazinlerin kimyasal özellikleri

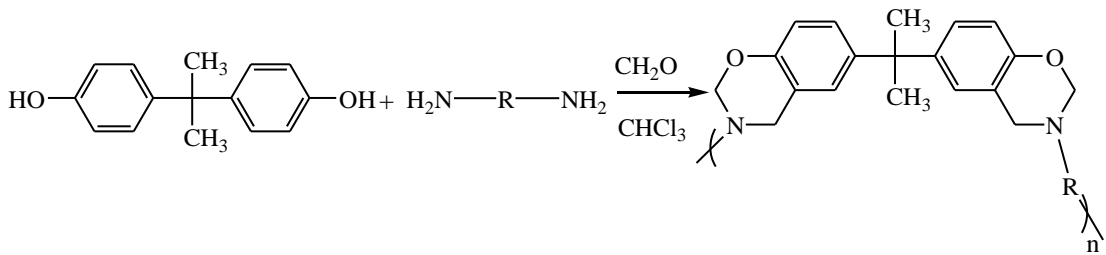
Geleneksel fenolik reçineler yüksek ısı direnci ve alev geciktirme, iyi elektriksel ve kimyasal direnç, düşük su absorpsiyonu ve düşük maliyet gibi mükemmel özelliklere sahiptir. Bu yüzden, bunlar fiber katkılı plastikler için matris, yapı malzemeleri, yapıştırıcılar ve boyalar gibi çeşitli alanlarda kullanılırlar. Geleneksel fenolik reçinelerin dezavantajları kırılma, polimerleşme için katalizör gerektirmesi, kütleme esnasında oluşan uçuculardan dolayı boşlukların oluşması ve

kürleme sırasında büyük hacimsel küçülmedir. Aynı zamanda kürleme süreci esnasında havaya fenol ve formaldehitin buharlaşması bazı sağlık sorunlarına neden olur. Bu gibi dezavantajlarını gidermek için hazırlanmış olan polibenzoksazinlerin temel özellikleri;

- a) yüksek mekanik dayanım,
- b) yüksek ısısal dayanım,
- c) yanmazlık,
- d) düşük su tutma kapasitesi,
- e) boyutsal kararlılık,
- f) yüksek yalıtkanlık,
- g) yapısal çeşitlilik,
- h) diğer ısı kararlı polimerlere göre düşük maliyettir.

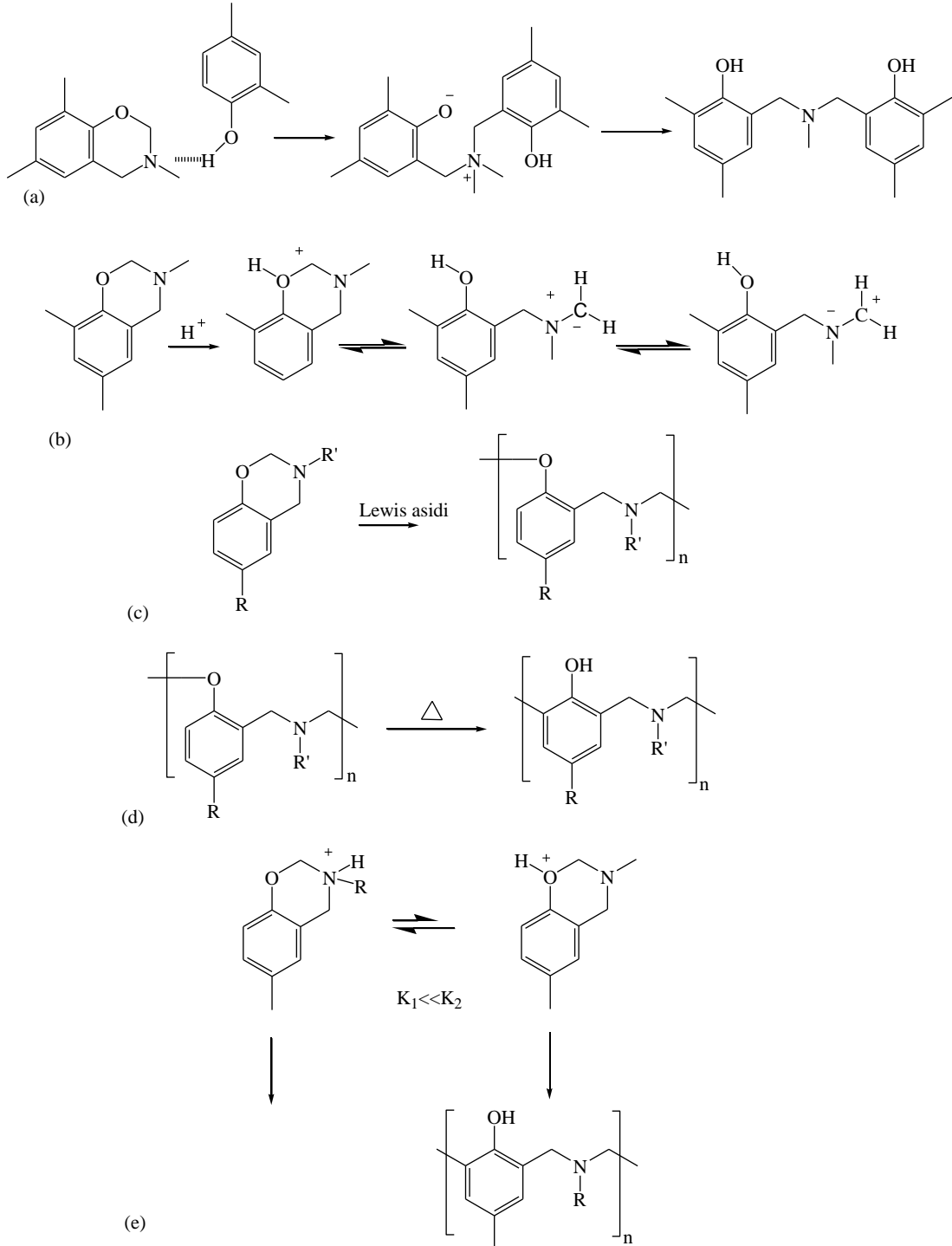
2.2.3. Polibenzoksazinlerin sentezi

Daha öncede bahsedildiği gibi polibenzoksazinler, formaldehit, alifatik veya aromatik mono ya da diaminler, dianhidritler ve aromatik mono yada diollerden sentezlenebilirler. Polibenzoksazinlerin yapısal çeşitliliği diol ya da diaminlere doğrudan bağlıdır. Literatürde ticari olarak 20'ye yakın diamin ve 30'a yakın diol bulunması oldukça fazla yapıda polibenzoksazin sentezine olanak sağlamaktadır. Buna rağmen, endüstriyel uygulamalarda kullanılan ve ticari önemi bulunan polibenzoksazin sayısı yaklaşık on civarındadır. Bu sayının az olmasının nedeni yüksek molekül kütlelerinde polibenzoksazin sentezi ve maliyettir. Ticari olarak sentezlenen en yaygın polibenzoksazinler, diol olarak bisfenol-A kullanılarak hazırlanmaktadır. Bu türden yüksek molekül ağırlıklı polibenzoksazin Şekil 2.23'de gösterildiği gibi bisfenol-A, paraformaldehit ve aromatik veya alifatik diaminlerden sentezlenebilir.



Şekil 2.23. Polibenzoksazin öncülerinin sentezi

Bu tür bir polimerizasyonun genel mekanizması, genel olarak aydınlatılmamış olmasına rağmen, literatürde önerilmiş üç farklı mekanizma söz konusudur. Bu mekanizmalar Şekil 2.24’te verilmiştir.



Şekil 2.24. Polibenzoksazin sentez mekanizmaları

Benzoksazinlerin polimerizasyonunun reaksiyon mekanizmasını anlamak için, oksazin halkasının kimyasal yapısının anlaşılması çok önemlidir. Tek kristal X ışınları kristalografik çalışmalarında, mono-oksazin halkası içeren bir benzoksazinin konformasyonunun sırasıyla, yukarı ve aşağı benzen halka düzlemindeki oksazin halkası üzerinde oksijen ve azot arasındaki karbon ve azot ile biçimi bozulmuş bir yarı sandalye yapısı olduğu söylenebilir. Bu moleküler konformasyondan gelen halka gerginliği, altı üyeli halkanın bu türünün özel şartlar altında halka açılma reaksiyonuna uğramasını sağlar. Buna ilaveten, oksazin halkasının oksijen ve azot atomunun her ikisinde yüksek bazlıklarından dolayı (Lewis tanımı gereği) olası katyonik polimerizasyon başlama yeri olarak rol oynar [50]. Benzoksazinin halka açılma reaksiyonu ilk olarak Burke ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir [48]. 1,3-dihidrobenzoksazinin serbest orto ve para konumunun her ikisine de sahip olan fenol ile reaksiyonunda az miktarda para konumunun reaksiyonu ile birlikte Mannich temelli bir köprü oluşturmak için tercihen serbest orto konumunda aminoalkilasyon olduğu bulunmuştur. Bu orto konumunun tercihini açıklamak için moleküller arası hidrojen bağlı ara ürün türlerinin oluşumu önerilmiş ve aynı zamanda Riese ve arkadaşları tarafından 2,4-di-terciyer-bütülfenol katalizörlüğünde monofonksiyonel benzoksazinlerin kinetiği izlendiğinde, orto konumunun reaktivitesinin yüksek olduğu gözlenmiştir [51]. Benzoksazin monomerlerinin tipik polimerleşme yöntemi herhangi bir katalizör kullanılmadan ısısal olarak işlenmesidir [52]. Benzoksazin reçinelerin polimerleşme mekanizmaları için pek çok model önerilmesine rağmen, günümüzde tam olarak geçerli bir mekanizma kabul edilmemiştir. Bu mekanizmaya bağlı olarak polibenzoksazin sentezi üç farklı yöntem ile gerçekleştirilebilir. Bu yöntemler;

- a) Benzoksazinin katyonik polimerizasyonu
- b) Benzoksazinin fotopolimerizasyonu
- c) Benzoksazinin ısısal polimerizasyonu

2.2.3.1. Benzoksazinin katyonik polimerizasyonu ile polibenzoksazin sentezi

Benzoksazin monomerik ünitelerinden polibenzoksazinlerin eldesi sürecinde Şekil 2.24'de gösterilen genel mekanizmalar incelendiğinde temel olarak iki çeşit mekanizmanın oldukça sık kullanıldığı görülmektedir. Bunlardan en sık kullanılan

yöntem benzoksazinin ısısız polimerizasyonu olmasına rağmen, katalizör destekli olarak gerçekleşen katyonik polimerizasyondur. Bu yöntemle katalizör varlığı benzoksazin halkasının uyarılmasında etkilidir ve reaksiyon hızını artırır. Katalizör kullanımından dolayı polimerleşme ısısı 100 °C'nin altına hatta 60 °C'lere bile düşer. Bu oldukça verimli ve etkili bir polibenzoksazinin eldesi ve olanağı sunar. Katalizör destekli benzoksazinin kürlenmesi üzerine yapılan bazı araştırmalar katalizör varlığının, indüklenme zamanını azaltmada etkili olduğunu ve reaksiyon hızını artırdığını göstermiştir [53]. Ancak 100 °C'nin altında polimerleşme gözlenmemiştir. Ishida ve Rodriguez kuvvetli asitlerden zayıf karboksilik asitlere ve fenollere kadar değişen çeşitli asitleri bu tür polimerleşme reaksiyonu için katalizör olarak incelemiştir [25]. Kuvvetli karboksilik asitler ile kürlenmiş polibenzoksazinin zayıf karboksilik asitler ile kürlenmesine göre daha düşük molekül ağırlığında olduğu tespit edilmiştir [54]. Aynı zamanda PCl_5 , PCl_3 , $POCl_3$, $TiCl_4$, $AlCl_3$ ve MeOTf gibi bazı başlatıcılar, polibenzoksazine yüksek Tg ve verim sağlayan polimerleşme için etkili katalizörler olarak belirtilmiştir [50]. Çeşitli katyonik, anyonik ve radikal başlatıcıların kullanımı üzerine yapılan araştırmalarda, benzoksazinin halka açılma reaksiyonunun katyonik bir mekanizma aracılığıyla ilerlediği belirlenmiştir [55]. Bu tür bir mekanizmada, benzoksazinin azot atomundan oksijen atomuna proton göçüyle protonlandığı zaman, halka/zincir tautomerleşmesi gösterdiği ve dolayısıyla zincir şeklinde iminyum iyonları oluşturduğu belirtilmiştir [18].

Şekil 2.24'te gösterildiği gibi, elektrofilik aromatik süstitüsyon sonucu bir iminyum iyonu oluşturmak için oksijen atomunun protonlanması ile gerçekleşen halka açılma mekanizması Dunkers ve Ishida tarafından önerilmiştir. Fakat bu mekanizmada reaktif ara ürünün yapısını kontrol eden asidin pKa'sının etkisi göz önüne alınamaz [54]. Kütleme reaksiyonunun en basit ve doğru tespiti için Fourier transform infrared spektroskopisi kullanılarak in situ bir analiz gerçekleştirilmiştir. Kütleme reaksiyonunu değerlendirmek için kullanılan IR bandları, 1050 cm^{-1} 'de oksazin halkasını, 813 cm^{-1} 'de monomerik benzenin 1,2,4 süstitüsyonu ile birleşmesini ve 1030 cm^{-1} 'de benzen halkasının para konumundaki metil sallanmasını temsil eder ve bu piklerin takibi ile benzoksazinin oluşum mekanizması kolayca izlenebilir.

Trifloroasetikasit gibi kuvvetli organik asit varlığında, benzoksazinin monomerleri halka açıldıktan sonra düşük sıcaklıklarda aniden polibenzoksazine

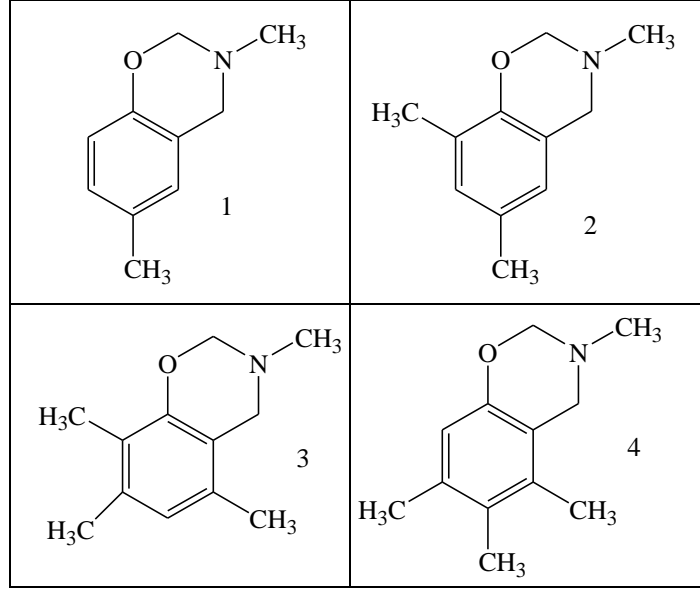
dönüşürler. Ara ürün olarak iminyum iyonu oluşumu önerilmiştir, çünkü trifloroasetikasit kovalent yapıdan ziyade iyonik yapıda olma yeteneğinde olan bir karşı iyon sağlayabilir ve ara ürünün kararlılığını verebilir.

İşleme sıcaklığı arttıkça yan reaksiyonlarda meydana gelir ve bu aynı zamanda küremeye yol açar. Fakat zayıf bir asit olan sebasik asit katalizör olarak kullanıldığı zaman polimerleşme reaksiyonu, reaksiyonun ilk basamağında yavaşlamaktadır. Zayıf bir karboksilik asit tarafından katalizlendiği zaman, benzoksazinlerin halka açılma polimerizasyonunun, aminometil ester türlerinin başlangıçta ara ürün olarak oluştuğu reaksiyonu otomatik olarak hızlandırabileceği önerilmiştir. Reaksiyonun başlangıcında, kovalent olarak bağlı aminometil türleri ara ürünün iminyum iyonu formu ile dengededir. Bu denge, reaksiyonun ilk basamaklarında görülen büyük farkı açıklamaktadır.

Ortamın dielektrik sabiti halka açılmasından dolayı hidroksil gruplarının ortaya çıkması ile arttığı için denge, reaktif karbokatyon yönüne doğru değişir. Böylece trisüstitüye benzenin harcanması, dengedeki bu değişim tarafından hızlandırılır. Daha sonra elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu meydana gelir.

Halka açılması ve Mannich köprüsü oluşumu bir benzoksazin halkasının harcanması ve bir trisüstitüye benzen halkasının eş zamanlı olarak oluşması aracılığıyla gerçekleşen ardışık reaksiyonlardır. Saf benzoksazin 160 ve 170 °C'de katalizörsüz olarak kür edildiği zaman, küreme safsızlıkların halka açılması yoluyla oluşabilen fenoller tarafından katalizlenebilir.

Süstitüye mono benzoksazinlerin oluşumu ile ilgili olarak, PCl_5 ile başlatılan polimerizasyonundan elde edilen sonuçlara dayanarak, Wang ve Ishida üç farklı mekanizma önermiştir [55] ve monomerin benzen halkasındaki süstitüsyonların konumu ve sayısı üzerinde farklı polimerik yapıların oluşumunun bağımlılığını açıklamıştır. Bu çalışmada elde edilen benzoksazin türleri Şekil 2.25'de gösterilmiştir.



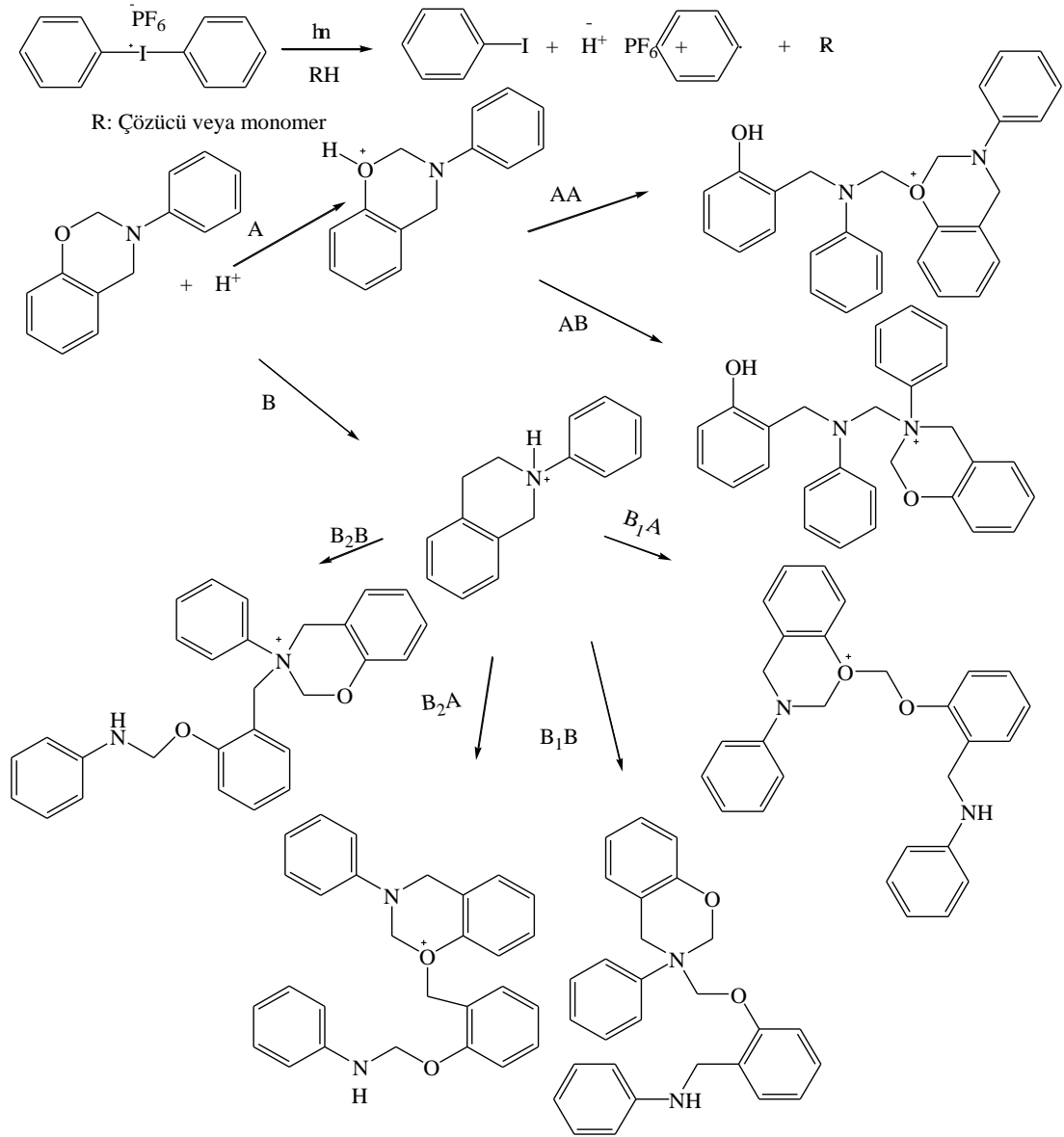
Şekil 2.25. Metil süstitüye benzoksazinler

Yukarıda bahsedilen monomerlerin PCl_5 ile başlatılan polimerizasyonu sonucu elde edilen polimerlerin $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve FTIR incelemesi (i) Mannich temelli fenoksi-tip yapıya sahip olan polimerlerin 2 ve 3 ile gösterilen monomerlerin polimerizasyonu ile oluştuğunu, (ii) Mannich temelli fenolik-tip yapıya sahip olan polimerlerin 1 ile gösterilen monomerden oluştuğunu, (iii) Polimer karışımlarının ana bileşen olarak fenoksi ve 4 ile gösterilen monomerden oluştuğunu ortaya koymuştur.

2.2.3.2. Benzoksazinin fotokimyasal polimerizasyonu ile polibenzoksazin sentezi

Benzoksazinlerden polibenzoksazin sentezinde etkili ve pratik diğer bir yöntem fotopolimerizasyondur. Herhangi bir başlatıcı ya da katalizöre ihtiyaç duyulmadığı için oldukça ekonomiktir. Ancak her monomer türüne uygulanamadığı için bu yöntem yaygın olarak kullanılamaz. Katalizör kullanılmamasına rağmen bazı fotokimyasal uyarıcılara ihtiyaç duyulabilir. Örneğin, Şekil 2.26'da yapısı verilen benzoksazinin fotopolimerizasyonunda, uyarıcı olarak difenilyodonyum hekzaflorofosfat ve trifenilsülfonyum hekzaflorofosfat gibi onyum tuzları Kasapoğlu ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır [56].

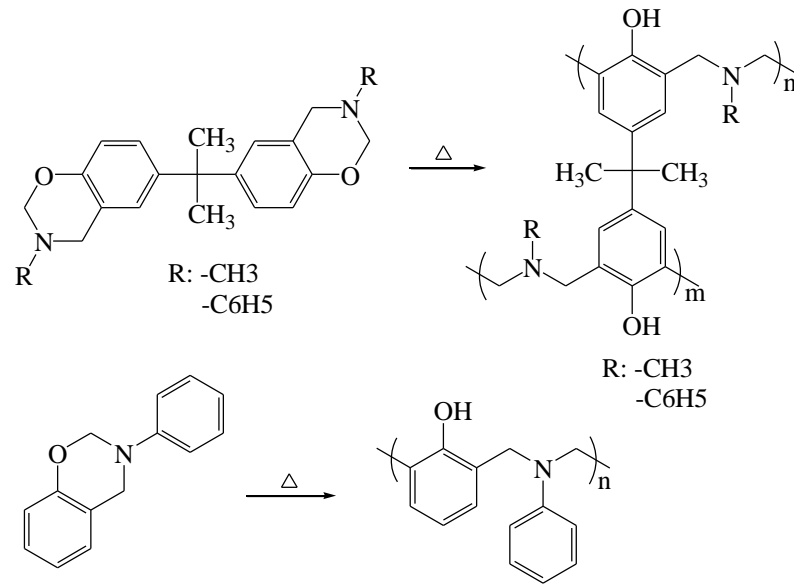
$^1\text{H-NMR}$ ve FTIR analizleri ile hem oksijen hem azot atomlarındaki protonlanmış monomerin eş zamanlı halka açılma süreci ile ilişkili olarak önemli bilgiler edinilebilir. Bu analizler ile benzoksazinin fotopolimerizasyonunun, fenolik mekanizma üzerinden yürüdüğü yani fenolün önemli rolü olduğu görülebilir. Fakat bunun etkisi monomer derişiminin azalması ile azalmaktadır. Aslında fotopolimerizasyon da katyonik bir polimerizasyondur. Bu nedenle benzoksazinin katyonik polimerizasyonunu sağlayan serbest radikal de izlenebilir ve mekanizma bu radikallerin takibi ile aydınlatılabilir.



Şekil 2.26. Benzoksazinin fotokimyasal polimerizasyonu

2.2.3.3. Benzoksazinlerin ısısal polimerizasyonu ile polibenzoksazin sentezi

Polibenzoksazinlerin endüstriyel uygulamalarında en çok kullanılan polimerizasyon türü ısısal polimerizasyondur. Difonksiyonel ve multifonksiyonel benzoksazinler polimerizasyona uğradığı zaman, çapraz bağlanmış ağ yapılı polibenzoksazinler daha yüksek Tg ve bozunma sıcaklığı ile elde edilmektedir. Monofonksiyonel ve difonksiyonel benzoksazinlerin kürlenmesinden dolayı oluşan polimerik yapılar Şekil 2.27’de gösterilmiştir [57].



Şekil 2.27. Monofonksiyonel ve difonksiyonel benzoksazinlerin kür edilmesi

Benzoksazinlerin ısısal polimerizasyonunda, diamine türevli difonksiyonel benzoksazinlerin de benzer çapraz bağlanmaya uğraması beklenir [58]. Sonuç olarak polibenzoksazin sentezi kondenzasyon ve halka açılması olmak üzere iki temel adım içerir. Ancak kondenzasyon benzoksazin oluşumunda söz konusu olduğu için, polibenzoksazin oluşumundaki en önemli adımın benzoksazin halkasının açılma adımı olduğu söylenebilir.

2.3. Halka açılma polimerizasyonu

Halka açılma polimerizasyonu siklik monomerlerin polimerleşmesini ifade eden bir terimdir. Bu mekanizma ile tepkimeye giren ve polimer oluşturan halkasal monomerlere örnek olarak; halkalı eterler, halkaliesterler , halkalı asetaller, halkalı amitler, halkalı aminler ve siloksanlar verilebilir. Halka açılma polimerizasyonu kullanılarak sentezlenen ticari polimerlere örnek olarak poli(bütülen oksit), poli(etilen oksit), poli(etilen imin) ve polikaprolaktam (Naylon 6) verilebilir.

Bir halkalı monomerin polimerleşebilmesi termodinamik ve kinetik faktörlere bağlıdır. Polimerleşebilme için en önemli etkenlerden biri termodinamik faktördür ve bu faktör basitçe halkalı monomerle doğrusal polimerin göreceli kararlılıklarının oranıdır. Polimer kararlı ise polimerizasyon görülür, monomer kararlı ise polimerizasyon görülmez. Bu faktör göz önüne alındığında, 6 üyeli halkalı monomerler (sikloheksan) haricindeki halkalı monomerlerin polimerleşmesi olasıdır. Bunun yanında 3 (siklopropan) ve 4 (siklobütan) üyeli monomerler 8 üyeli halkalardan (siklooktan), 8 üyeli halkalarda 5 (siklopentan) ve 7 (sikloheptan) üyeli halkalardan daha yüksek polimerleşme isteğine sahiptirler. Bu sıralamayı etkileyen en önemli etmenler, halkayı oluşturan atomların birbirleriyle yaptığı açı ve atomların arasındaki açının oluşturduğu halkadaki gerginliktir. Ancak her ne kadar termodinamik açıdan polimerizasyon tepkimesi olağan görünse bile, eğer halkanın açılması için kinetik bir reaksiyon mekanizması mümkün değilse polimerleşme imkansızdır.

Laktam, lakton, siklik eter ve asetal gibi heterosiklik bileşiklerin halkasındaki hetero-atomun (O, S, N) varlığı nükleofilik ya da elektrofilik başlatıcı saldırısına neden olur ve hem termodinamik hem de kinetik faktörler olumlu olduğu için polimerleşme olasıdır.

2.3.1. Katyonik halka açılma polimerizasyonu

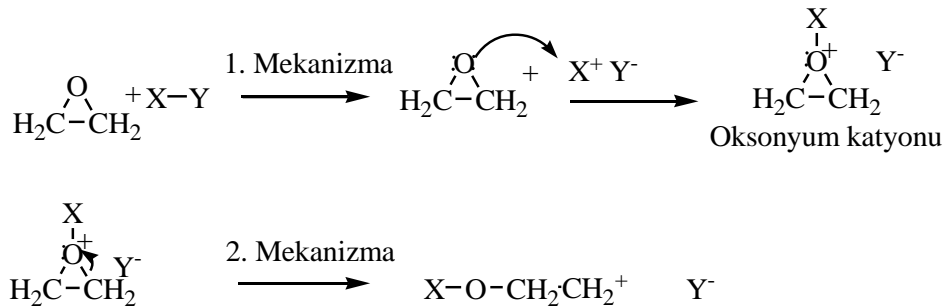
Halka açılma polimerizasyonları genelde anyonik ve katyonik polimerizasyonda kullanılan başlatıcılarla başlatılır. Başlatıcıya ek olarak, monomerin reaksiyona girebilirliğini artırmak için bu tip sistemlerde katalizör

kullanımı da yaygındır. Halkalı bileşiklerin bazıları metatez ya da radikalik halka açılma gibi mekanizmalarla da polimerleştirilebilir.

Halka açılma polimerizasyonunu tetiklemek için hangi başlatıcıların kullanılacağı bilinmesine rağmen, kullanılan başlatıcının nasıl bir tepkime yolu çizdiği tam olarak anlaşılamamıştır. Literatürde halka açılma polimerizasyonunun ilerleyişinin iki farklı mekanizmayla gerçekleştiği düşünülür. Birinci mekanizmada halkanın açılmadığı, monomer ve katalizörün etkileşimi sonucu başlatıcının oluştuğu düşünülür. Oluşan bu başlatıcının bir ara ürün olduğuna inanılır. Genellikle oksonyum iyonu olarak oluşan bu ara ürün başlatıcı görevi yaparak polimerizasyonun başlamasını sağlar.

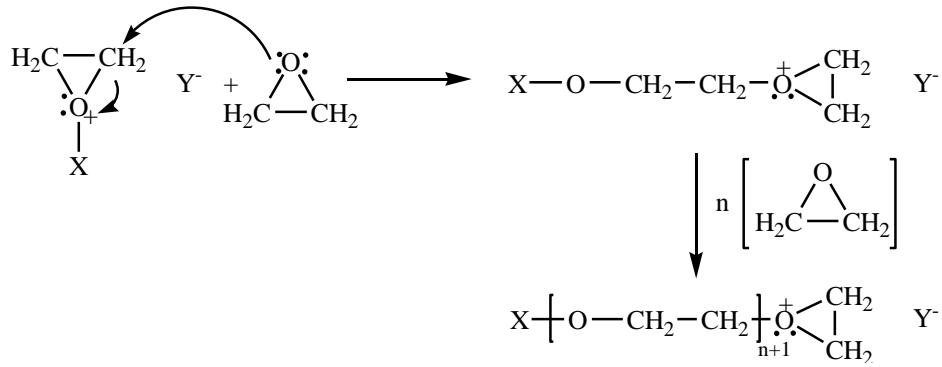
İkinci mekanizmada ise, başlatıcı ve katalizörün doğrudan halkayı açtığı ve oluşan iyonik merkezin başka bir monomerle tepkimeye girerek polimerizasyon reaksiyonunu gerçekleştirdiği düşünülür. Her iki mekanizmanın başlama adımları Şekil 2.28’de etilen oksit monomeri üzerinde gösterilmiştir.

Alkenlerin polimerleşmesinde kullanılan başlatıcılar oksonyum iyonu yaratmak için kullanılabilir. Örnek olarak kuvvetli protonik asitlerden sülfürik asidi verebiliriz. Protonik asit önce bir monomerle reaksiyona girerek ikincil oksonyum iyonunu oluşturur, bir sonraki basamakta bir başka monomerde bu yapıyla reaksiyona girer ve üçüncül oksonyum iyonu oluşturulur. Monomer katılmasına benzer şekilde tepkime ilerlemeye devam eder. Sülfürik asit gibi protonik asitlerdeki anyonun nükleofilikliği başlama basamağını sınırlar ve genelde düşük molekül ağırlığında polimerler oluşur. Alkil halojen ve Lewis asidi ikilisi de karbokatyon oluşturur ve polimerleşme başlatılabilir.



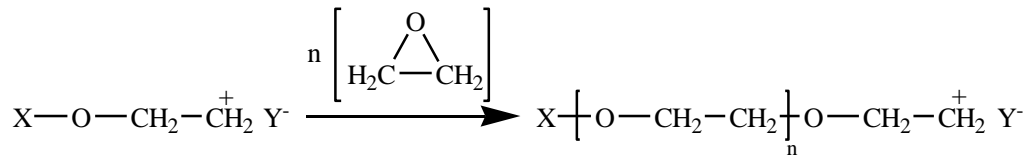
Şekil 2.28. Etilen oksit monomerinin halka açılma polimerizasyonu

Birinci mekanizmanın takip edildiği varsayıldığında, polimerin büyüme aşaması başlama basamağında oluşan oksonyum iyonunun monomerlerini bünyesine ekleyip yayılması ile devam eder. Bu basamakta oluşan oksonyum iyonundaki α -karbonu artı yüklü oksijene komşu olduğu için elektronca fakirdir. Bu eksiklik, monomerdeki eksi yüklü oksijenin oksonyum iyonundaki α -karbonuna saldırmasına sebep olur. Reaksiyon bölge-seçici bir reaksiyondur ve oluşan polimerdeki monomerlerin diziliminin çoğunluğunun baş-kuyruk-baş-kuyruk şeklinde dizilimine sebep olur (Şekil 2.29).



Şekil 2.29. Etilen oksitin halka açılma polimerizasyonunda büyüme basamağı

Aynı büyüme adımının ikinci mekanizmayı takip ettiği varsayıldığında Şekil 2.30'da örneklendirilen tepkime görülür.



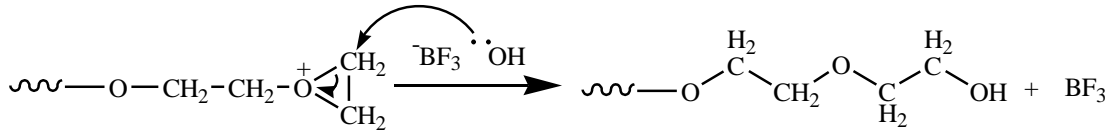
Şekil 2.30. Tek basamaklı büyüme reaksiyonu

Bazı koşullar altında, aynı katyonik halka açılma polimerizasyonunda görülen yaşayan polimerizasyondaki gibi, halka açılma polimerizasyonunda da uzun ömürlü aktif zincirler gözlemlenir. Buna ek olarak, düşük molekül ağırlığı dağılımı, yani daha monodispers bir mol kütlesi dağılımı gözlemlenir. Böyle durumların

gözelemlenebilmesi için başlama basamağının yayılma basamağına göre çok daha hızlı olması ve ortamda sonlanmaya sebep olacak kimyasalların olmaması gerekir.

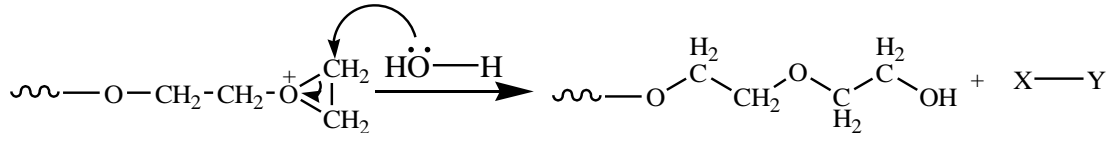
Bazı durumlarda ise büyüyen polimer zinciri, bir başka polimer zincirindeki eter oksijeninin nükleofilik saldırısı ile aktif yayılan zincir özelliğini kaybeder ama kinetik zincir bu durumdan etkilenmez. Bu reaksiyonun etkisi, polimer zinciri segmentlerinin değiş tokuşudur ve bu durum moleküler ağırlık dağılımının genişlemesine sebep olur. Bazen zincir transferi aynı zincir üzerinde de gerçekleşebilir, bu durumda ise büyük polimer zincirleri değil halkasal oligomerler oluşur. Yukarıda bahsedilen her iki durumda da büyüme ile zincir transferi arasında bir yarış söz konusudur. Büyüme sterik sebeplerden dolayı zincir transferine göre daha avantajlıdır. Ortamda monomer konsantrasyonu azaldıkça, özellikle aynı zincir üzerindeki transfer daha çok önem kazanmaya başlar.

Halka açılma polimerizasyonunda sonlanma, genelde oksonyum iyonunun ya karşıt iyonla ya da karşıt iyondan oluşan bir anyonla reaksiyona girmesiyle gerçekleşir (Şekil 2.31).



Şekil 2.31. Halka açılma polimerizasyonunda sonlanma reaksiyonu

Sonlanma, başlatıcıya zincir transferi şeklinde de olabilir. Kasıtlı olarak eklenen zincir transferi elemanı da sonlanmaya sebep olabilir. İstenilen belirli bir zincir sonu fonksiyonelliği ya da istenilen molekül ağırlığının elde edilmesi için kasıtlı olarak sonlanma sağlanır. Su veya amonyak kullanılarak sonlanan zincir ile, hidroksil veya amin zincir sonu fonksiyonelliği elde edilebilir. İsteğe göre zincir sonunda karboksil foksiyonel grubu kazanmakta mümkündür. Sisteme su katılarak sonlanan polimer zincirinin sonlanma tepkimesi Şekil 2.32’de verilmiştir.



Şekil 2.32. Halka açılma polimerizasyonunda su ile sonlanma reaksiyonu

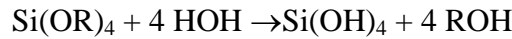
Bazı durumlarda polimerleşmenin sonlanması, polimerin içinde olduğu çözültideki çözünürlüğünün giderek azalması ve yayılan oksonyum merkezinin polimerin çökmekte olan katı kısmının içine gömülmesi ile de gerçekleşebilir [59].

2.4. Sol-Jel Kimyası

Sol-jel yöntemi, bir metal oksitin M-O-M ağ yapısı oluşturarak metal hidroksite dönüşmesi ve bu esnada su ve alkol oluşması şeklinde gerçekleşen bir dizi tepkimeyi içerir. Bu metaller Al, Sn, Cs, Ti, Zr ve Si olabilir. Silikon alkoksitler diğer metal alkoksitlere göre daha yavaş ve düşük reaktivite gösterirler. Bu nedenle sol-jel reaksiyonlarının açıklanmasında çoğunlukla silikon türevi alkoksitler kullanılır.

Sol-jel tepkimesi hidroliz ve kondenzasyon olmak üzere iki basamakta gerçekleşir.

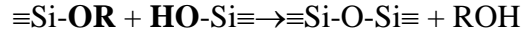
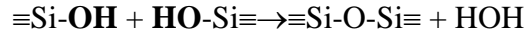
Hidroliz basamağı;



şeklinde gösterilebilir.

Tepkimede R; metil, etil, izopropil, tert-bütil gibi alkil gruplarını göstermektedir. Bu grupların yapısı hidroliz reaksiyonunun hızını önemli derecede etkiler. Örneğin tepkime şartları aynı olmak koşuluyla, tetrametoksi silan (TMOS) tetraetoksi silan (TEOS)'dan daha hızlı tepkime verir. Ayrıca R grubunun büyük olması kür etme aşamasında daha fazla hacim kaybına neden olur. Reaksiyon mekanizması üç aşamada incelenebilir. Öncelikle Si atomuna su molekülündeki oksijenler tarafından nükleofilik saldırı gerçekleşir. Silisyum bu beş koordinasyonlu yapıdayken, aynı silikon üzerindeki OR gruplarına su molekülünden proton transferi gerçekleşir. Son olarak da silisyum üzerinden ROH molekülü ayrılır.

Kondenzasyon basamağı;



şeklinde gösterilebilir.

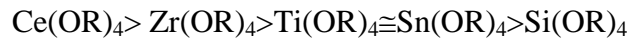
Hidroliz basamağında oluşan ürünler Si-O-Si ağ yapısı oluşturmak üzere tepkime verirler. Yukarıda verilen örnekte silisyum atomu reaksiyon boyunca koordinasyon sayısını beşe çıkarmaktadır. Bu durumda kullanılan metal oksitin koordinasyon sayısını arttırabilme yeteneği reaksiyonu etkiler. Ayrıca metal alkoksitin tepkinliği metalin elektronegativitesine ve nükleofile de bağlıdır. Genel bir kural olarak metal atomunun elektronegativitesinin artması metal alkoksitin tepkinliğini azaltır. Örneğin silisyum atomunun elektronegativitesinin yüksek olması sol-jel reaksiyonunun yavaş gerçekleşmesine neden olur.

Birçok organik oksit camlar (soda camı, bor silikat camlar ve kuvars gibi) sonsuz ağ yapılarıdır. Sol-jel işlemi bulunmadan önce, bu tür malzemelerin hazırlanması karışımların yüksek sıcaklıklarda eritilmesi şeklindeydi. Bu tür malzemelere katkı olarak kum, sodyum karbonat veya sodyum sülfat ya da kireç taşı katılır ve karışım 1000 °C'nin üzerinde ısıtılarak eritilirdi. Eriyikteki hava kabarcıkları uzaklaştırılır ve hızlı bir şekilde vitrifikasyon işlemine uğratarak istenilen malzeme elde edilirdi. Benzer şekilde ama daha saf camlar sol-jel işlemi ile metal alkoksitler, su ve katalizör ile elde edilmektedir. Polikondenzasyon tepkimesi ile ağ yapı oda koşullarındaki sıcaklıklarda daha kontrollü bir şekilde oluşmaktadır. Sol-jel işlemlerinin klasik yöntemlere karşı avantajları olmasına rağmen, bazı istenmeyen durumları bu işlemin kullanımını kısıtlamaktadır. Bu kısıtlamaların en önemlisi yapıda meydana gelen çekmelerdir. Sol-jel işleminde kullanılan çözücülerin uzaklaştırılması sırasında yapıda kırılmalar ve son üründe çekmeler meydana gelmektedir. Bu durum tepkimelerin kontrolüyle ve yan ürünlerin uzaklaştırılması sırasında gerekli koşulların sağlanmasıyla giderilmektedir. Ancak bu işlemler uzun zaman almaktadır bu zaman aralığı bazen haftalar bazen ise aylar sürmektedir. Sol-jel işleminin en önemli avantajı ise çok saf cam malzemelerin elde edilmesine imkan vermesidir. Sol-jel tepkimeleri oda sıcaklığında sıvı içerisinde gerçekleştiği için, bu tür malzemeler kolaylıkla saflaştırılmakta ve son ürün istenilen

yüksek saflıkta elde edilebilmektedir. Ancak erime işlemlerinde var olan kirlilikler saf ürün elde edilmesini imkansız hale getirebilmektedir.

2.4.1. Metal alkoksitlerin tepkinliği

Sol-jel işlemlerinde silikon atomu penta-koordinasyon göstermektedir. Bunun nedeni, metal alkoksitlerin tepkinliğinin koordinasyon sayısı “*n*” ile doğrudan ilgili olmasıdır. Metal alkoksitler farklı tepkinlik gösterdiklerinden ağ yapı içerisinde koordinasyonlarında ve bağlanmalarında farklılık meydana gelebilmektedir. Alkoksit içerisindeki metal atomunun yükseltgenme basamağı “*z*” ise, metal atomunun doygunluk derecesi “*n-z*” olarak tanımlanabilir. Bu niceliğin artmasıyla ağ yapı içerisinde metal alkoksitlerin koordinasyon sayısı “*n*” de artmaktadır. Örneğin, tetra işlevsel Ti(IV)bütoksit’in kondenzasyonu ile elde edilen TiO₂ içerisinde titanyum hekza-koordinelidir. Yani “*n-z*” değeri “6-4=2”dir. Metal alkoksitlerin tepkinliği aynı zamanda nükleofilin (su ve silanol gibi) kuvveti ve metal atomunun elektronegativitesi ile ilgilidir. Elektronegativite kovalent bağdaki elektronların çekim kuvveti olarak tanımlandığından ve her atom için değiştiğinden bu kural genel olmamakla birlikte metal alkoksitlerde de kullanılabilir. Elektronegativite arttığı zaman, metal alkoksitlerde tepkinlik bu ölçüde azalmaktadır [60]. Aynı “R” grubuna sahip metal alkoksitler için tepkinlik sırası;



şeklinde.

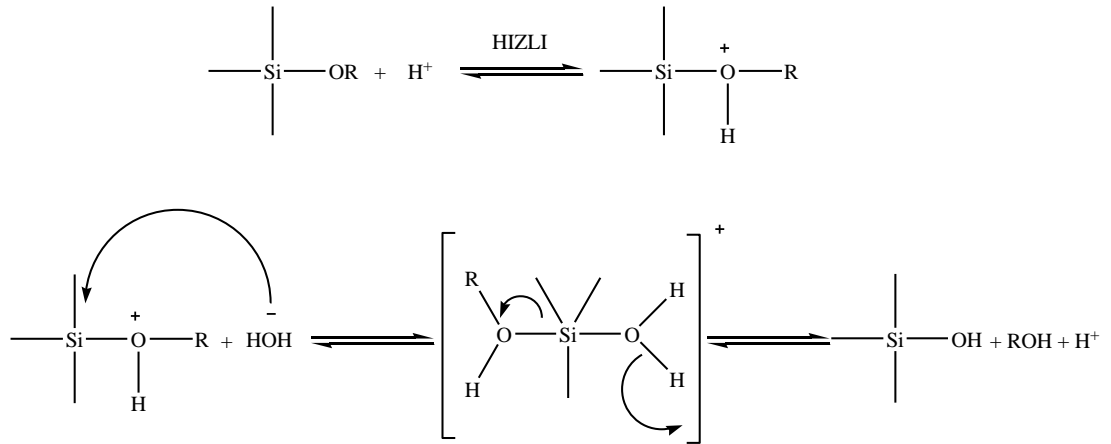
Kalayın elektronegativitesi silisyumdan fazla olmasına rağmen, tepkinliği silisyum alkoksitine göre daha fazladır. Bu durum doygunluk derecesinin metal alkoksit tepkinliğinde önemini göstermektedir. Silikat olmayan metal oksitlerde sürükleyici kuvvetin nükleofilik kuvvet olduğu bilinmektedir [61]. Bu tür metal alkoksitler hızlı tepkimeye girdiklerinden dolayı, tepkimeyi yavaşlatarak kontrol altına alabilmek için tepkime ortamına bazı kimyasallar katılır. Örneğin, inorganik asitler, β-diketonlar, karboksilik asitler gibi ligandlardır [62].

Kompleksleştirici maddelerin kullanımı silikon dışındaki metal alkoksitler için genellikle başvurulan bir yöntemdir. Örneğin etilasetoasetat (EAcAc), metal alkoksitler ile metal-AcAc bağı yapararak kompleksleşir ve bu bileşiğin hidroliz hızı

yavaşlar. Bu yavaşlatma etkisi, bu grupların sterik olarak etki etmesi ve metal-AcAc bağlarının kuvveti olarak düşünülebilir. Burada unutulmaması gereken nokta bu tür kompleksleştirici maddelerin malzemenin nihai kullanımında önemli değişikliklere sebep olabilmesidir.

2.4.2. Katalizörün etkisi

Sol-jel tepkimelerinde tepkime hızını artırmak için çoğunlukla katalizör kullanılır. Bu katalizör asit ve baz olabildiği gibi, farklı katalizörlerde bu amaç için kullanılmaktadır. Genellikle kullanılan asit veya baz katalizörü sol-jel tepkimesini farklı yönde etkilemektedir (Şekil 2.33 ve Şekil 2.34). Asitler hidroliz basamağını hızlandırır, alkoksi (OR) grubunun protonlanmasına neden olur ve polikondenzasyon basamağına pek etki etmez [63]. Diğer taraftan baz kullanımı ile hem hidroliz tepkimesi hem de polikondenzasyon tepkimeleri hızlanır [64]. Hidroksil gruplarının ortamda bulunması ile bu gruplar su ve silanol gruplarına göre daha iyi nükleofil olduklarından silikona hızla saldırır ve tepkimeyi hızlandırabilirler. Bu koşullar altında, hidroliz basamağını polikondenzasyon basamağı takip eder.



Şekil 2.33. Asit katalizörlü mekanizma

2.4.3. Suyun etkisi

Su sol-jel tepkimelerinde tepken olduğundan, son ürünün morfolojisi ve tepkime kinetiği üzerinde önemli rol oynar. Suyun hidroliz tepkimesine etkisi birinci derece kinetiğine uymaktadır. Su miktarının yeterli oranda katılması ile lineer yapılar elde edilirken, su miktarı artırılınca son ürün daha yoğun olmaktadır [66].

Sol-jel tepkimelerinde gereken su miktarı, hidroliz oranı “*h*” H₂O:metal alkoksit terimi ile verilmektedir. Eğer “*h*” ikiden küçükse alkol salan tepkimeler polikondenzasyonda etkindir, eğer “*h*” ikiden büyükse su oluşum kondenzasyon tepkimeleri etkinlik gösterirler.

2.4.4. Çözücünün etkisi

Sol-jel tepkimelerinde çözücünün değiştirilmesi etkileşim türünü değiştirmektedir. Bu olayın sonucunda tepkime hızı değişmektedir. Polar olmayan çözücü (dioksan) kullanıldığında çok hızlı, polar aprotik çözücü kullanıldığında (dimetilformamit, DMF, asetonitril) orta hızlı ve polar protik çözücüler kullanıldığında ise (metanol, formamit) yavaş tepkime hızları elde edilmiştir [66]. Polar protik çözümler kullanıldığında, çözücünün dipol momentli olduğu için tepken-yük etkileşimi fazlalaşır ve metal alkoksitler solvalize olurlar ve tepkime hızı yavaşlar. Eğer hidrojen bağı polar çözücü ile metal alkoksit arasında etkileşim olursa sterik etkiden dolayı tepkime yavaşlar.

2.5. Hibrit Sol-Jel Malzemeler

Sol-jel tepkimeleri ile kristalin ve kristalin olmayan seramik oksitler elde edilmiştir. Bu tekniğin özellikleri düşünüldüğünde, organik gruplar çapraz bağlı sol-jel ağ yapısı içerisine konularak hibrit sol-jel malzemeler elde edilebilir. Bu tür malzemelerin elde edilmesi için birçok yöntem uygulanmaktadır [67].

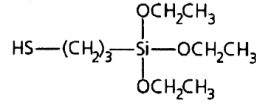
Oksit cam yapıların gözenekli özelliklerinden dolayı, organik gruplar bu boşluklara sokularak hibrit malzeme oluşturulur. Bu yöntemde seramik yapı ile organik yapı arasında kovalent bağ bulunmamaktadır. Pope ve Mackenzie [68] silika jelin poröz boşluklarına sıvı metilmetakrilat yerleştirmiş ve daha sonra polimerleşme

yaparak geçirgen hibrid filmler elde etmişlerdir. Diğer bir yöntemde ise organik malzeme sol-jel tepkimelerinde jelleşmeden önce sıvı halde ilave edilir. Anorganik ağ yapının jelleşmesi ile organik grup bu ağ yapısı içerisinde tuzakta kalır ve üç boyutlu ağ yapısı oluşur. Bu yöntemle hazırlanan hibritlerde organik malzeme ile iki faz arasında kovalent bağ bulunmaz. Şekil 2.35’de bu tür malzemelerin hazırlanmasında kullanılan işlevsel grup içeren metal alkoksitler verilmektedir.

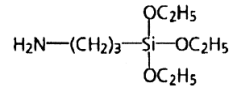


R': İşlevsel grup
Si-C bağlı ligandlar

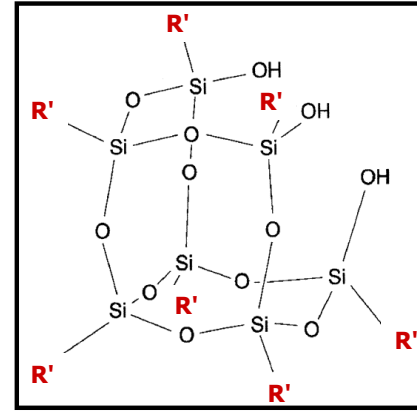
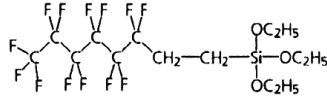
□ **MPTES-Merkaptopropil-trietoksisilan**



□ **APS-Aminopropil-trietoksisilan**

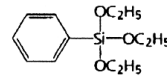


□ **Tridekaflo-ro-tetrahidrooktil-trietoksisilan**



R' grubu içeren silikon çatı,

□ **PhTES (Fenil-trietoksisilan)**



Şekil 2.35. Tip I hibrit sol-jel malzeme hazırlamada kullanılan işlevsel metal alkoksitler

Oksit jeller içerisine pigmentler, polimetilmetakrilat [69], polikarbonat [70], poli(akrilonitril) [71], poli(vinilalkol) [72] ve poli(etilokzalin) [60] bu yöntemle yerleştirilmiştir. Üçüncü yöntemde ise, hibrit sol-jel malzemeler hazırlanırken işlevsel organik gruplar doğrudan anorganik ağ yapısı içerisine katılırlar. Bu yöntemde anorganik ve organik yapı arasında kovalent bağlanmalar oluşur. Bu teknikle elde edilen hibritler daha çok küçük molekül ağırlıklı organik grupları içerdiğinden “ormoser” veya “ormosil” olarak isimlendirilirler [55, 73]. Benzer sol-jel yaklaşımı

metal alkoksitler ve işlevsel polimerler veya oligomerler için uygulanmış ve “*seramer*” yapılar elde edilmiştir [74].

2.6. Polibenzoksazinlerin Analiz Yöntemleri

Polibenzoksazinler çoğunlukla ağ yapılı ve çözünmez moleküller olmaları ve yapılarının karmaşık olması nedeni ile basit moleküllere göre analizleri ve fiziksel özelliklerinin tespiti daha zordur. Bu nedenle bilinen pek çok enstrümental analiz tekniği, bu polimerlerin yapı analizlerinde ve fiziksel özelliklerinin tespitinde kullanılmaktadır [11]. Polibenzoksazinlerin analizinde kullanılan cihazlar ve bu cihazların kullanıldığı analitik amaçlar Tablo 2.2’de özetlenmiştir.

Tablo 2.2. Polibenzoksazinlerin analizinde kullanılan analitik cihazlar ve kullanım amaçları

Amaç	Cihaz ve Teknik
Moleküler etkileşim ve termodinamik	NMR, DSC, BET, viskozimetre, reometre
Yapısal analiz	NMR, FTIR, XRD, MALDI-TOF, MS
Yüzey ve tekstür analizi	SEM, TEM, AFM, XPS
Isısal Özellikler	DTA, TGA, DSC, TMA

2.6.1. Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR)

Moleküller üzerlerine belirli dalga boyunda bir ışın düşürüldüğü zaman molekülde titreşim, dönme veya elektronik özelliklerinde değişimler meydana gelir. Elektronik geçişleri UV spektroskopisi incelerken, titreşim ve dönme seviyelerindeki değişimleri infrared spektroskopisi inceler. Titreşim ve dönme geçişlerinin enerjisi elektronik geçişlerden çok daha düşüktür. Bu nedenle bu geçişlere neden olan ışınlar IR ışınlarıdır. IR spektrofotometreleri dalga boyuna veya dalga sayısına karşı absorpsiyonu veya geçirgenliği kaydeder. Standart spektrofotometreler 2.5-25 μm aralığını kapsar ve 400-4000 nm aralığında bir spektrum elde edilir. Bu spektrumun 400-1200 nm arasına parmak izi bölgesi denir ve bu bölgede molekülün kendine has titreşimleri gözlenir. 1200-4000 arasında ise moleküldeki grupların ayrı ayrı titreşimleri gözlenir. IR ışını üç ayrı kısma ayrılır. Bunlar: 12500-4000 cm^{-1}

bölgesine yakın IR, 4000-400 cm^{-1} bölgesine orta IR ve 400-40 cm^{-1} bölgesine de uzak IR denilir. Bunlardan yakın ve uzak IR bölgeleri yapı analizi için pek fazla kullanılmaz, genellikle orta IR kullanılır. Madde IR ışınını absorpladıkça iki tür moleküler titreşim hareketi gözlenir. Bu titreşimler gerilme titreşmesi ve eğilme titreşmesidir. Gerilme titreşimi molekülde eksenleri boyunca uzama ve kısalmaların olduğu titreşimdir. Simetrik ve asimetrik gerilme olarak iki tipi mevcuttur. Eğilme titreşimlerinden ise aynı atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketleri anlaşılır. Eğilme titreşimleri düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere iki türüdür. Bunlardan düzlem içi eğilme titreşimleri makaslama ve sallanmadır. Düzlem dışı eğilme titreşimleri ise dalgalanma ve burkulmadır.

İnfrared absorpsiyon spektroskopisi yapısal analizde evrensel olarak uygulanan hızlı, ekonomik ve fazla örnek gerektirmeyen bir yöntemdir. Bu teknik o kadar çok yönlüdür ki hem kristal yapı çalışmalarının fiziksel parametrelerinin incelenmesinde hem de iki madde arasındaki ilişkiyi ve saflığı kontrol etmede oldukça yaygın olarak kullanılır. Her bir maddenin IR spektrumu o madde için karakteristiktir. Bu nedenle erime noktası, kaynama noktası, kırılma indisi gibi maddenin tanınmasında kullanılır. IR'nin kullanım alanları şunlardır:

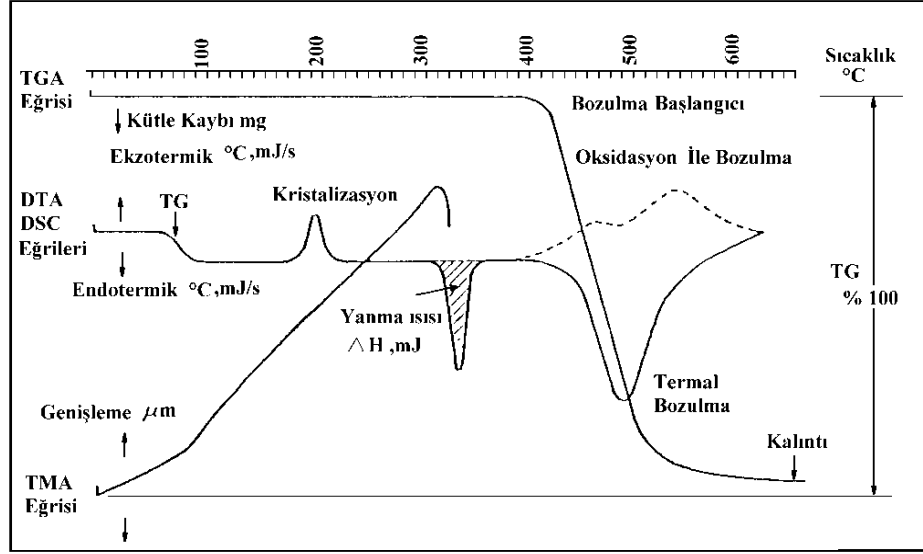
- a) Yapı tayini: IR spektrumu o madde için karakteristik pikler verir. Böylece spektrumu alınan maddede hangi grupların olduğu, dolayısı ile maddenin yapısının anlaşılması kolaydır. Ayrıca madde yapısının değişmesi ile karakteristik piklerin yerinin de değişmesi önemlidir. Örneğin C=O grubuna ait pik 1900-1600 cm^{-1} arasındadır. Bu pikin nerede geleceği tam olarak molekülün yapısına bağlıdır.
- b) Kalitatif analiz: Toplam IR spektrumu her bir madde için karakteristiktir ve şimdiye kadar binlerce maddenin spektrumu alınarak kataloglar hazırlanmıştır. Maddenin spektrumu bu kataloglardaki ile karşılaştırılarak tanımı yapılabilir.
- c) Hidrojen bağının bulunması: Karakteristik grup pikleri, eğer molekülde hidrojen bağları mevcut ise daha yüksek dalga boylarına kayar. Ayrıca pikin kalınlığı da artar. Çoğu zaman pik ince bir çizgiden kalın bir banda dönüşür.
- d) Atomlar arasındaki bağ açısı ve uzunluklarının belirlenmesi: IR teorisinde olduğu gibi titreşim hareketinin frekansı kuvvet sabitleri ile orantılıdır. Kuvvet sabitlerinden ise bağ uzunluklarını ve bağ açılarını hesaplama olanağı vardır.

- e) Safsızlık kontrolü: Madde safsızlık içerdiği zaman saf maddenin spektrumundan farklı bir spektrum verir. Bazı piklerin sivriliği kaybolur ve bazı yeni pikler gözlenir [75].

İnfrared spektrofotometrelerinin kayıt hızı düşüklüğü, dalga boyu kalibrasyonu ve duyarlılığın azlığı gibi bazı dezavantajları söz konusudur. Spektrum kaydı dakikalar aldığı için hızlı işlemlere, örneğin kromatografi kolonu çıkışındaki maddelere uygulanamaz. Günümüzde infrared spektrum kaydı için yeni bir yöntem olan Michelson interferometresi kullanılır. İnterferogramın fourier dönüşümünü yapmak amacı ile bir bilgisayardan faydalanılır. Fourier transform infrared spektrofotometrelerinin eski yöntemle göre pek çok faydaları vardır. Her dalga boyunu tek tek taramadığı için spektrum saniyelerde alınır. Yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir. Spektrum dijital olarak kaydedildiği için spektrumlar karşılaştırılarak kıyaslama yapılabilir [76].

2.6.2. Isısal analiz yöntemleri

Isısal analiz, bir örneğe ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü teknik yöntemleri ifade eder. Isısal analiz cihazlarının ölçüm prensibi, analiz edilmek istenen madde üzerine sıcaklığın belli bir program altında verilmesi, verilen sıcaklığa bağlı olarak madde üzerindeki değişmelerin belli tayin sistemleri ile ölçülmesi ve sıcaklığa karşı bu değişimin grafiğe geçirilmesidir [77].



Şekil 2.36. Isısal analiz eğrileri (termogramlar)

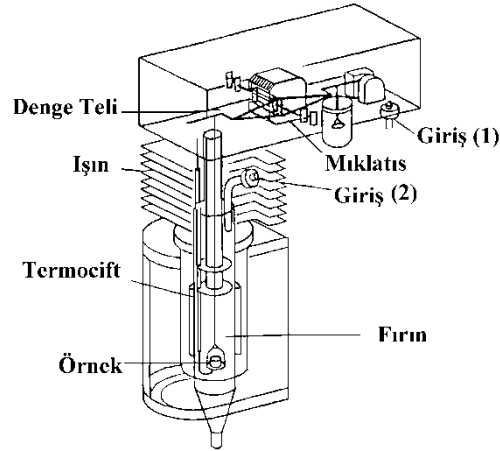
Maddeler ısıtıldıklarında veya soğutulduklarında çeşitli değişimlere maruz kalırlar. Bu değişimler; maddenin hal değişimleri, maddenin entalpisindeki değişimler, yapıdaki uçucu bileşenlerin belli sıcaklıkta sistemden uzaklaşmasından dolayı maddenin ağırlığındaki azalmalar, belli sıcaklıkta maddenin ortam gazları ile reaksiyonu sonucu oluşan ağırlık değişimleri, belli sıcaklıklarda maddenin boyutlarındaki değişimler ve yine sıcaklığa bağlı olarak maddenin elektriksel direncindeki değişimler olarak belirtilebilir. Yaygın olarak kullanılan ısısal analiz metotları ve bu metotlarla ölçülen niceliklerden bazıları bir çizelge halinde gösterilebilir (Tablo 2.3).

Tablo 2.3. Isısal analiz metotları ve ölçülen nicelikler

Ölçülen Nicelik	Isısal Metot	Simgesi
Örneğin ağırlığındaki değişim	Termogravimetri	TGA
Örnekte oluşan ısı alışverişi	Diferansiyel Isısal Analiz	DTA
Kalorimetrik ölçüm	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	DSC
Örneğin boyuntundaki değişim	Isısal Mekaniksel Analizör	TMA
Sıcaklık ile direnç değiş. Ölç.	Elektro Isısal Analiz	ETA
Sıcaklık ile ısı ilet. değiş. Ölç.	Isı İletkenlik Analizi	TCA
Örnekten uzaklaşan gazların analizi	Açığa Çıkan Gaz Analizi	EGA

2.6.2.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetri yönteminde sıcaklık artışına karşılık örneğin kütlesindeki değişim ölçülür. Sonuçta bir sıcaklık kütle eğrisi veya sıcaklık-%kütle kaybı eğrisi elde edilir. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine termogram adı verilir. Kütle değişiminin olduğu herhangi bir olay termogravimetri ile incelenebilir. Genel olarak kütle değişiminin nedeni su ve etanol gibi uçucu bileşenlerin maddenin yapısından uzaklaşması, maddenin belirli bir sıcaklıkta ayrışması, maddenin belirli bir sıcaklıkta ortam gazları ile reaksiyonu ve ortamda kalan çözücülerin uzaklaşması gibi etmenlerdir. Ancak erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri TG ile incelenemez. Termogravimetrik analiz cihazları beş ana kısımdan oluşur. Bunlar terazi, ısıtma cihazı, sıcaklık ölçüm ve kontrol birimi, kütle ve sıcaklık değişimlerini kaydeden sistem ve atmosfer kontrol düzeneğidir. Termogravimetrik analizde madde ısıtılırken örneğin kütlesi de bir mikro terazi ile sürekli ölçülür. Bu işlem herhangi bir atmosfer (azot ve argon gibi) koşulunda da yapılabilir [78].



Şekil 2.37. Termogravimetrik cihazının şematik gösterimi

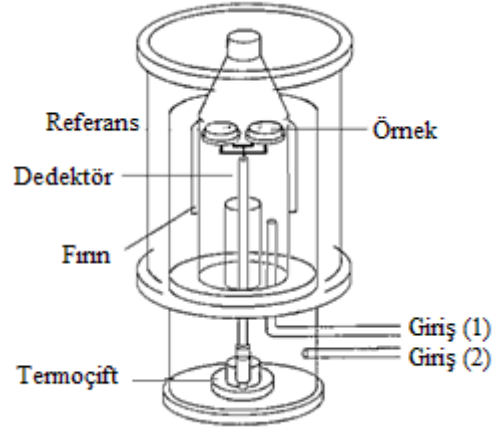
2.6.2.2. Diferansiyel ısısal analiz (DTA)

Diferansiyel ısısal analizde örnek ile ısısal olarak inert olan bir referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Örnek ile referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, örnekte bir kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal değişim gibi bir olay gerçekleştiği

zaman gözlenecektir. Eğer bu olayda örnek maddesinden bir ısı açığa çıkıyorsa, örneğin sıcaklığı referans maddesine göre geçici olarak yükselecek ve bu da DTA eğrisinde ekzotermik pik meydana getirecektir. Eğer örnek maddesi ısı soğuruyorsa, örneğin sıcaklığı geçici olarak referans maddesinin sıcaklığının altında kalacak ve bu da endotermik bir pikin oluşmasına yol açacaktır.

DTA'nın kullanımı TGA'dan daha yaygındır, çünkü sadece kütle değişimini içeren tepkimelerle sınırlı değildir. Isının absorplandığı veya verildiği her olaya uygulanabilir. Endotermik olaylara örnek olarak erime, buharlaşma, süblimleşme, absorpsiyon ve desorpsiyon sayılabilir. Adsorpsiyon olayı genellikle ekzotermik bir değişimdir, buna karşılık kristal faz değişimleri ekzotermik veya endotermik olabilir. Kimyasal tepkimeler ise hem endotermik hem ekzotermik pikler oluşturur.

DTA eğrileri hem nitel hem de nicel analize uygundur. Piklerin hangi sıcaklıkta gözlemlendiği ve şekli, örnek bileşiminin tayininde kullanılabilir. Pik alanı ise tepkime ısısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır. Orantı katsayısı, fırının ilk sıcaklığı, ısıtma hızı ve örneğin tanecik boyutu gibi deneysel parametrelerden etkilenir. Ayrıca eğrinin şekli tepkime kinetiğinin değerlendirilmesine de yardımcı olur.



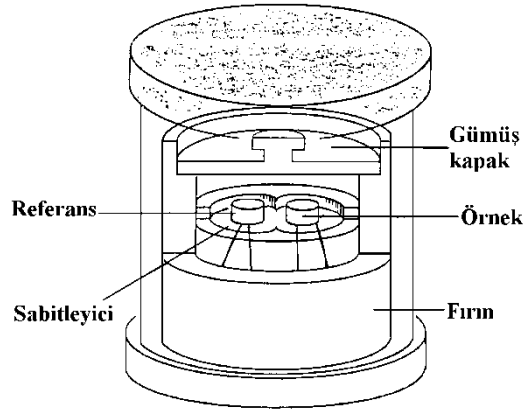
Şekil 2.38. DTA cihazının şematik gösterimi

Örnek ve referans maddeleri aynı fırın içinde ayrı kaplara konur. Kaplar çoğunlukla platinden yapılmıştır ve birbirine mümkün olduğu kadar yakın

yerleştirilir. Sıcaklık değişimi örnek kaplarına yakın yerleştirilmiş termoçiftler ile izlenir [79].

2.6.2.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri yönteminde, örnek ile referans maddesinde aynı sıcaklık programı uygulanırken örnekte veya referansta bir değişiklik olması durumunda örneğe veya referansa dışarıdan sıcaklık eklenerek her iki maddenin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. DSC eğrileri bu eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilmesi ile elde edilir. Bu eğride oluşan piklerin altında kalan alan, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısı ile doğru orantılıdır. Pik yüksekliği ise tepkime hızı ile doğru orantılıdır. DSC yalnız entalpi değişiminin olduğu olaylara karşı değil, aynı zamanda örnek ile referansın ısı kapasiteleri arasındaki farka karşı da çok duyarlıdır. Örnek maddesi ile referansın ısı kapasitesi arasındaki fark taban çizgisinin yer değişmesi şeklinde görülecektir.



Şekil 2.39. DSC cihazının fırın bölümünün şematik gösterimi

DTA eğrilerini etkileyen faktörler ısıtma hızı, ısı iletkenliği, örnek boyutları ve örnek miktarı gibi faktörlerdir ve bunlar DSC eğrileri üzerinde çok az etki gösterirler. Böylece DSC’de daha hassas ve daha net sonuçlar elde edilir. DSC’de bir madde için camsı geçiş, kristallenme, erime, oksitlenme ve bozunma gibi olayların tamamını görebiliriz. Ayrıca bir maddenin saflığının belirlenmesi gibi özel analizlerde rahatlıkla yapılabilir.

Bu yöntemde örnek ile referans maddesi birbirlerinden yalıtılmış ayrı kaplara yerleştirilir. Isıtıcılar örnek ile referans hücrelerine mümkün olduğu kadar yakın konulmuştur. Termoçift bir sıcaklık farkı gösterdiğinde, soğuk olan tarafa sıcaklık farkı eşitleninceye kadar ısı eklenir. Sıcaklıkları eşit tutabilmek için uygulanan ısıtma hızı örnek sıcaklığının fonksiyonu olarak kaydedilir. Diferansiyel termogramın y eksenini milivat/s ya da milikalori/s birimleri ile verilir.

DSC'nin kullanım alanları:

a) Erime noktası ve erime enerjisinin ölçümü: Sadece erime noktalarının ölçümünde DTA yeterli olmakla birlikte, bunu sadece kalori bazında yapabilmekte ve buda yeterli olmamaktadır. DSC ise ölçümlerin ham kalori hem de sıcaklık bazında olmasına olanak verir.

b) Kristalizasyon ölçümleri: Bazı polimerler kısmi olarak kristalize olurlar ve bu kristalizasyon ısısal analiz ile kolayca belirlenebilir. Ayrıca yağlarında kristalizasyonları bu yöntemle kolayca belirlenebilir.

c) Isı kapasitesi ölçümü: DSC ile erime ve reaksiyon ısılarının tayini yapılabildiği gibi, numunelerin ısı kapasitelerinin ölçümünde yapılabilmektedir. DSC'deki taban çizgisinin durumu numunenin ısı kapasitesi ile orantılı olduğu için, maddenin ısı kapasitesi bilinen standart madde ile zemin çizgileri karşılaştırılarak bulunabilir.

d) Polimerizasyon ölçümü: DSC, polimerizasyonun reaksiyon sıcaklığı bölümünü, reaksiyon ısını ve reaksiyon hızını ölçmede kullanılır. Ayrıca reaksiyonun bir ya da birkaç adımda meydana geldiğini tespit etmek için de kullanılır [75].

2.7. Amaç

Bu çalışmada amaç polibenzoksazinlerin sentezi, bu polibenzoksazinlerin sol-jel yöntemi ile farklı oranlarda tetraetil ortotitanat içeren hibrit polimerlerinin hazırlanması ve bu polimerlerin yapısal ve ısısal özelliklerinin incelenmesidir. Bu amaçla gerçekleştirilecek olan çalışma dört ana kısımdan oluşmaktadır. Bunlar:

- Bisfenol-A, paraformaldehit ve 1,2-diaminoetan, 1,4-diaminobütan, 1,6-diaminohekzan, 1,8-diaminooktan, 1,10-diaminodekan ve 1,12-

diaminododekan kullanılarak kondenzasyon tepkimesi sonucu altı farklı polibenzoksazin sentezi

- Bu polimerlerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenerek halka açılma tepkimesi sonucu çapraz bağlı polimerlerin elde edilmesi
- Bu polimerlerden 1,12-diaminododekan kullanılarak hazırlanan polimerin sol-jel yöntemi ile farklı oranlarda tetraetil ortotitanat içeren hibrit polimerlerinin hazırlanması
- Elde edilen tüm polimerlerin yapısal ve ısıl özelliklerinin incelenmesidir.

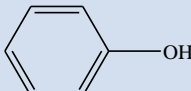
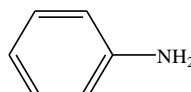
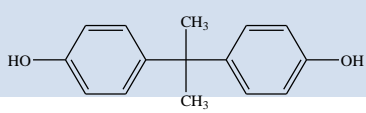
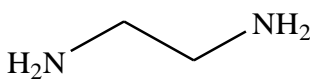
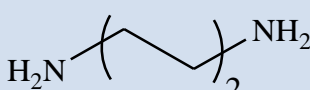
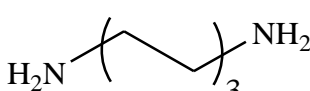
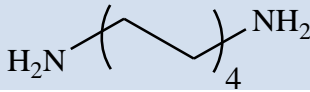
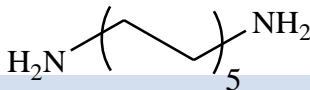
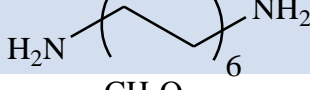
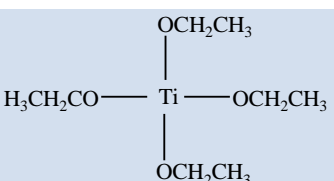
Çalışmada elde edilen polimerlerin yapısal özelliklerinin incelenmesinde Fourier Transform İnfrared Spektrofotometre, ısıl özelliklerin incelenmesinde ise Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre kullanıldı.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereç ve Kimyasal Maddeler

3.1.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

Adı	Formülü	Kullanım Amacı
Fenol % 99, MA: 94.114 g/mol E.N.: 40-42°C		Tepken
Anilin % 99.5, MA: 93.13 g/mol d: 1.02 g/ml K.N.: 184°C		Tepken
Bisfenol-A % 99, MA: 228.29 g/mol E.N.: 158-159°C		Tepken
1,2-diaminoetan %99.5, MA:60.10 g/mol d:0.897 g/mlK.N.: 118°C		Tepken
1,4-diaminobütan % 99, MA: 88.15 g/mol d:0.877g/molE.N.:25-28°C		Tepken
1,6-diaminoheksan % 98, MA: 116.20 g/mol d: 0.89 g/mlE.N.: 42-45°C		Tepken
1,8-diaminooktan % 98, MA: 144.26 g/mol E.N.: 50-52°C		Tepken
1,10-diaminodekan % 97, MA: 172.31 g/mol E.N.: 59-61°C		Tepken
1,12-diaminododekan % 98, MA: 200.36 g/mol E.N.: 67-69°C		Tepken
Paraformaldehit % 95, MA: 30.03 g/mol E.N.: 120-170°C	CH ₂ O	Tepken
Tetraetilortotitanat(TEOT) % 95, MA: 228.11 g/mol d: 1.08 g/ ml K.N.:150-152°C		Tepken

3.1.2. Deneysel çalışmada kullanılan araç-gereçler

Sentezlenen monomer ve polimerlerin yapısal karakterizasyonu için Perkin Elmer 283 model FTIR ve Bruker 300 NMR spektroskopisi cihazları kullanıldı. Hibrit polimerlerin karakterizasyonu için Perkin Elmer 283 model FTIR ve yüzey özellikleri için Leo EV40 SEM cihazı kullanıldı. Yapılan çalışmada sentezlenen polimerlerin ısısal analizleri Shimadzu 60 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Shimadzu 50 Termogravimetrik Analizör ile gerçekleştirildi.

Bu analizler sırasında FTIR ölçümleri $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ve ATR yüzey tarama sistemi ile gerçekleştirildi. Bazı malzemeler için ise KBr peletleri hazırlanarak analiz gerçekleştirildi.

Isısal analizler $10\text{ }^{\circ}\text{C/dak.}$ ısıtma hızında TGA ile belirlendi. Polimerlerin DSC ısısal analizleri, diğer ölçümlerden farklı olarak $5\text{ }^{\circ}\text{C/dak.}$ ısıtma hızında gerçekleştirildi. DSC kalibrasyonu indiyum ve çinko standartları ile yapıldı. DSC analizlerinde referans olarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kullanıldı. Örnek miktarı ise TGA'da 10 mg, DSC analizlerinde 5 mg olacak şekilde tartım yapıldı. İşleme Nüve MF 100 kül fırınında gerçekleştirildi.

3.2. Polimerler İçin Diğer İşlemler

3.2.1. Film hazırlama

Sentezlenen ürünleri saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra film haline getirmek için öncelikle çözücünün bir kısmı vakum altında uçurularak kıvamlı bir sıvı elde edildi. Sonra bu sıvı cam levhalara yayılarak döküldü ve oda sıcaklığında çözücünün kendi kendine buharlaşması için bırakıldı. Kuruyan filmler sıcak su ile yumuşatılarak cam levhalardan çıkarıldı. Sonuç olarak esnek yapıda, sarı renkli ve şeffaf filmler elde edildi.

3.2.2. İşleme

Başlangıçta kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerden çapraz bağlı polimerler elde etmek için ürünlerin kül fırınında işlenmesi

gerekmektedir. Elde edilen malzemeler kürlenmeden önce, krozeler deterjanlı su ile yıkandı, asitten geçirildi, saf su ile yıkandı ve kurutuldu. Sonra krozeler kül fırınında 100 °C’de 1 saat, 300 °C’de 1 saat, 500 °C’de 1 saat ve 900 °C’de 1 saat bekletildi. Bu krozeler nem kapmaması için desikatörde saklandı. İşleme, sıcaklık aşamalı olarak 50 °C’den 100 °C’ye çıkarıldıktan sonra 120 °C’de 1 saat ve 240 °C’de 1 saat olarak gerçekleştirildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Çalışma kapsam olarak polibenzoksazinlerin sentezi ve bu polimerlerin sol-jel yöntemi ile TEOT içeren hibrit polimerlerinin sentezini içermektedir. Çalışmada öncelikle bir ön deneme olarak fenol, anilin ve paraformaldehit kullanılarak klasik bir monofonksiyonel benzoksazin monomeri sentezlendi. Sonra difonksiyonel hidroksi grubu içeren bisfenol-A, paraformaldehit ve 1,2-diaminoetandan başlayarak 1,12-diaminododekana kadar farklı zincir uzunluklarına sahip altı alifatik diaminolu bileşik kullanılarak altı farklı lineer yapı polimerler sentezlendi. Daha sonra bu polimerler 120 °C ve 240 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta işlenerek çapraz bağlı polimerler elde edildi.

Son olarak bu polimerlerin sol-jel yöntemi ile farklı oranlarda TEOT içeren hibrit polimerleri sentezlendi.

Tablo 4.1. Deneysel çalışmada kullanılan monomerler, polimerler ve kısa kodları

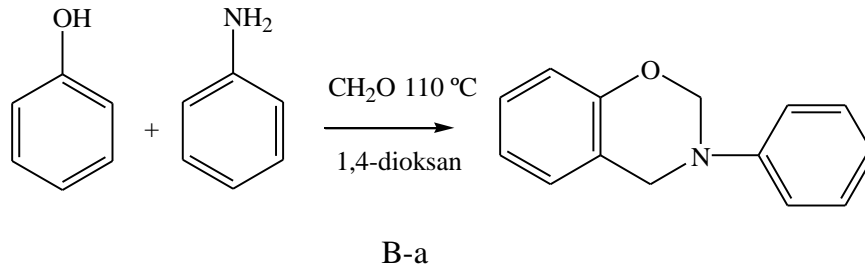
Monomer	Kodu	Monomer	Kodu	Benzoksazin	Polibenzoksazin
Fenol	f	Anilin	a	B-a	
Bisfenol-A	bfa	Etilendiamin (1,2-diaminoetan)	eda		P-eda
Bisfenol-A	bfa	Bütilendiamin (1,4-diaminobütan)	bda		P-bda
Bisfenol-A	bfa	Hekzametildiamin (1,6-diaminoheksan)	hda		P-hda
Bisfenol-A	bfa	Oktametildiamin (1,8-diaminooktan)	oda		P-oda
Bisfenol-A	bfa	Dekametildiamin (1,10-diaminodekan)	dda		P-dda
Bisfenol-A	bfa	Dodekametilendiamin (1,12diaminododekan)	doda		P-doda
Bisfenol-A	bfa	Dodekametilendiamin % 1 TEOT, HCl	doda		P-doda-Ti-1
Bisfenol-A	bfa	Dodekametilendiamin %3 TEOT, HCl	doda		P-doda-Ti-3
Bisfenol-A	bfa	Dodekametilendiamin % 5 TEOT, HCl	doda		P-doda-Ti-5
Bisfenol-A	bfa	Dodekametilendiamin % 10 TEOT, HCl	doda		P-doda-Ti-10

4.1. Monofonksiyonel Benzoksazin Sentezi

Monofonksiyonel benzoksazin sentezi 1,4-dioksan içerisinde fenol, anilin ve paraformaldehit kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezlenen monomer FTIR, NMR ve element analizi ile karakterize edildi.

4.1.1. Fenol-anilin kullanılarak B-a monomerinin elde edilmesi

50 ml 1,4-dioksan içerisine 0.2 mol (18.1 ml) anilin eklenerek manyetik karıştırıcı ile balonda karıştırıldı ve buz banyosunda soğutuldu. Üzerine yavaşça 0.4 mol (12 g) paraformaldehit eklendi. 2 saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra üzerine 0.2 mol (18.8 g) fenol eklendi. Karışım yağ banyosuna alınarak 110 °C'de 3 saat reflaks edildi. Tepkime süresi tamamlandıktan sonra 1,4-dioksan vakum altında uçurulduktan sonra turuncu-sarı renkli yağlı ürün elde edildi. Bu ürün 25 ml dietileterde çözüldü. 25 ml 1N NaOH çözeltisi ile 3 kez, saf su ile 1 kez yıkandı ve susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Ürün süzülerek Na₂SO₄'tan ayrıldı, buzdolabında kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller sıvısından süzülerek ayrıldı ve süzüntü tekrar kristallenmeye bırakıldı. Beyaz renkli ürün (B-a) süzülerek kurutuldu.



Şekil 4.1. Fenol-anilin kullanılarak sentezlenen benzoksazin (B-a)'in oluşum reaksiyonu

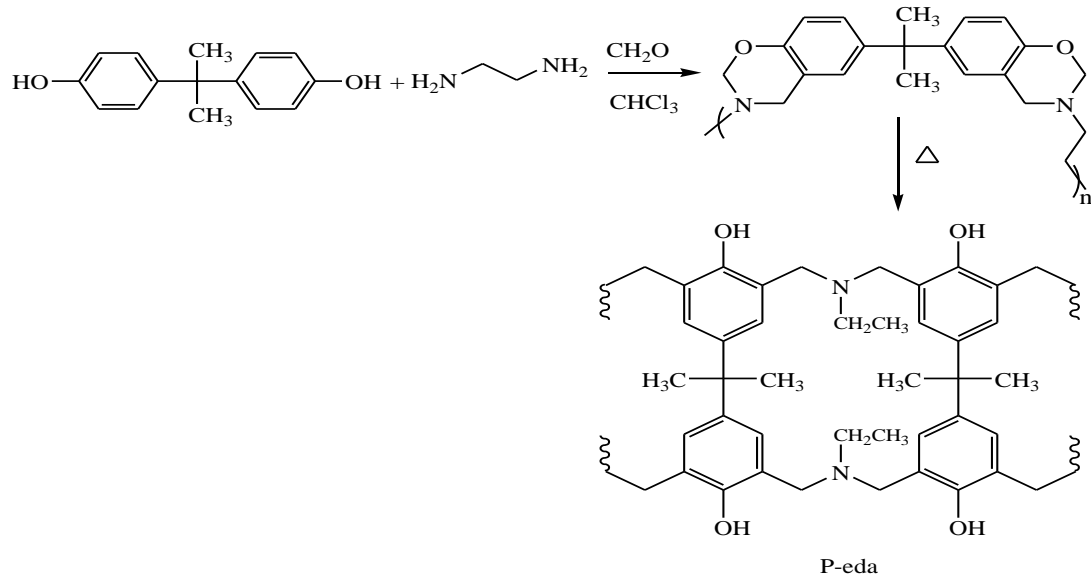
4.2. Polibenzoksazinlerin Sentezi

Lineer yapılı polibenzoksazinlerin sentezinde diol olarak bisfenol-A aynı tutulup, diamin olarak 1,2-diaminoetan, 1,4-diaminobütan, 1,6-diaminoheksan, 1,8-diaminooktan, 1,10-diaminodekan ve 1,12-diaminododekan olmak üzere 6 farklı

zincir uzunluğuna sahip diamin ve paraformaldehit kullanıldı. Sonuç ürün olarak elde edilen kıvamlı ve sarı renkli sıvı cam levhalara dökülerek film şeklinde polimerler hazırlandı. Daha sonra bu polimerler 120 °C ve 240 °C’de işlenerek çapraz bağlı polimerler elde edildi. Elde edilen polimerler FTIR, TGA ve DSC analizleri ile karakterize edildi.

4.2.1. Bisfenol-A-1,2-diaminoetan kullanılarak P-eda polimerinin elde edilmesi

20 ml kloroform içerisine 0.008 mol (0.53 ml) 1,2-diaminoetan eklendi ve manyetik karıştırıcı ile erlende karıştırıldı. Üzerine yavaş yavaş 0.008 mol (1.83 g) bisfenol-A eklendi ve karıştırıldı. 5 ml kloroform daha eklendi. Üzerine yavaşça 0.0344 mol (1.03 g) paraformaldehit eklendi. 5 ml kloroform daha eklenerek oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Beyaz renkli ürün süzüldü. Süzüntü 40 ml 1N NaHCO₃ çözeltisi ile 1 kez yıkandı. Susuz Na₂SO₄ ile bir gece kurutuldu, tekrar süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kıvamlı bir sıvı elde edilene kadar vakum altında uçuruldu. Bu kıvamlı sıvı cam levhalara döküldü, kurutuldu ve açık sarı renkli film şeklinde polimerler elde edildi. Daha sonra bu polimerler 120 °C ve 240 °C’de işlenerek çapraz bağlı polimerler (P-eda) elde edildi.



Şekil 4.2. Bisfenol-A-1,2-diaminoetan kullanılarak sentezlenen polibenzoksazin (P-eda)’in oluşum reaksiyonu

4.2.2. Bisfenol-A-1,4-diaminobütan kullanılarak P-bda polimerinin elde edilmesi

20 ml kloroform içerisinde 0.008 mol (0.8 ml) 1,4-diaminobütan eklendi ve manyetik karıştırıcı ile erlende karıştırıldı. Üzerine yavaş yavaş 0.008 mol (1.83 g) bisfenol-A eklendi ve karıştırıldı. 5 ml kloroform daha eklendi. Üzerine yavaşça 0.0344 mol (1.03 g) paraformaldehit eklendi. 5 ml kloroform daha eklenerek oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Beyaz renkli ürün süzüldü. Süzüntü 40 ml 1N NaHCO₃ çözeltisi ile 1 kez yıkandı. Susuz Na₂SO₄ ile bir gece kurutuldu, tekrar süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kıvamlı bir sıvı elde edilene kadar vakum altında uçuruldu. Bu kıvamlı sıvı cam levhalara döküldü, kurutuldu ve açık sarı renkli film şeklinde polimerler elde edildi. Daha sonra bu polimerler 120 °C ve 240 °C'de işlenerek çapraz bağlı polimerler (P-bda) elde edildi.

4.2.3. Bisfenol-A-1,6-diaminohekzan kullanılarak P-hda polimerinin elde edilmesi

25 ml kloroform içerisinde 0.008 mol (0.93 g) 1,6-diaminohekzan eklendi ve manyetik karıştırıcı ile erlende karıştırıldı. Üzerine yavaş yavaş 0.008 mol (1.83 g) bisfenol-A eklendi ve karıştırıldı. 5 ml kloroform daha eklendi. Üzerine yavaşça 0.0344 mol (1.03 g) paraformaldehit eklendi. 5 ml kloroform daha eklenerek oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Beyaz renkli ürün süzüldü. Süzüntü 40 ml 1N NaHCO₃ çözeltisi ile 1 kez yıkandı. Susuz Na₂SO₄ ile bir gece kurutuldu, tekrar süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kıvamlı bir sıvı elde edilene kadar vakum altında uçuruldu. Bu kıvamlı sıvı cam levhalara döküldü, kurutuldu ve sarı renkli film şeklinde polimerler elde edildi. Daha sonra bu polimerler 120 °C ve 240 °C'de işlenerek çapraz bağlı polimerler (P-hda) elde edildi.

4.2.4. Bisfenol-A-1,8-diaminooktan kullanılarak P-oda polimerinin elde edilmesi

25 ml kloroform içerisinde 0.008 mol (1.15 g) 1,8-diaminooktan eklendi ve manyetik karıştırıcı ile erlende karıştırıldı. Üzerine yavaş yavaş 0.008 mol (1.83 g) bisfenol-A eklendi ve karıştırıldı. 5 ml kloroform daha eklendi. Üzerine yavaşça 0.0344 mol (1.03 g) paraformaldehit eklendi. 5 ml kloroform daha eklenerek oda

sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Beyaz renkli ürün süzüldü. Süzüntü 40 ml 1N NaHCO₃ çözeltisi ile 1 kez yıkandı. Susuz Na₂SO₄ ile bir gece kurutuldu, tekrar süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kıvamlı bir sıvı elde edilene kadar vakum altında uçuruldu. Bu kıvamlı sıvı cam levhalara döküldü, kurutuldu ve sarı renkli film şeklinde polimerler elde edildi. Daha sonra bu polimerler 120 °C ve 240 °C’de işlenerek çapraz bağlı polimerler (P-oda) elde edildi.

4.2.5. Bisfenol-A-1,10-diaminodekan kullanılarak P-dda polimerinin elde edilmesi

30 ml kloroform içerisine 0.008 mol (1.38 g) 1,10-diaminodekan eklendi ve manyetik karıştırıcı ile erlende karıştırıldı. Üzerine yavaş yavaş 0.008 mol (1.83 g) bisfenol-A eklendi ve karıştırıldı. 5 ml kloroform daha eklendi. Üzerine yavaşça 0.0344 mol (1.03 g) paraformaldehit eklendi. 5 ml kloroform daha eklenerek oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Beyaz renkli ürün süzüldü. Süzüntü 40 ml 1N NaHCO₃ çözeltisi ile 1 kez yıkandı. Susuz Na₂SO₄ ile bir gece kurutuldu, tekrar süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kıvamlı bir sıvı elde edilene kadar vakum altında uçuruldu. Bu kıvamlı sıvı cam levhalara döküldü, kurutuldu ve sarı renkli film şeklinde polimerler elde edildi. Daha sonra bu polimerler 120 °C ve 240 °C’de işlenerek çapraz bağlı polimerler (P-dda) elde edildi.

4.2.6. Bisfenol-A-1,12-diaminododekan kullanılarak P-doda polimerinin elde edilmesi

30 ml kloroform içerisine 0.008 mol (1.6 g) 1,12-diaminododekan eklendi ve manyetik karıştırıcı ile erlende karıştırıldı. Üzerine yavaş yavaş 0.008 mol (1.83 g) bisfenol-A eklendi ve karıştırıldı. 5 ml kloroform daha eklendi. Üzerine yavaşça 0.0344 mol (1.03 g) paraformaldehit eklendi. 5 ml kloroform daha eklenerek oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Beyaz renkli ürün süzüldü. Süzüntü 40 ml 1N NaHCO₃ çözeltisi ile 1 kez yıkandı. Susuz Na₂SO₄ ile bir gece kurutuldu, tekrar süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kıvamlı bir sıvı elde edilene kadar vakum altında uçuruldu. Bu kıvamlı sıvı cam levhalara döküldü, kurutuldu ve sarı renkli film

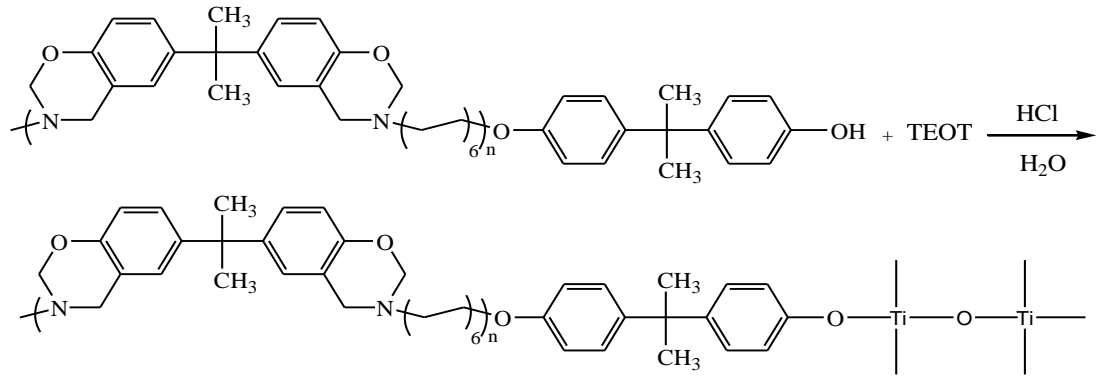
şeklinde polimerler elde edildi. Daha sonra bu polimerler 120 °C ve 240 °C’de işlenerek çapraz bağlı polimerler (P-doda) elde edildi.

4.3. Tetraetoksi ortotitanat İçeren Hibrit Polimerlerin Sentezi

Tetraetoksi ortotitanat içeren hibrit polimerlerin sentezi için elde edilen polimerlerden sonuncusu olan P-doda, TEOT ve HCl kullanıldı. P-doda sentezinden sonra bu polimere hacimce %1, %3, %5 ve %10 oranında TEOT ve eşdeğer miktarda HCl eklenerek P-doda’nın hibrit polimerleri hazırlandı. Daha sonra bu hibrit polimerler 120 °C ve 240 °C’de işlenerek çapraz bağlı polimerler elde edildi. Elde edilen hibrit polimerler FTIR, TGA, DSC ve SEM-EDX ile karakterize edildi.

4.3.1. Bisfenol-A-1,12-diaminododekan kullanılarak sentezlenen P-doda polimerinin TEOT içeren hibrit polimerlerinin elde edilmesi

30 ml kloroform içerisine 0.008 mol 1,12-diaminododekan eklendi ve manyetik karıştırıcı ile erlende karıştırıldı. Üzerine yavaş yavaş 0.01 mol bisfenol-A eklendi ve karıştırıldı. 5 ml kloroform daha eklendi. Üzerine yavaşça 0.0344 mol paraformaldehit eklendi. 5 ml kloroform daha eklenerek oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Beyaz renkli ürün süzüldü. Süzüntü 40 ml 1N NaHCO₃ çözeltisi ile 1 kez yıkandı. Susuz Na₂SO₄ ile bir gece kurutuldu, tekrar süzüldü. Çözücünün bir kısmı uçuruldu ve kıvamlı sarı renkli sıvı elde edildi. Bu kıvamlı sıvı hacimce 4 eşit parça (3 ml)’ya ayrıldı. Her bir parçaya hacimce %1, %3, %5 ve %10 olacak şekilde sırasıyla 30 µl, 90 µl, 150 µl ve 300 µl TEOT ve TEOT miktarı ile eşdeğer miktarda 2N HCl eklendi ve vortekste karıştırıldı. Elde edilen turuncu renkli hibrit polimerler kurutuldu. Daha sonra bu ürünler 120 °C ve 240 °C’de işlenerek çapraz bağlı polimerler elde edildi.



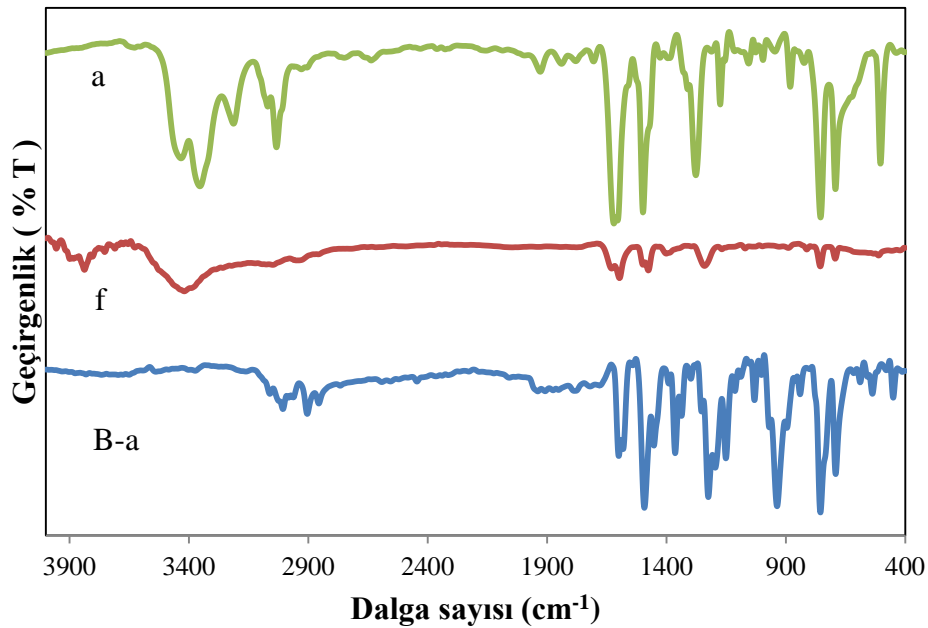
Şekil 4.3. Bisfenol-A-1,12-diaminododekan kullanılarak sentezlenen P-doda polimerinin TEOT içeren hibrit polimerlerinin oluşum reaksiyonu

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. Monofonksiyonel Benzoksazinin Karakterizasyonu

5.1.1. Fenol-anilin kullanılarak elde edilen B-a monomerinin karakterizasyonu

Şekil 5.1’de anilin (a), fenol (f) ve B-a monomeri için FTIR spektrumu gösterilmiştir. Spektrum incelendiğinde oksazin halkasına ait C-O-C bağının asimetric gerilme piki 1220 cm^{-1} , C-N-C bağının asimetric gerilme piki 1145 cm^{-1} , CH_2 sallanma piki 1359 cm^{-1} ’de ve buna ek olarak, benzoksazin yapısı elde edildiğini gösteren trisübstitüye benzen halkasının karakteristik absorpsiyonlarına ait pik 1486 cm^{-1} ve C-H eğilme titreşimlerine ait pik 929 cm^{-1} ’de görülmektedir. Bu pikler benzoksazin oluştuğunu desteklemektedir.

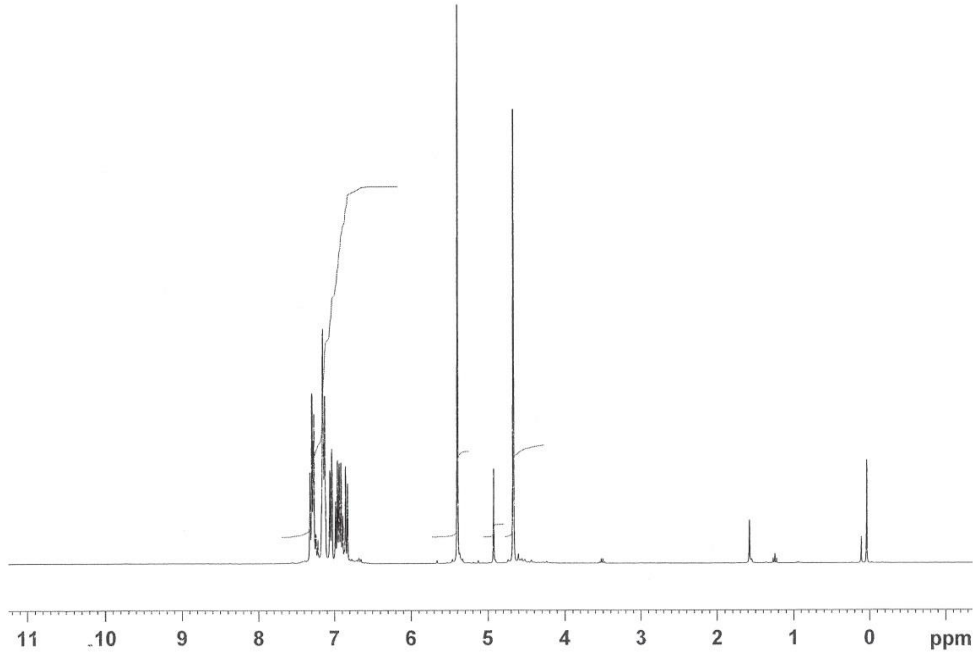


Şekil 5.1. Anilin(a), fenol(f) ve B-a monomeri için FTIR spektrumu

Şekil 5.2’de B-a monomeri için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde oksazin halkasının karakteristik Ar- CH_2 -N- ve N- CH_2 -O- proton rezonansları sırasıyla 4.7 ppm ve 5.4 ppm’de ve ayrıca 6.8-7.3 ppm aralığında görülen multipletin ise aromatik halkanın protonlarına ait olduğu görülmektedir. NMR spektrumları benzoksazin yapısının oluştuğunu desteklemektedir. Elementel

analiz: C₁₄H₁₃NO (211 g/mol), Hesaplanan: C, 78.9; H, 6.2; N, 6.6., Bulunan: C, 79.0; H, 6.2; N, 6.6

Element analizi sonucu hesaplanan ve teorik olarak bulunan C, H ve N yüzdeleri birbirleriyle uyumludur.



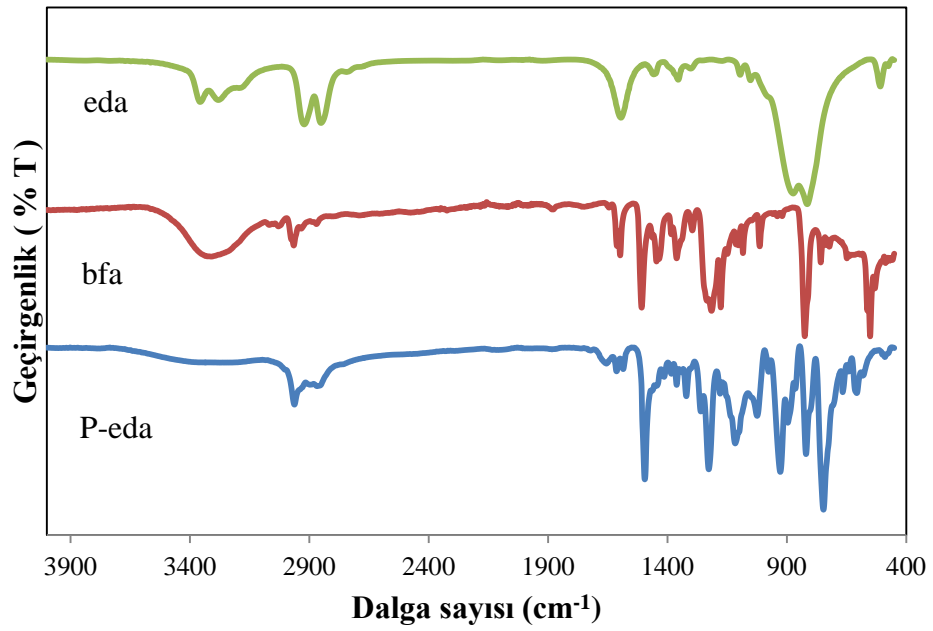
Şekil 5.2. B-a monomeri için ¹H-NMR spektrumu

5.2. Polibenzoksazinlerin Karakterizasyonu

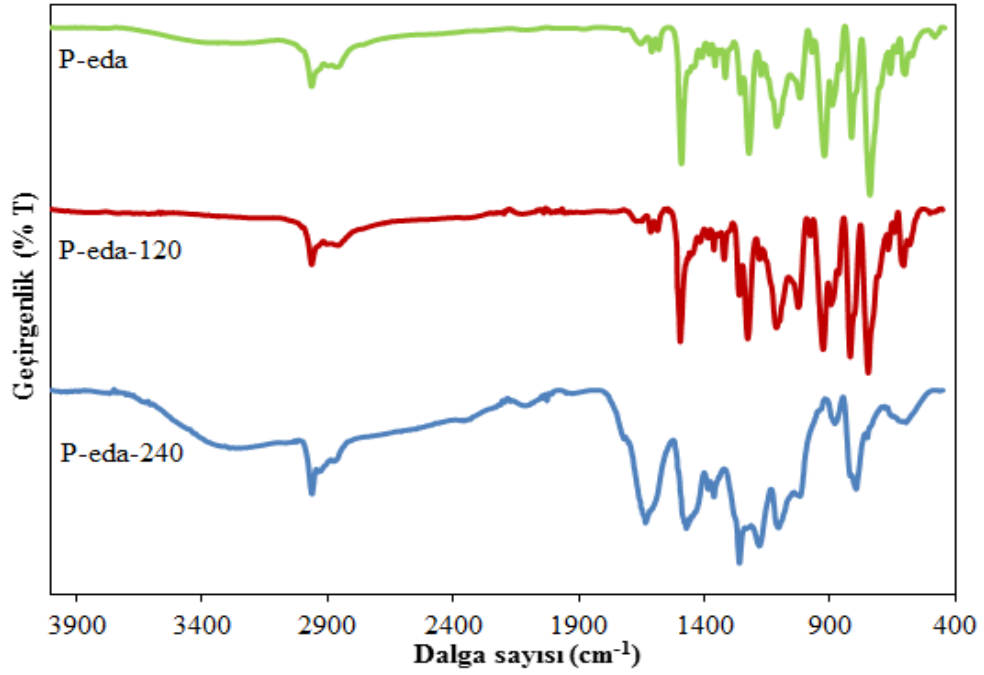
5.2.1. Bisfenol-A-1,2-diaminoetan kullanılarak elde edilen P-eda polimerinin karakterizasyonu ve ısıl özelliklerinin incelenmesi

Şekil 5.3'de 1,2-diaminoetan (eda), bisfenol-A (bfa) ve P-eda polimeri için FTIR spektrumu gösterilmiştir. Spektrum incelendiğinde oksazin halkasına ait C-O-C bağının asimetric gerilme piki 1234 cm⁻¹, C-N-C bağının asimetric gerilme piki 1125 cm⁻¹, CH₂ sallanma piki 1362 cm⁻¹'de ve benzoksazin yapısı elde edildiğini gösteren trisübstitüye benzen halkasının karakteristik absorpsiyonlarına ait pik 1499 cm⁻¹ ve C-H eğilme titreşimlerine ait pik 935 cm⁻¹'de görülmektedir. Bu pikler benzoksazin oluştuğunu desteklemektedir.

Öte yandan, Şekil 5.4’de P-eda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için FTIR spektrumu gösterilmiştir. Bu IR spektrumu incelendiğinde siklik benzoksazinlerden dolayı 1234 cm^{-1} ’de oksazinin C-O-C asimetric gerilme piki, 1125 cm^{-1} ’de C-N-C’ nin asimetric gerilme piki, 1362 cm^{-1} ’de CH_2 sallanma piki, 1499 cm^{-1} ’de trisübstitüye benzen halkasının gerilme piki ve 935 cm^{-1} ’de C-H eğilme titreşimlerine ait karakteristik absorpsiyon piklerinin ısıtma sonucu halka açılmasından dolayı azaldığı görülmektedir. Ayrıca 240 °C’de ısıtılan malzemenin yaklaşık olarak 3300-3600 cm^{-1} arasında geniş bir spektrumda görülen hidroksil pikinin artması da halkanın açıldığını göstermektedir.

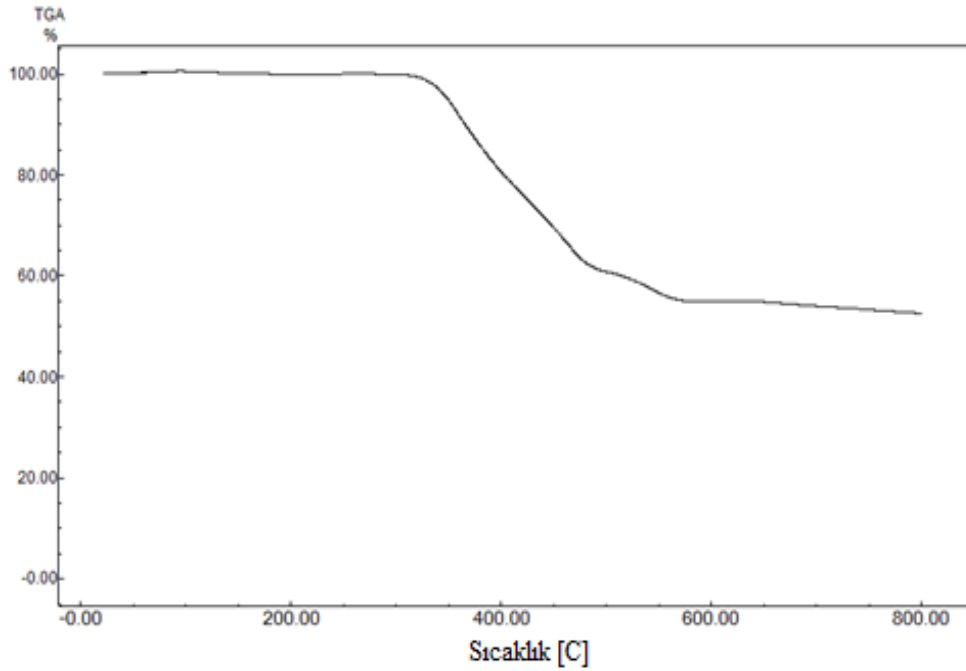


Şekil 5.3. 1,2-diaminoetan (eda), bisfenol-A (bfa) ve P-eda polimeri için FTIR spektrumu



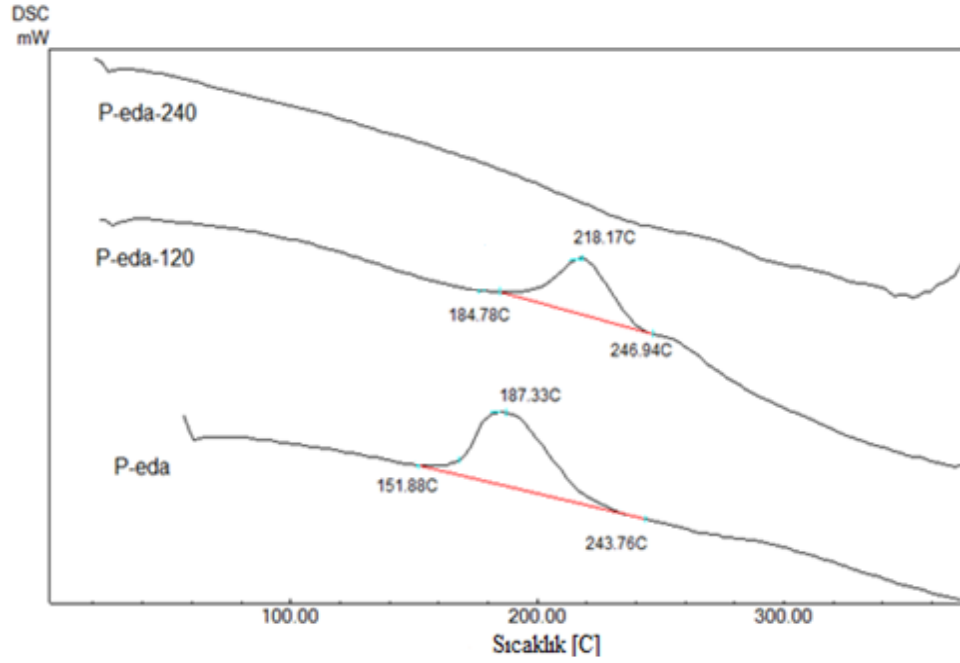
Şekil 5.4. P-eda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için FTIR spektrumu

Şekil 5.5’de P-eda polimeri için TGA termogramı gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde iki aşamalı bir bozunma gerçekleştiği, yaklaşık 310 °C’de bozunmanın başladığı ve yapıda %47’lik bir kütle kaybı olduğu görülmektedir.



Şekil 5.5. P-eda polimeri için TGA termogramı

Şekil 5.6'da P-eda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için DSC termogramı gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde oda sıcaklığındaki P-bda'nın başlangıç ekzotermi olan 151.88 °C'de halka açılması başlamıştır. 120 °C'ye işlenen P-bda'nın halka açılmasının devam ettiği ve ekzoterm pikinin küçüldüğü görülmektedir. 240 °C'ye işlenen P-eda'nın ekzoterm pikinin kaybolması halka açılmasının tamamlandığını göstermektedir.



Şekil 5.6. P-eda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için DSC termogramı

P-eda polimerinin film görüntüsü Şekil 5.7'de gösterilmiştir. P-eda filmi diğer sentezlenen polimer filmler ile kıyaslandığında en sert ve esnekliği en az olan filmi.

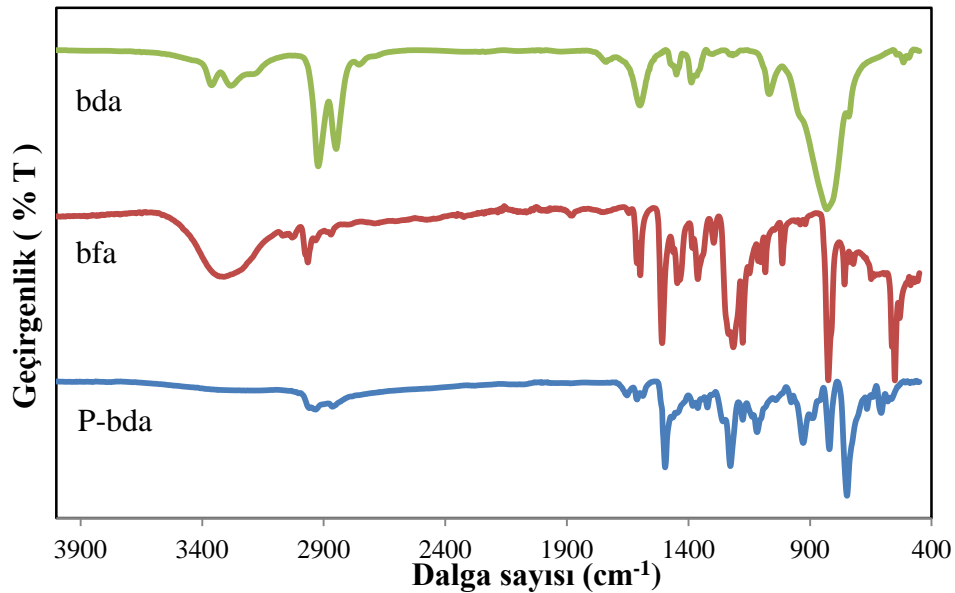


Şekil 5.7. P-eda görüntüsü

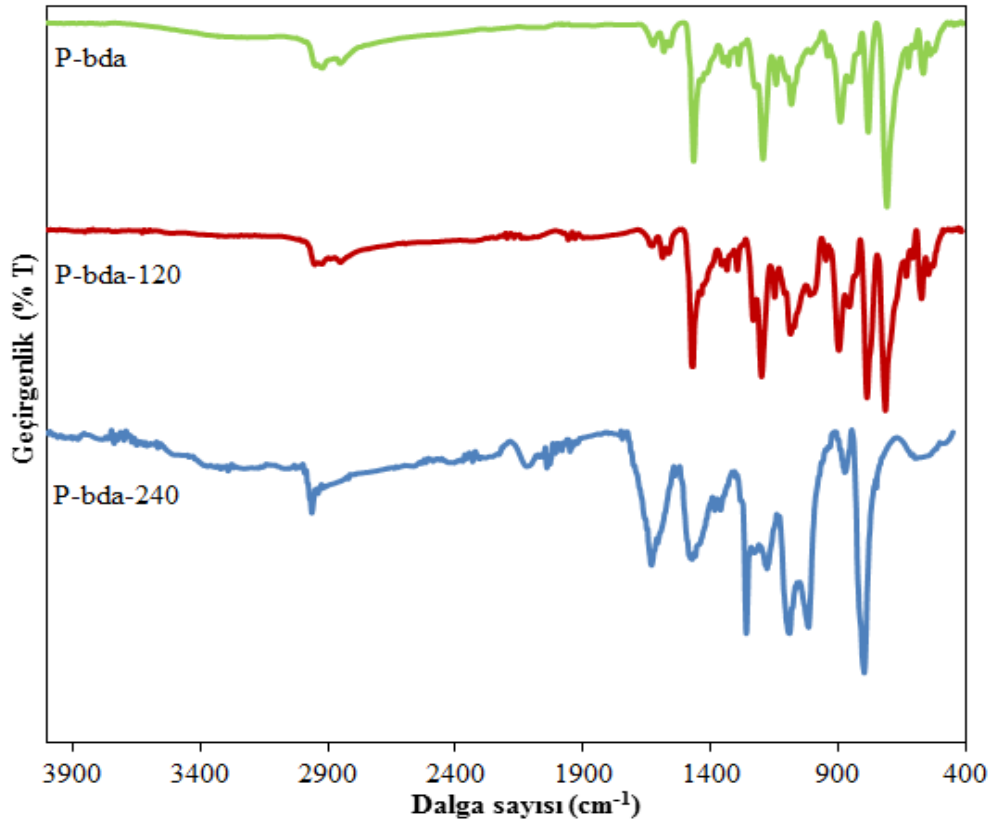
5.2.2. Bisfenol-A-1,4-diaminobütan kullanılarak elde edilen P-bda polimerinin karakterizasyonu ve ısıl özelliklerinin incelenmesi

Şekil 5.8’de 1,4-diaminobütan (bda), bisfenol-A (bfa) ve P-bda polimeri için FTIR spektrumu gösterilmiştir. Spektrum incelendiğinde oksazin halkasına ait C-O-C bağının asimetrik gerilme piki 1234 cm^{-1} , C-N-C bağının asimetrik gerilme piki 1125 cm^{-1} , CH_2 sallanma piki 1363 cm^{-1} ’de ve benzoksazin yapısı elde edildiğini gösteren trisübstitüye benzen halkasının karakteristik absorpsiyonlarına ait pik 1499 cm^{-1} ve C-H eğilme titreşimlerine ait pik 937 cm^{-1} ’de görülmektedir. Bu pikler benzoksazin oluştuğunu desteklemektedir.

Öte yandan, Şekil 5.9’da P-bda polimeri ve bu polimerin $120\text{ }^\circ\text{C}$ ve $240\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta işlenmiş hali için FTIR spektrumu gösterilmiştir. Bu IR spektrumu incelendiğinde siklik benzoksazinlerden dolayı 1234 cm^{-1} ’de oksazinin C-O-C asimetrik gerilme piki, 1125 cm^{-1} ’de C-N-C’ nin asimetrik gerilme piki, 1363 cm^{-1} ’de CH_2 sallanma piki, 1499 cm^{-1} ’de trisübstitüye benzen halkasının gerilme piki ve 937 cm^{-1} ’de C-H eğilme titreşimlerine ait karakteristik absorpsiyon piklerinin ısıtma sonucu halka açılmasından dolayı azaldığı görülmektedir. Ayrıca $240\text{ }^\circ\text{C}$ ’de ısıtılan malzemenin yaklaşık olarak $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ arasında geniş bir spektrumda görülen hidroksil pikinin artması da halkanın açıldığını göstermektedir.

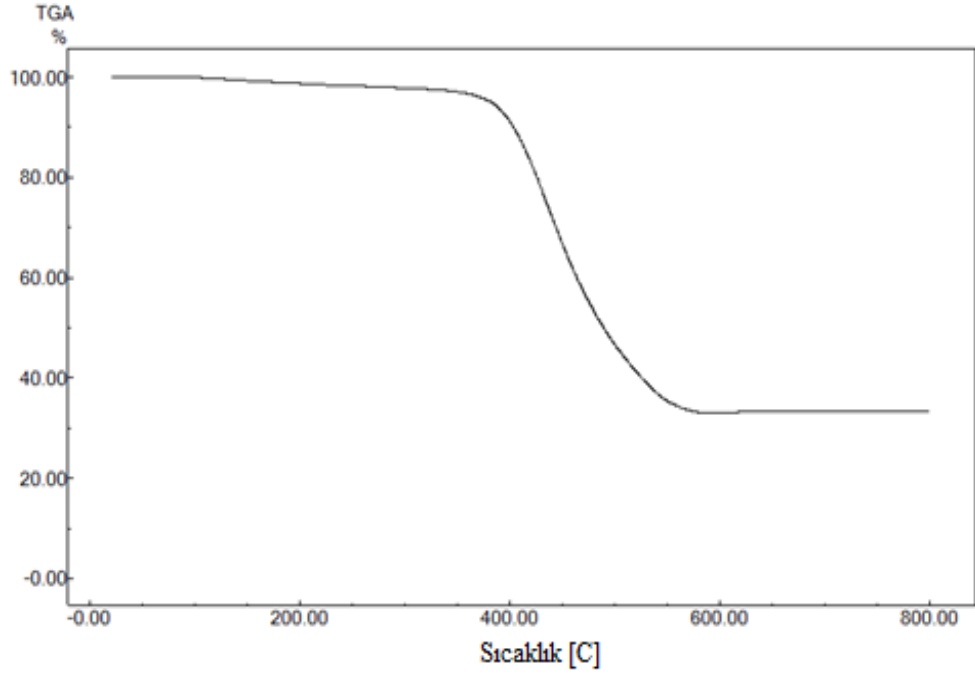


Şekil 5.8. 1,4-diaminobütan (bda), bisfenol-A (bfa) ve P-bda polimeri ve için FTIR spektrumu



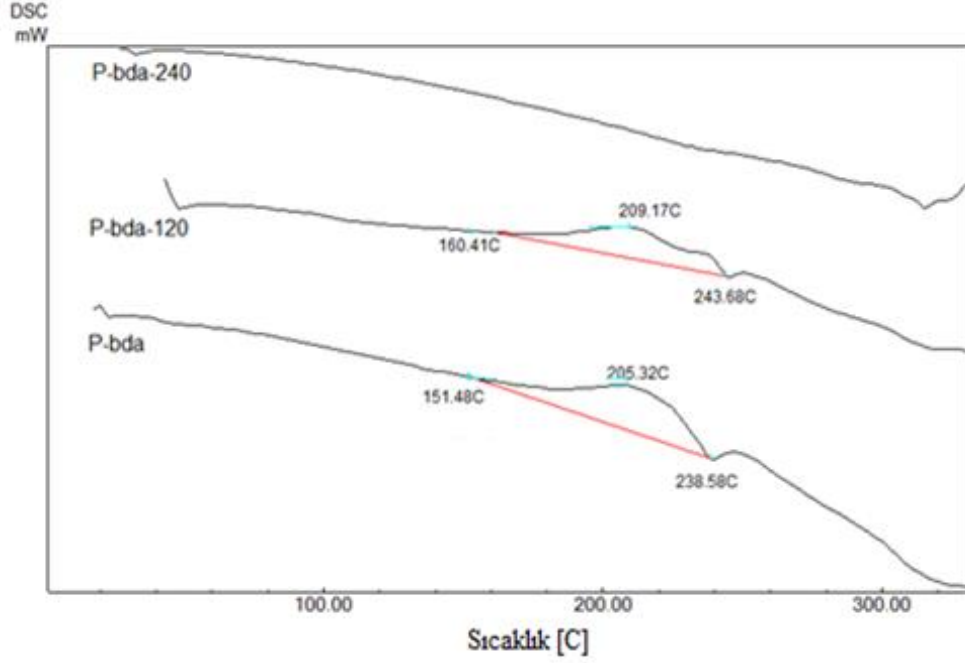
Şekil 5.9. P-bda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için FTIR spektrumu

Şekil 5.10'da P-bda polimeri için TGA termogramı gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde tek aşamalı bir bozunma gerçekleşmiştir. Yaklaşık 365 °C'de bozunmanın başladığı ve yapıda %68'lik bir kütle kaybı olduğu görülmektedir.



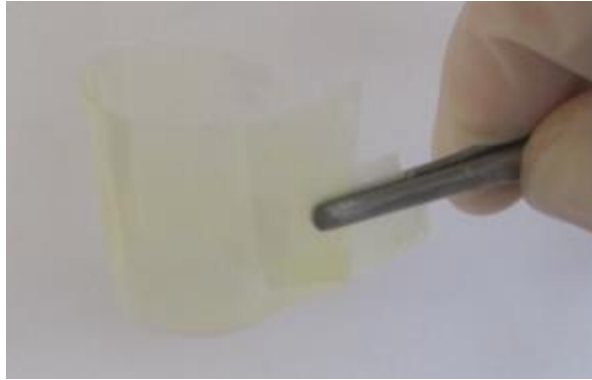
Şekil 5.10. P-bda polimeri için TGA termogramı

Şekil 5.11’de P-bda polimeri için DSC termogramı gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde oda sıcaklığındaki P-bda’nın başlangıç ekzotermi olan 151.48 °C’de halka açılması başlamıştır. 120 °C’ye işlenen P-bda’nın halka açılmasının devam ettiği ve ekzoterm pikinin küçüldüğü görülmektedir. 240 °C’ye işlenen P-bda’nın ekzoterm pikinin kaybolması halka açılmasının tamamlandığını göstermektedir.



Şekil 5.11. P-bda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için DSC termogramı

P-bda polimerinin film görüntüsü Şekil 5.12’de gösterilmiştir.



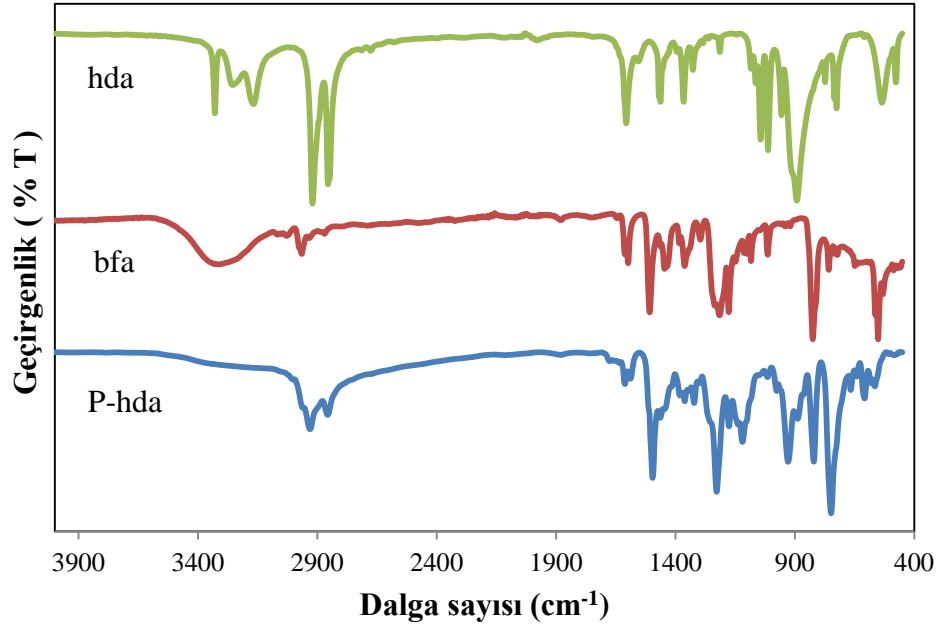
Şekil 5.12. P-bda görüntüsü

5.2.3. Bisfenol-A-1,6-diaminohekzan kullanılarak elde edilen P-hda polimerinin karakterizasyonu ve ısıl özelliklerinin incelenmesi

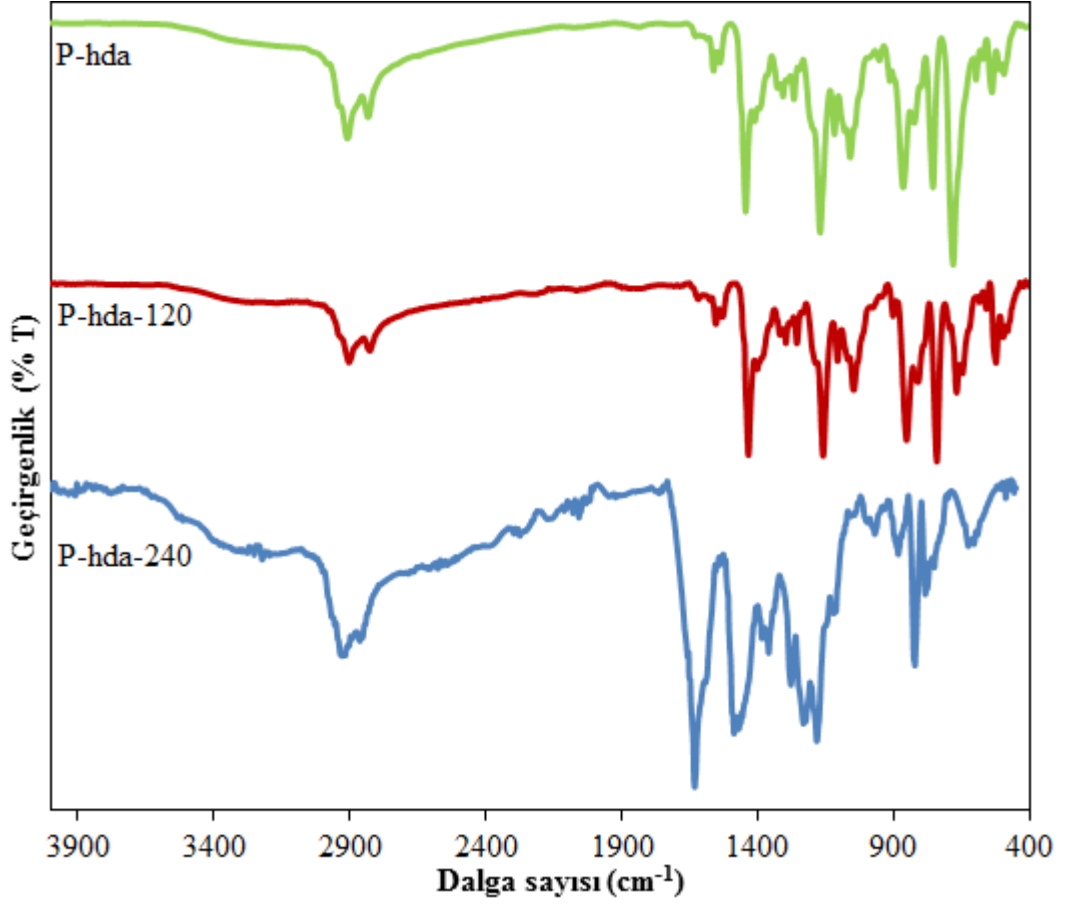
Şekil 5.13’de 1,6-diaminohekzan (bda), bisfenol-A (bfa) ve P-hda polimeri için FTIR spektrumu gösterilmiştir. Spektrum incelendiğinde oksazin halkasına ait

C-O-C bağının asimetrik gerilme piki 1233 cm^{-1} , C-N-C bağının asimetrik gerilme piki 1128 cm^{-1} , CH_2 sallanma piki 1363 cm^{-1} 'de ve buna ek olarak, benzoksazin yapısı elde edildiğini gösteren trisübstitüye benzen halkasının karakteristik absorpsiyonlarına ait pik 1500 cm^{-1} ve C-H eğilme titreşimlerine ait pik 937 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu pikler benzoksazin oluştuğunu desteklemektedir.

Öte yandan, Şekil 5.14'de P-hda polimeri ve bu polimerin $120\text{ }^\circ\text{C}$ ve $240\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta işlenmiş hali için FTIR spektrumu gösterilmiştir. Bu IR spektrumu incelendiğinde siklik benzoksazinlerden dolayı 1233 cm^{-1} 'de oksazinin C-O-C asimetrik gerilme piki, 1128 cm^{-1} 'de C-N-C'nin asimetrik gerilme piki, 1363 cm^{-1} 'de CH_2 sallanma piki, 1500 cm^{-1} 'de trisübstitüye benzen halkasının gerilme piki ve 937 cm^{-1} 'de C-H eğilme titreşimlerine ait karakteristik absorpsiyon piklerinin ısıtma sonucu halka açılmasından dolayı azaldığı görülmektedir. Ayrıca $240\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtılan malzemenin yaklaşık olarak $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ arasında geniş bir spektrumda görülen hidroksil pikinin artması da halkanın açıldığını göstermektedir.

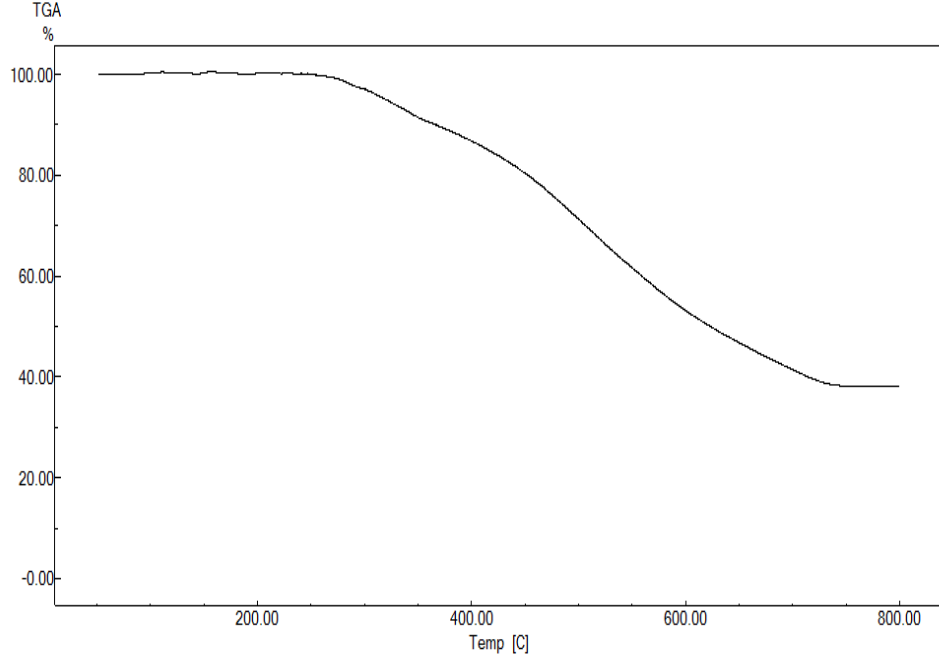


Şekil 5.13. 1,6-diaminohekzan (hda), bisfenol-A (bfa) ve P-hda polimeri ve için FTIR spektrumu



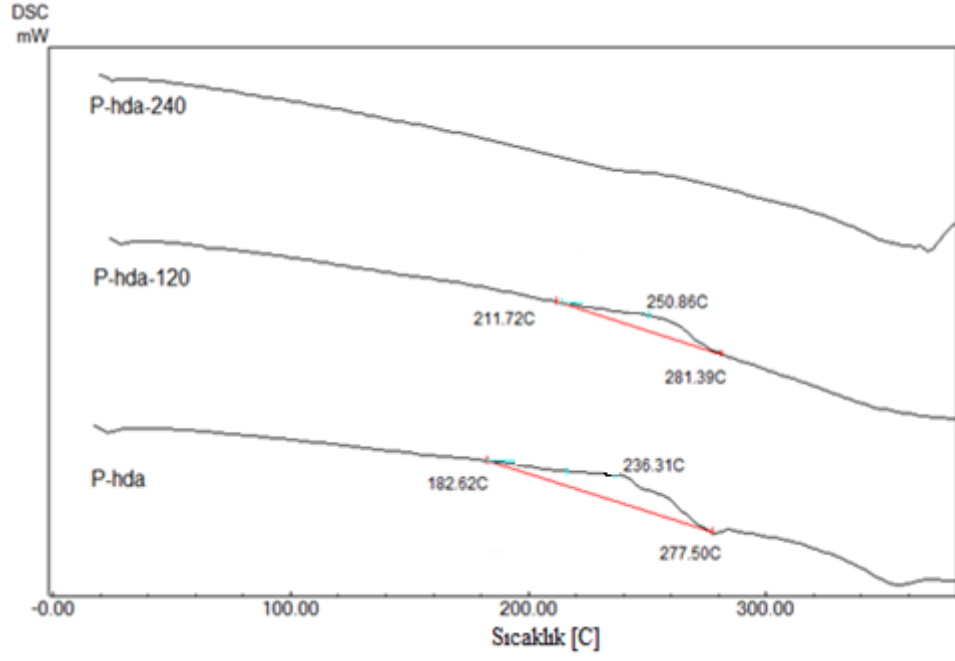
Şekil 5.14. P-hda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için FTIR spektrumu

Şekil 5.15’de P-hda polimeri için TGA termogramı gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde 250 °C’de bozunmanın başladığı ve yapıda yaklaşık %60’lık bir kütle kaybı olduğu görülmektedir.



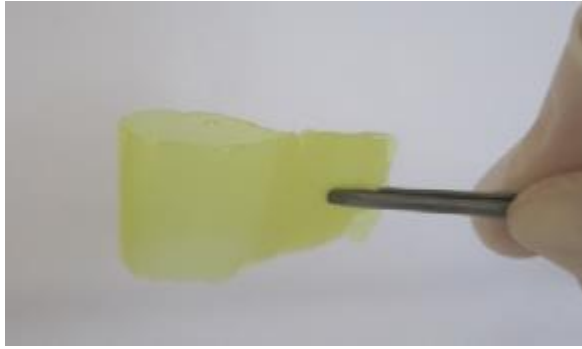
Şekil 5.15. P-hda polimeri için TGA termogramı

Şekil 5.16'da P-hda polimeri için DSC termogramı gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde oda sıcaklığındaki P-hda'nın başlangıç ekzotermi olan 182.62 °C'de halka açılması başlamıştır. 120 °C'ye işlenen P-hda'nın halka açılmasının devam ettiği ve ekzoterm pikinin küçüldüğü görülmektedir. 240 °C'ye işlenen P-hda'nın ekzoterm pikinin kaybolması halka açılmasının tamamlandığını göstermektedir.



Şekil 5.16. P-hda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için DSC termogramı

P-hda polimerinin film görüntüsü Şekil 5.17’de gösterilmiştir.



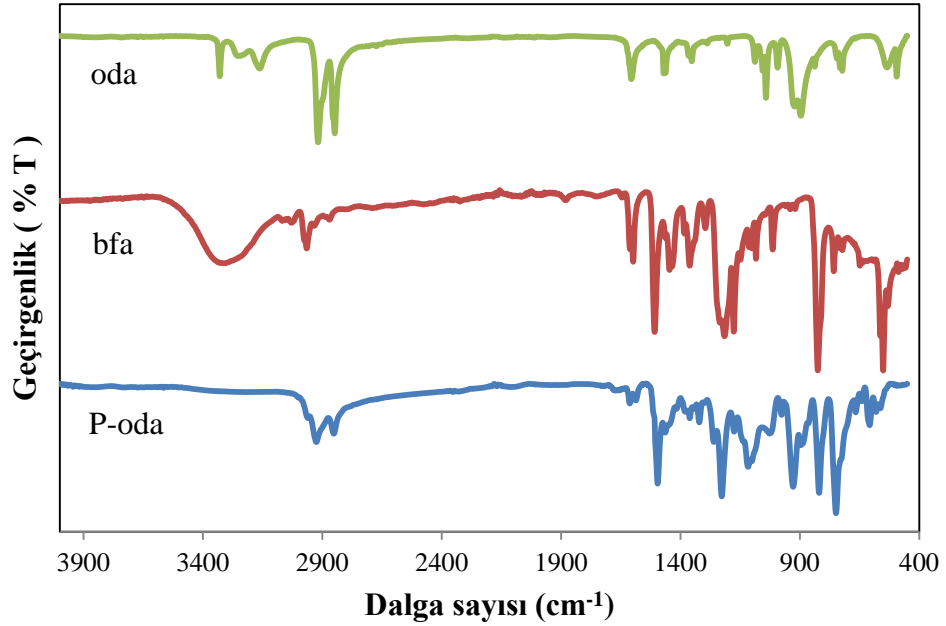
Şekil 5.17. P-hda görüntüsü

5.2.4. Bisfenol-A-1,8-diaminooktan kullanılarak elde edilen P-oda polimerinin karakterizasyonu ve ısıl özelliklerinin incelenmesi

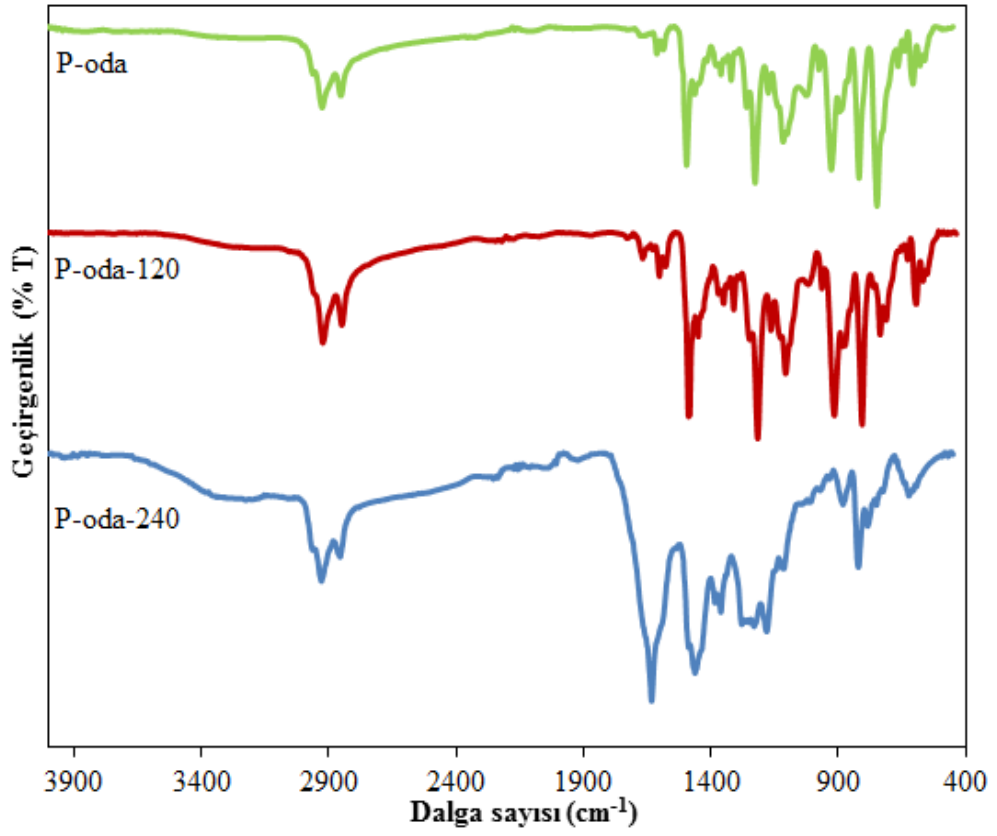
Şekil 5.18’de 1,8-diaminooktan (oda), bisfenol-A (bfa) ve P-oda polimeri için FTIR spektrumu gösterilmiştir. Spektrum incelendiğinde oksazin halkasına ait C-O-C bağının asimetrik gerilme piki 1231 cm^{-1} , C-N-C bağının asimetrik gerilme piki

1125 cm^{-1} , CH_2 sallanma piki 1363 cm^{-1} 'de ve buna ek olarak, benzoksazin yapısı elde edildiğini gösteren trisübstitüye benzen halkasının karakteristik absorpsiyonlarına ait pik 1500 cm^{-1} ve C-H eğilme titreşimlerine ait pik 935 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu pikler benzoksazin oluştuğunu desteklemektedir.

Öte yandan, Şekil 5.19'da P-oda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için FTIR spektrumu gösterilmiştir. Bu IR spektrumu incelendiğinde siklik benzoksazinlerden dolayı 1231 cm^{-1} 'de oksazinin C-O-C asimetrik gerilme piki, 1125 cm^{-1} 'de C-N-C'nin asimetrik gerilme piki, 1363 cm^{-1} de CH_2 sallanma piki, 1500 cm^{-1} 'de trisübstitüye benzen halkasının gerilme piki ve 935 cm^{-1} 'de C-H eğilme titreşimlerine ait karakteristik absorpsiyon piklerinin ısıtma sonucu halka açılmasından dolayı azaldığı görülmektedir. Ayrıca 240 °C'de ısıtılan malzemenin yaklaşık olarak 3300-3600 cm^{-1} arasında geniş bir spektrumda görülen hidroksil pikinin artması da halkanın açıldığını göstermektedir.

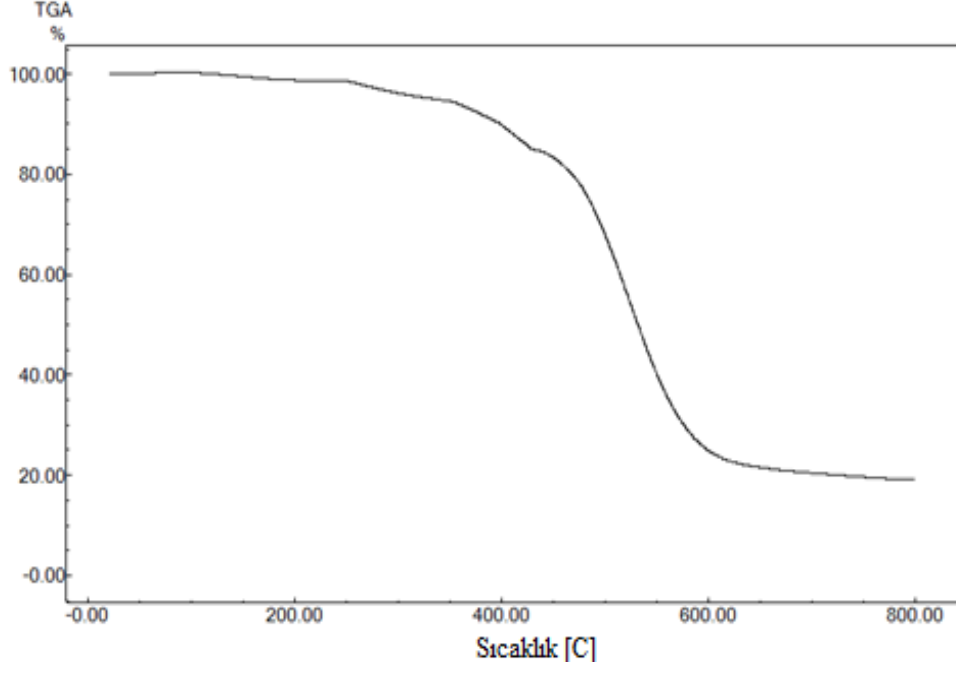


Şekil 5.18. 1,8-diaminooktan (oda), bisfenol-A (bfa) ve P-oda polimeri ve için FTIR spektrumu



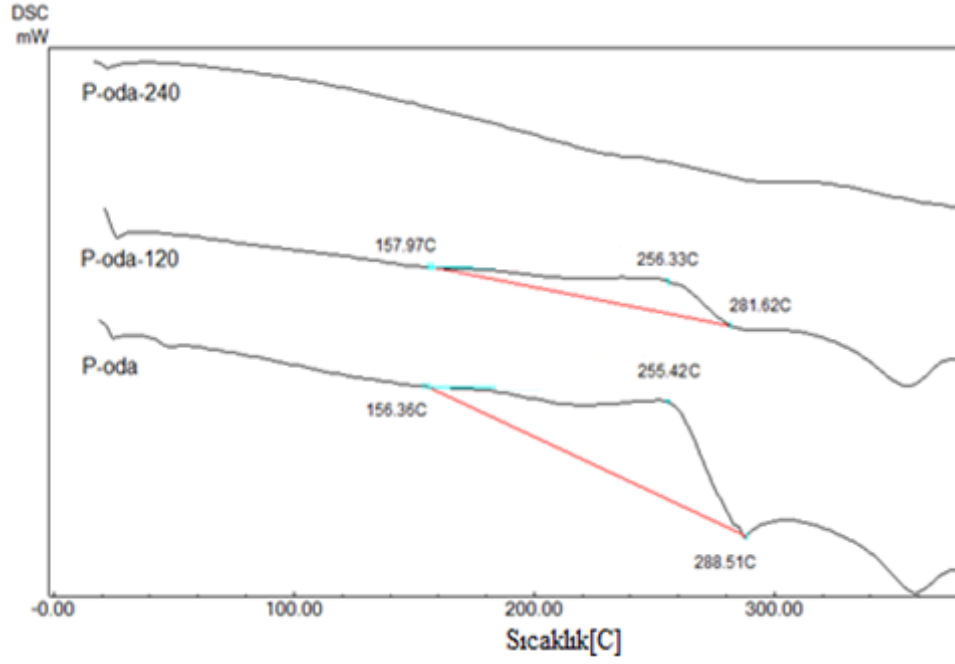
Şekil 5.19. P-oda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için FTIR spektrumu

Şekil 5.20’de P-oda polimeri için TGA termogramı gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde yaklaşık 260 °C’den sonra bozunmanın başladığı ve yapıda %80’lik bir kütle kaybı olduğu görülmektedir.



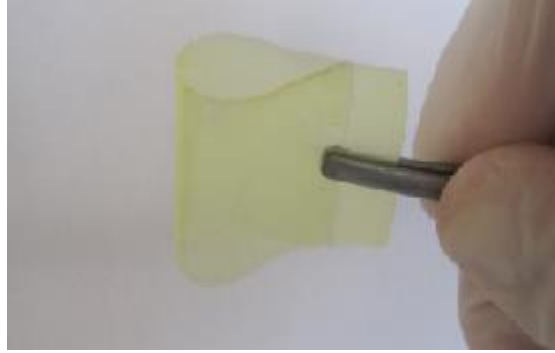
Şekil 5.20. P-oda polimeri için TGA termogramı

Şekil 5.21’de P-oda polimeri için DSC termogramı gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde oda sıcaklığındaki P-oda’nın başlangıç ekzotermi olan 156.36 °C’de halka açılması başlamıştır. 120 °C’ye işlenen P-oda’nın halka açılmasının devam ettiği ve ekzoterm pikinin görülmektedir. 240 °C’ye işlenen P-oda’nın ekzoterm pikinin kaybolması halka açılmasının tamamlandığını göstermektedir.



Şekil 5.21. P-oda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için DSC termogramı

P-oda polimerinin film görüntüsü Şekil 5.22’de gösterilmiştir.



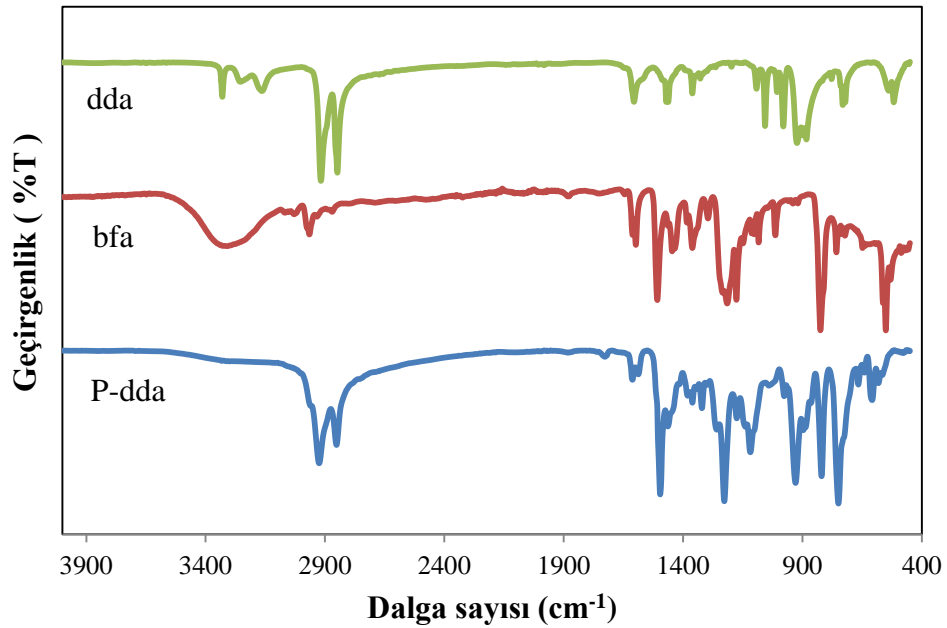
Şekil 5.22. P-oda görüntüsü

5.2.5. Bisfenol-A-1,10-diaminodekan kullanılarak elde edilen P-dda polimerinin karakterizasyonu ve ısıl özelliklerinin incelenmesi

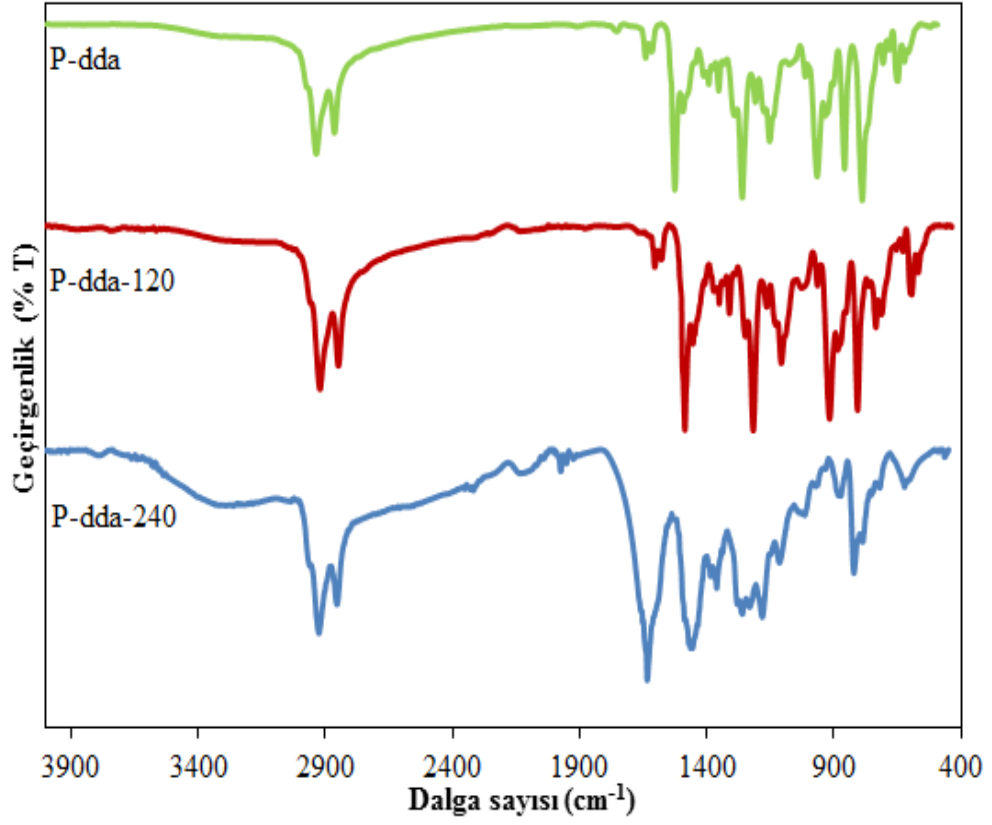
Şekil 5.23’de 1,10-diaminodekan (dda), bisfenol-A (bfa) ve P-dda polimeri için FTIR spektrumu gösterilmiştir. Spektrum incelendiğinde oksazin halkasına ait C-O-C bağının asimetrik gerilme piki 1232 cm^{-1} , C-N-C bağının asimetrik gerilme

piki 1126 cm^{-1} , CH_2 sallanma piki 1363 cm^{-1} 'de ve buna ek olarak, benzoksazin yapısı elde edildiğini gösteren trisübstitüye benzen halkasının karakteristik absorpsiyonlarına ait pik 1499 cm^{-1} ve C-H eğilme titreşimlerine ait pik 935 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu pikler benzoksazin oluştuğunu desteklemektedir.

Öte yandan, Şekil 5.24'de P-dda polimeri ve bu polimerin $120\text{ }^\circ\text{C}$ ve $240\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta işlenmiş hali için FTIR spektrumu gösterilmiştir. Bu IR spektrumu incelendiğinde siklik benzoksazinlerden dolayı 1232 cm^{-1} 'deki oksazinin C-O-C asimetrik gerilme piki, 1126 cm^{-1} 'de C-N-C'nin asimetrik gerilme piki, 1363 cm^{-1} 'de CH_2 sallanma piki, 1499 cm^{-1} 'de trisübstitüye benzen halkasının gerilme piki ve 935 cm^{-1} 'de C-H eğilme titreşimlerine ait karakteristik absorpsiyon piklerinin ısıtma sonucu halka açılmasından dolayı azaldığı görülmektedir. Ayrıca $240\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtılan malzemenin yaklaşık olarak $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ arasında geniş bir spektrumda görülen hidroksil pikinin artması da halkanın açıldığını göstermektedir.

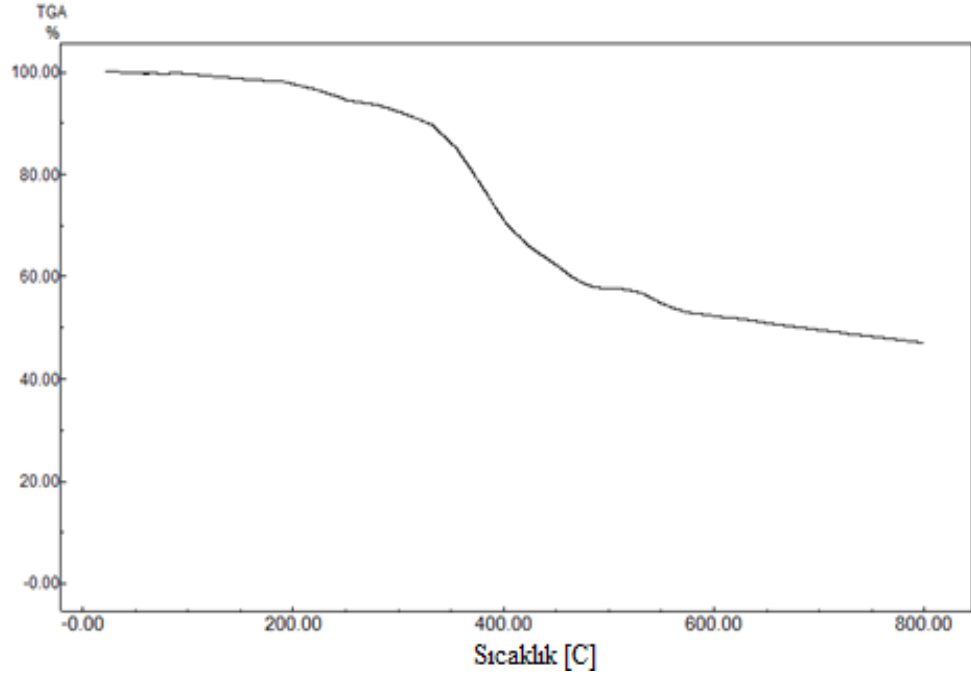


Şekil 5.23. 1,10-diaminodekan (dda), bisfenol-A (bfa) ve P-dda polimeri ve için FTIR spektrumu



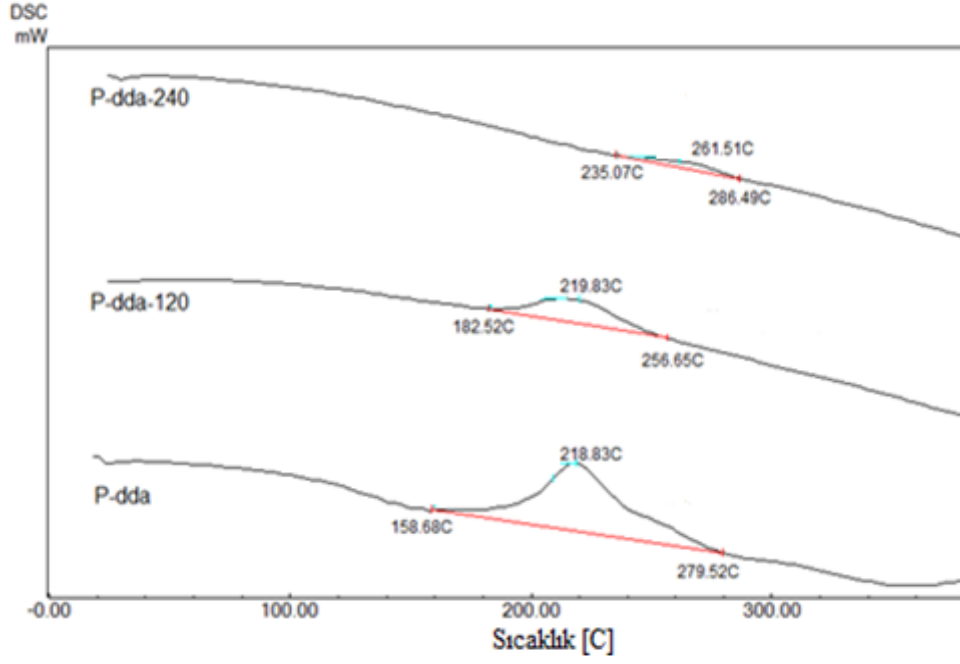
Şekil 5.24. P-dda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için FTIR spektrumu

Şekil 5.25’de P-dda polimeri için TGA termogramı gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde yaklaşık 200 °C’den sonra bozunmanın başladığı ve yapıda yaklaşık %53’lük bir kütle kaybı olduğu görülmektedir.



Şekil 5.25. P-dda polimeri için TGA termogramı

Şekil 5.26'da P-dda polimeri için DSC termogramı gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde oda sıcaklığındaki P-dda'nın başlangıç ekzotermi olan 158.68 °C'de halka açılması başlamıştır. 120 °C'ye işlenen P-dda'nın halka açılmasının devam ettiği ve ekzoterm pikinin küçüldüğü görülmektedir. 240 °C'ye işlenen P-dda'nın ekzoterm pikinin gittikçe azaldığı fakat kaybolmadığı görülmektedir. Bu halka açılmasının tamamlanmayıp hala devam ettiğini göstermektedir.



Şekil 5.26. P-dda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için DSC termogramı

P-dda polimerinin film görüntüsü Şekil 5.27’de gösterilmiştir.



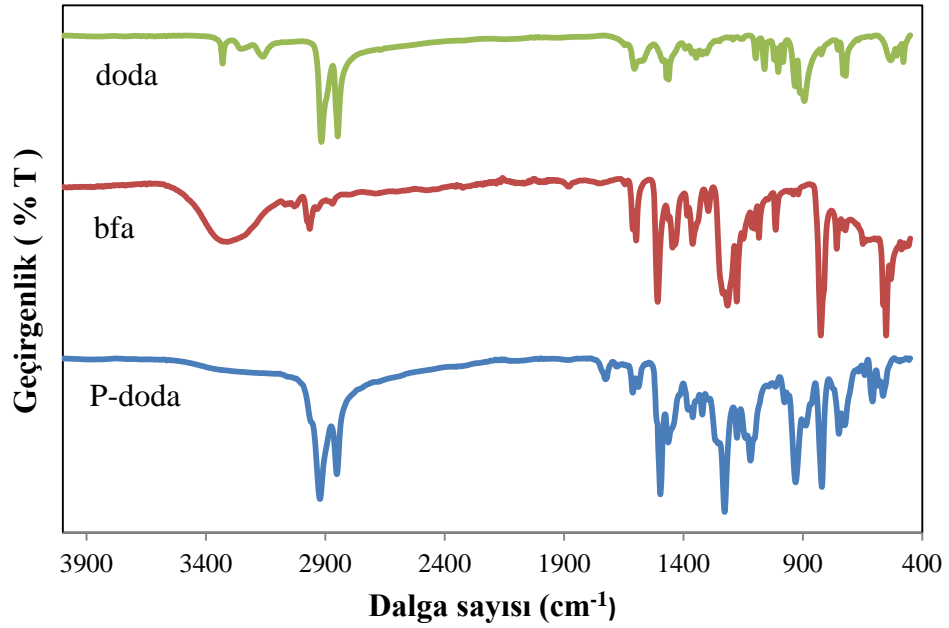
Şekil 5.27. P-dda görüntüsü

5.2.6. Bisfenol-A-1,12-diaminododekan kullanılarak elde edilen P-doda polimerinin karakterizasyonu ve ısıl özelliklerinin incelenmesi

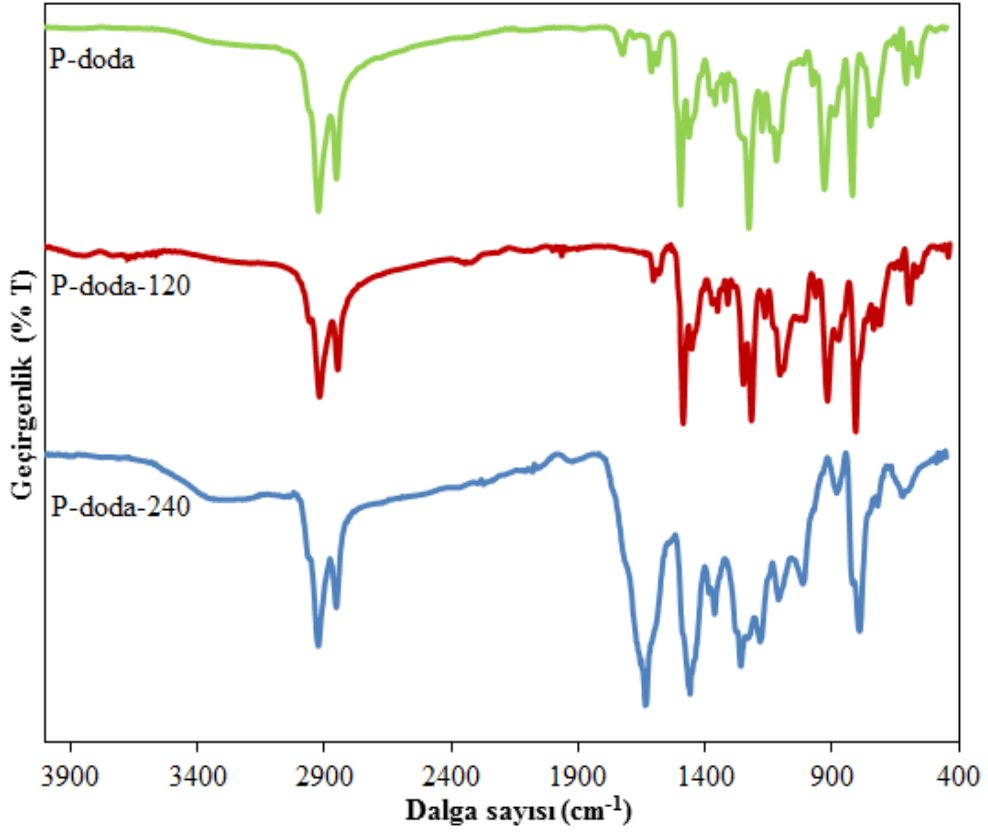
Şekil 5.28’de 1,12-diaminododekan (doda), bisfenol-A (bfa) ve P-dda polimeri için FTIR spektrumu gösterilmiştir. Spektrum incelendiğinde oksazin halkasına ait C-O-C bağının asimetrik gerilme piki 1233 cm^{-1} , C-N-C bağının asimetrik gerilme piki 1125 cm^{-1} , CH_2 sallanma piki 1363 cm^{-1} ’de ve buna ek olarak,

benzoksazin yapısı elde edildiğini gösteren trisübstitüye benzen halkasının karakteristik absorpsiyonlarına ait pik 1499 cm^{-1} ve C-H eğilme titreşimlerine ait pik 937 cm^{-1} de görülmektedir. Bu pikler benzoksazin oluştuğunu desteklemektedir.

Öte yandan, Şekil 5.29'de P-doda polimeri ve bu polimerin $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta işlenmiş hali için FTIR spektrumu gösterilmiştir. Bu IR spektrumu incelendiğinde siklik benzoksazinlerden dolayı 1233 cm^{-1} 'de oksazinin C-O-C asimetrik gerilme piki, 1125 cm^{-1} 'de C-N-C'nin asimetrik gerilme piki, 1363 cm^{-1} de CH_2 sallanma piki, 1499 cm^{-1} 'de trisübstitüye benzen halkasının gerilme piki ve 937 cm^{-1} 'de C-H eğilme titreşimlerine ait karakteristik absorpsiyon piklerinin ısıtma sonucu halka açılmasından dolayı azaldığı ve ayrıca $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de ısıtılan malzemenin yaklaşık olarak $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ arasında geniş bir spektrumda görülen hidroksil pikinin artması da halkanın açıldığını göstermektedir.

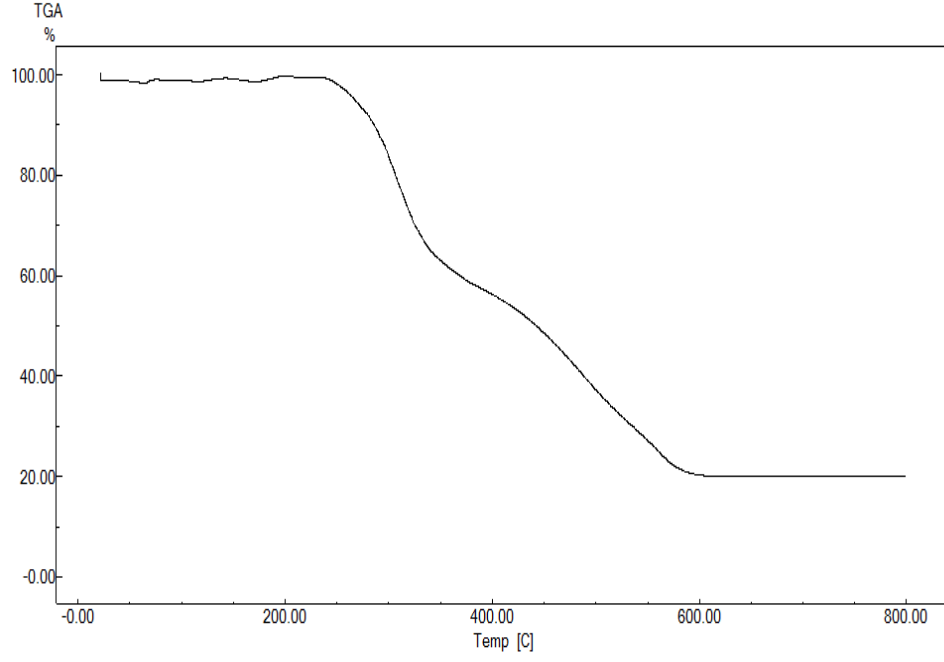


Şekil 5.28. 1,12-diaminododekan (doda), bisfenol-A (bfa) ve P-doda polimeri ve için FTIR spektrumu



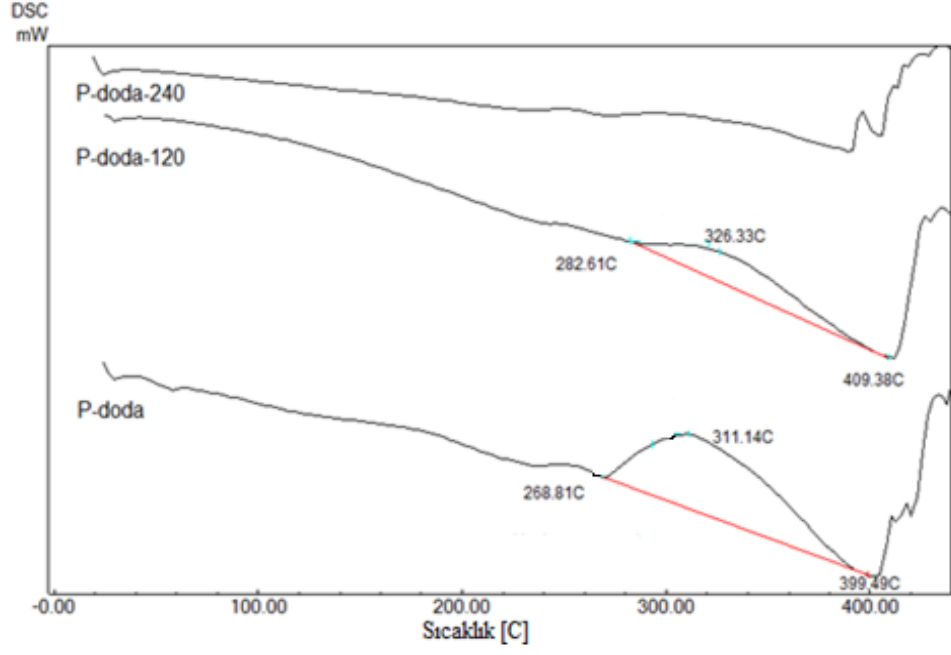
Şekil 5.29. P-doda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için FTIR spektrumu

Şekil 5.30'da P-doda polimeri için TGA termogramı gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde iki aşamalı bir bozunmanın gerçekleştiği, yaklaşık 260 °C'den sonra bozunmanın başladığı ve yapıda yaklaşık %80'lik bir kütle kaybı olduğu görülmektedir.



Şekil 5.30. P-doda polimeri için TGA termogramı

Şekil 5.31’de P-doda polimeri için DSC termogramı gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde oda sıcaklığındaki P-doda’nın başlangıç ekzotermi olan 268.81 °C’de halka açılması başlamıştır. 120 °C’ye işlenen P-doda’nın halka açılmasının devam ettiği ve ekzoterm pikinin küçüldüğü görülmektedir. 240 °C’ye işlenen P-doda’nın ekzoterm pikinin kaybolması halka açılmasının tamamlandığını göstermektedir.



Şekil 5.31. P-doda polimeri ve bu polimerin 120 °C ve 240 °C sıcaklıkta işlenmiş hali için DSC termogramı

P-doda polimerinin film görüntüsü Şekil 5.32’de gösterilmiştir. P-doda filmi diğer sentezlenen polimer filmler ile kıyaslandığında en yumuşak ve esnekliği en fazla olan filmi.

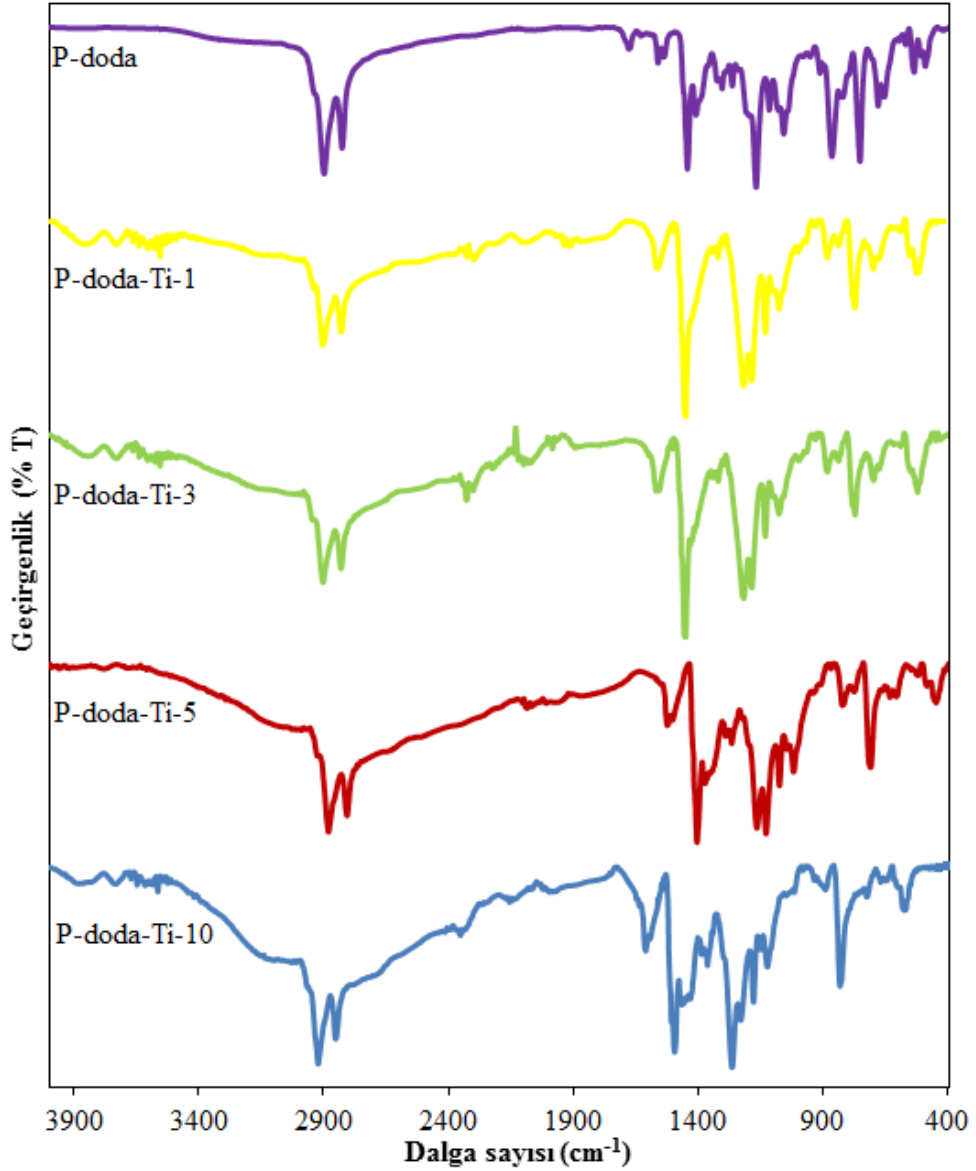


Şekil 5.32. P-doda görüntüsü

5.3. Tetraetoksi Ortotitanat İçeren Hibrit Polimerlerin Karakterizasyonu

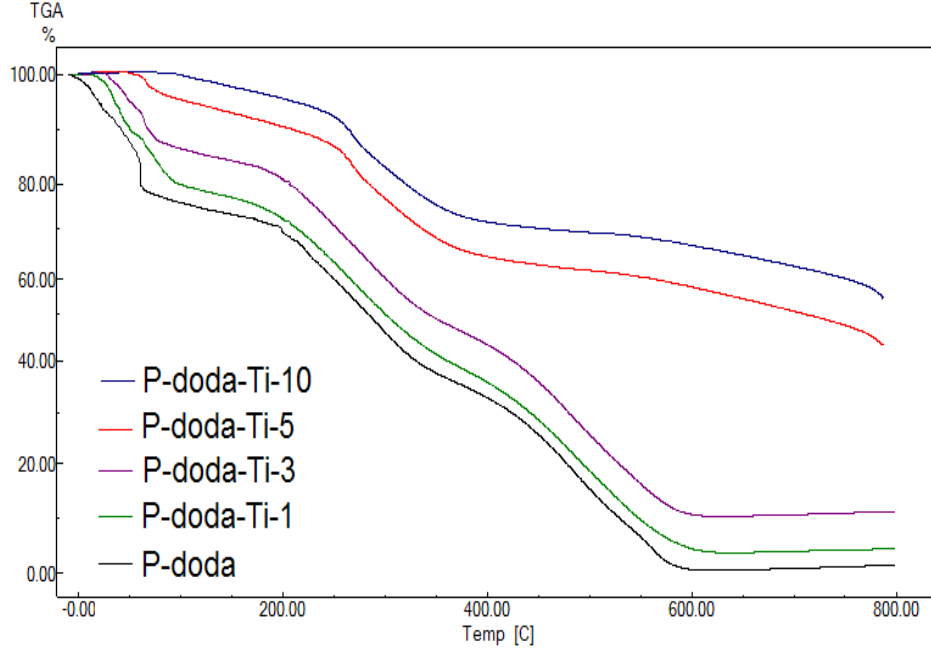
5.3.1. Bisfenol-A-1,12-diaminododekan kullanılarak sentezlenen P-doda polimerinin TEOT içeren hibrit polimerlerinin karakterizasyonu ve ısıl özelliklerinin incelenmesi

Şekil 5.33'de 1,12-diaminododekan (doda), %1, %3, %5 ve %10 TEOT içeren hibrit polimerler için FTIR spektrumu gösterilmiştir. P-doda'ya ait spektrum incelendiğinde oksazin halkasına ait C-O-C bağının asimetrik gerilme piki 1268 cm^{-1} 'de, C-N-C bağının asimetrik gerilme piki 1170 cm^{-1} , CH_2 sallanma piki 1385 cm^{-1} ve benzoksazin yapısı elde edildiğini gösteren trisübstitüye benzen halkasının karakteristik absorpsiyonlarına ait pik 1496 cm^{-1} ve C-H eğilme titreşimlerine ait pik 936 cm^{-1} 'de görülmektedir. Farklı oranlarda TEOT içeren dört polimerde de bu titreşimlerin hepsi görülmektedir. Bu titreşimlere ilaveten, bu polimerlerde P-doda bileşiğinden farklı olarak 834 cm^{-1} 'de Ti-O-C bağı ve 660 cm^{-1} 'de Ti-O-Ti bağının titreşimi ortaya çıkmıştır. Ayrıca P-doda bileşiğine ait piklerde asidik ortamda eklenen TEOT oranı %1'den %10'a doğru gittikçe benzoksazine ait piklerde azalmalar Ti-O-C bağına ait piklerde artmalar görülmektedir. Ti-O-C bağına ait piklerdeki artmalar TEOT oranının artmasından dolayıdır. Benzoksazin piklerindeki azalmaların ise TEOT'un ilavesi sırasında asidik ortamda halkanın açılmasından kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca P-doda bileşiğinden farklı olarak görülen bir diğer pik ise $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş bir spektrum veren hidroksil gruplarına ait titreşimlerdir. Bu hidroksil grubuna ait pikler hem halkanın açıldığının bir göstergesi olarak hem de hidrolize uğrayan Ti-OH grubunun hidroksil pikleri olarak yorumlanabilir.



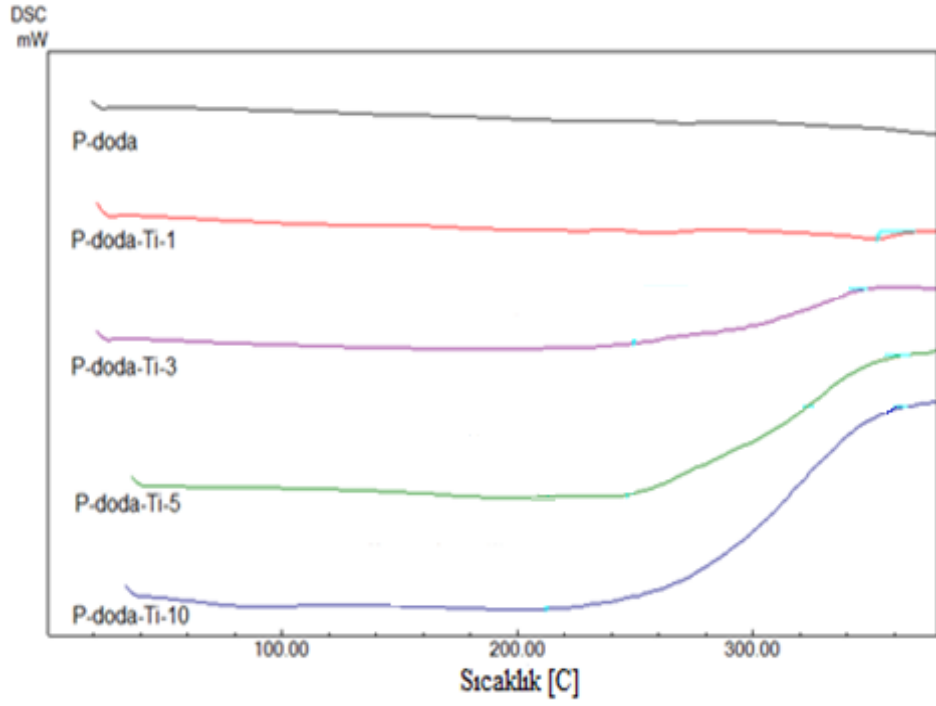
Şekil 5.33. P-doda, %1, %3, %5 ve %10 TEOT içeren hibrit polimerler için FTIR spektrumu

Şekil 5.34’de P-doda, %1, %3, %5 ve %10 TEOT içeren hibrit polimerler için TGA termogramı gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde polimerlerde iki ve üç aşamalı bir bozunma gerçekleşmiştir. Bozunma sırasında yapıdan ilk olarak nemin, ikinci olarak organik grupların ve üçüncü olarak inorganik grupların ayrıldığı söylenebilir. Termogramda yukarıdan aşağıya doğru sırasıyla yaklaşık olarak %48, %58, %90, %95 ve %100’lük bir kütle kaybı olduğu görülmektedir.



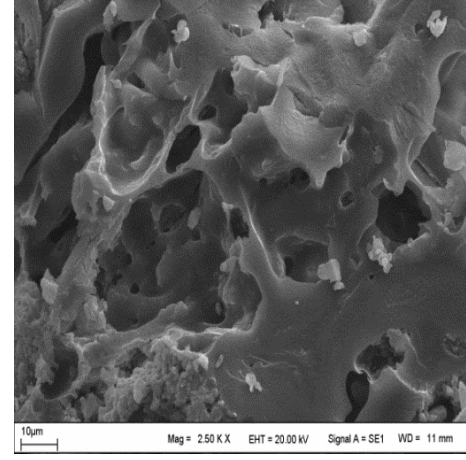
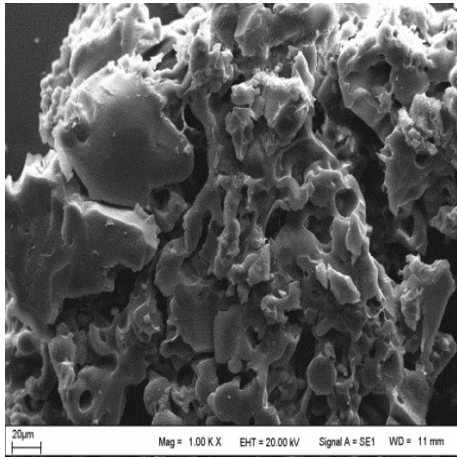
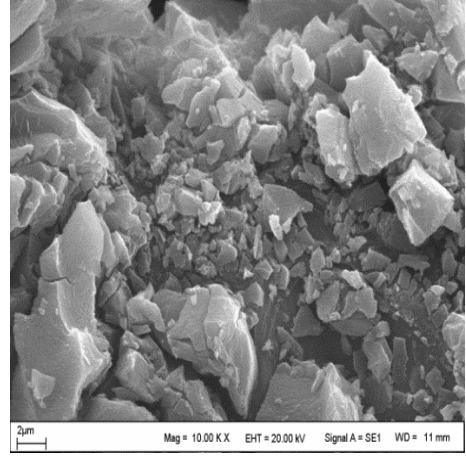
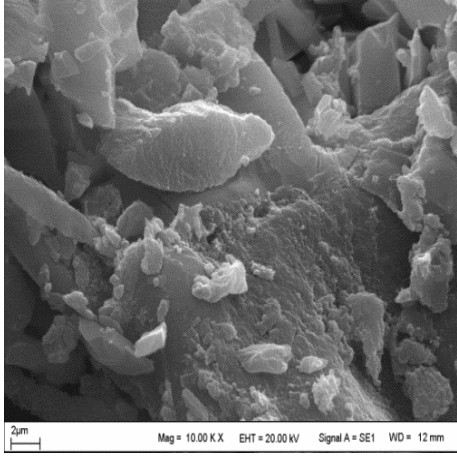
Şekil 5.34. P-doda, %1, %3, %5 ve %10 TEOT içeren hibrit polimerler için TGA termogramı

Şekil 5.35’de P-doda, %1, %3, %5 ve %10 TEOT içeren hibrit polimerler için DSC termogramı gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde P-doda bileşiğinde ekzoterm piki görülmektedir. P-doda-Ti-1 bileşiğinde küçük bir ekzoterm görülmektedir. P-doda-Ti-3, P-doda-Ti-5 ve P-doda-Ti-10 bileşiklerinde genişleyerek giden ekzoterm pikleri görülmektedir. Ekzoterm pikinin görülmesi halka açılmasının başladığını, ekzoterm pikinin görülmemesi ise halka açılmasının tamamlandığını göstermektedir.

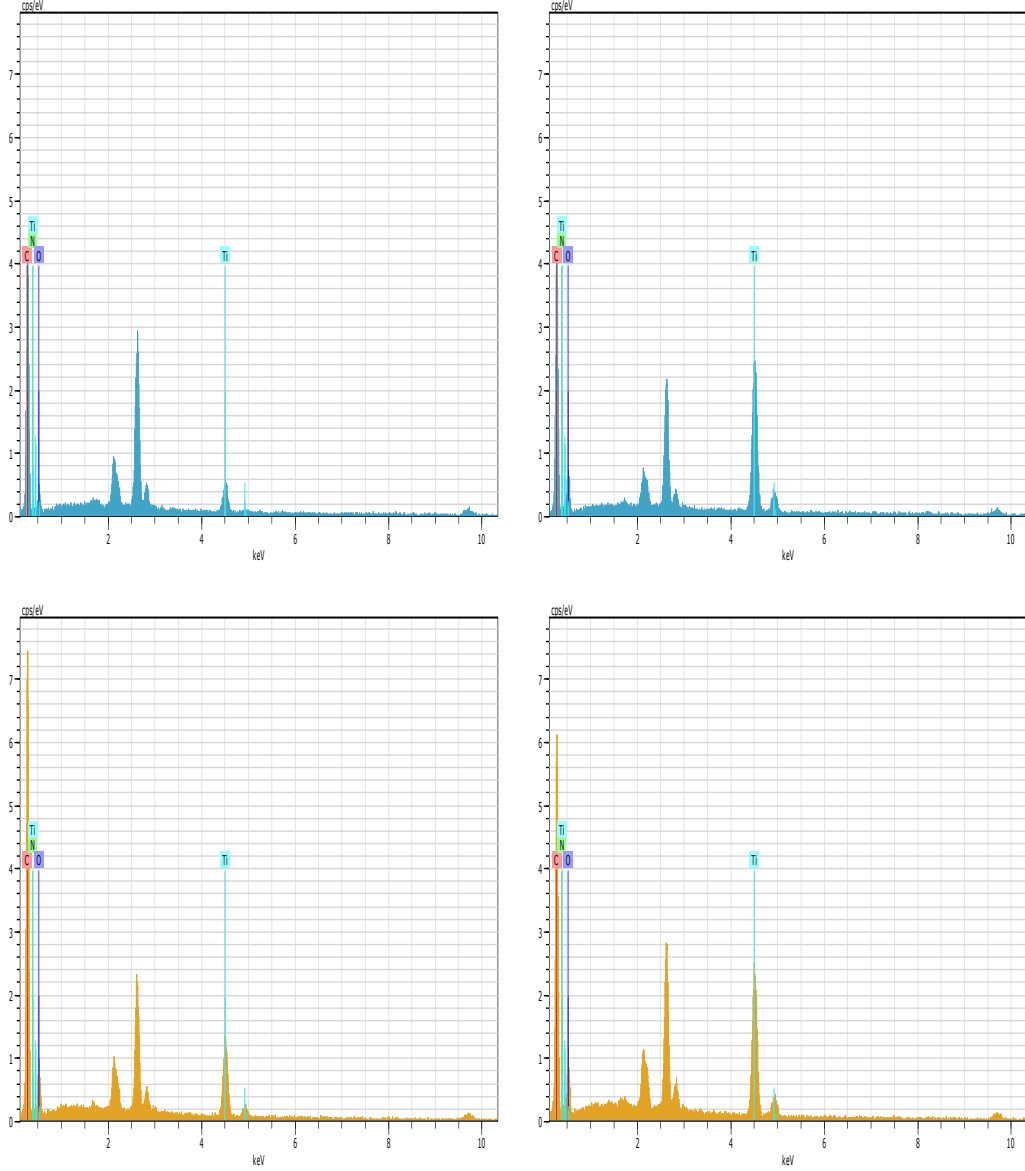


Şekil 5.35. P-doda, %1, %3, %5 ve %10 TEOT içeren hibrit polimerler için DSC termogramı

Şekil 5.36'da %1, %3, %5 ve %10 TEOT içeren hibrit polimerler için SEM görüntüleri gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde polimerler farklı oranlarda TEOT içerdiği için farklı morfolojilerde yapılar görülmektedir.



Şekil 5.36. %1, %3, %5 ve %10 TEOT içeren hibrit polimerler için SEM görüntüleri



Şekil 5.37. %1, %3, %5 ve %10 TEOT içeren hibrit polimerler için EDX sonuçları

Şekil 5.37’de %1, %3, %5 ve %10 TEOT içeren hibrit polimerler için EDX sonuçları gösterilmiştir. Yapıdaki Ti oranları sırasıyla %0.64, %4.63, %4.73 ve %3.17 olarak bulunmuştur. EDX sonuçları yapıda Ti olduğunu desteklemektedir. Yapıdaki Ti artması istenilen düzeyde bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Ti oranı %3.17 olarak bulunan örnekte istenilen düzeyde bağlanmanın gerçekleşmediği düşünülmektedir.

Sonuç olarak, elde edilen polimerlerin ısıl analizleri sonucunda en geç bozunmaya başlayan polimerin P-bda, en erken bozunmaya başlayan polimerin ise P-dda olduğu belirlenmiştir. En fazla kütle kaybına sahip olan polimerin P-oda ve P-

dda, en az kütle kaybına sahip olan polimerin ise P-eda olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak elde edilen polimerlerin ısıya dayanıklı olduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen polimerler lineer yapılı diaminler kullanılarak sentezlendiğinden dolayı uygulama alanı olarak daha az yer bulabilir. Fakat bu polimerler lineer yapılı diaminler yerine aromatik diaminler kullanmak gibi başlangıç maddeleri değiştirilerek ya da kullanılan monomerler modifiye edilerek daha farklı ve daha geniş kapsamlı uygulama alanlarında kullanılabilir.

6. KAYNAKÇA

- [1] S.C. Lin and E.M. Pearce, *High-performance thermosets: Chemistry, Properties, Applications*, Hanser publishers, Munich, 1993.
- [2] H.H. Winter, *Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the $G' - G''$ crossover?*, **Polymer Engineering & Science**, 27:22 (1987) 1698-1702.
- [3] K.S. Santhosh Kumar and C.P. Reghunadhan Nair, *Polybenzoxazines: Chemistry and Properties*, Smithers Rapra Technology, United Kingdom, 2010.
- [4] L.A. Pilato and A.G. Knop, *Phenolic Resins*, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [5] N.N. Ghosh, B. Kiskan and Y. Yagci, *Polybenzoxazines—New high performance thermosetting resins: Synthesis and properties*, **Progress in Polymer Science**, 32:11 (2007) 1344-1391.
- [6] Lin Jin. "Applications of polybenzoxazines for improvement in processability and property" PhD Thesis, Case Western Reserve University, Cleveland, USA, 2010.
- [7] X. Ning and H. Ishida, *Phenolic Materials Via Ring-Opening Polymerization - Synthesis and Characterization of Bisphenol-a Based Benzoxazines and Their Polymers*, **J Polym Sci Pol Chem**, 32:6 (1994) 1121-1129.
- [8] Z. Brunovska, J.P. Liu and H. Ishida, *1,3,5-triphenylhexahydro-1,3,5-triazine - active intermediate and precursor in the novel synthesis of benzoxazine monomers and oligomers*, **Macromol Chem Physic**, 200:7 (1999) 1745-1752.
- [9] Z. Brunovska, R. Lyon and H. Ishida, *Thermal properties of phthalonitrile functional polybenzoxazines*, **Thermochim Acta**, 357:(2000) 195-203.
- [10] Y.X. Wang and H. Ishida, *Development of low-viscosity benzoxazine resins and their polymers*, **J Appl Polym Sci**, 86:12 (2002) 2953-2966.
- [11] H. Ishida and T. Agag, *Handbook of Benzoxazine Resins*, Elsevier, United Kingdom, 2011.
- [12] F.W. Holly and A.C. Cope, *Condensation Products of Aldehydes and Ketones with o-Aminobenzyl Alcohol and o-Hydroxybenzylamine*, **Journal of the American Chemical Society**, 66:11 (1944) 1875-1879.

- [13] W.J. Burke, *3,4-Dihydro-1,3,2H-Benzoxazines. Reaction of p-Substituted Phenols with N,N-Dimethylolamines*, **Journal of the American Chemical Society**, 71:2 (1949) 609-612.
- [14] H. Kimura, A. Matsumoto, K. Hasegawa, K. Ohtsuka and A. Fukuda, *Epoxy resin cured by bisphenol A based benzoxazine*, **J Appl Polym Sci**, 68:12 (1998) 1903-1910.
- [15] W.J. Burke, M.J. Kolbezen and Stephens C.W., *Condensation of naphthols with formaldehyde and primary amines*, **The Journal of Organic Chemistry**, 74:(1952) 3601-3605.
- [16] J. Liu and H. Ishida, *A new class of phenolic resins with ring-opening polymerization. The polymeric materials encyclopedia.*, CRC Press, Florida, USA, 1996.
- [17] W.J. Burke, E.L. Glennie and C. Weatherbee, *Condensation of halophenols with formaldehyde and primary amines*, **The Journal of Organic Chemistry**, 29:(1964) 909-912.
- [18] A.F. McDonagh and H.E. Smith, *Ring-chain tautomerism of derivatives of o-hydroxybenzylamine with aldehydes and ketones*, **The Journal of Organic Chemistry**, 33:1 (1968) 1-8.
- [19] H. Ishida, *Assigned to Edison Polymer Innovation Corporation*, US Patent, 1992.
- [20] Jingping Liu. "Synthesis, characterization, reaction mechanism and kinetics of 3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine and its polymer" PhD Thesis, Case Western Reserve University, Cleveland, USA, 1995.
- [21] M.C. Aversa, P. Giannetto, C. Caristi and A. Ferlazzo, *Behavior of an N-(Ortho-Hydroxybenzyl)-Beta-Amino-Acid in the Presence of Dehydrating Agents - Synthesis of a 3,4-Dihydro-2h-1,3-Benzoxazine*, **J Chem Soc Chem Comm**, 8 (1982) 469-470.
- [22] A.R. Katritzky, Y.J. Xu and R. Jain, *A novel dilithiation approach to 3,4-dihydro-2H-1,3-benzothiazines, 3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazines, and 2,3,4,5-tetrahydro-1,3-benzothiazepines*, **J Org Chem**, 67:23 (2002) 8234-8236.
- [23] K. Hemvichian, A. Laobuthee, S. Chirachanchai and H. Ishida, *Thermal decomposition processes in polybenzoxazine model dimers investigated by TGA-FTIR and GC-MS*, **Polym Degrad Stabil**, 76:1 (2002) 1-15.

- [24] H. Kimura, S. Taguchi and A. Matsumoto, *Studies on new type of phenolic resin (IX) curing reaction of bisphenol A-based benzoxazine with bisoxazoline and the properties of the cured resin. II. Cure reactivity of benzoxazine*, **J Appl Polym Sci**, 79:13 (2001) 2331-2339.
- [25] H. Ishida and Y. Rodriguez, *Curing Kinetics of a New Benzoxazine-Based Phenolic Resin by Differential Scanning Calorimetry*, **Polymer**, 36:16 (1995) 3151-3158.
- [26] H.D. Kim and H. Ishida, *A study on hydrogen bonding in controlled-structure benzoxazine model oligomers*, **Macromol Symp**, 195:(2003) 123-146.
- [27] A. Laobuthee, S. Chirachanchai, H. Ishida and K. Tashiro, *Asymmetric mono-oxazine: An inevitable product from Mannich reaction of benzoxazine dimers*, **Journal of the American Chemical Society**, 123:41 (2001) 9947-9955.
- [28] H.J. Kim, Z. Brunovska and H. Ishida, *Molecular characterization of the polymerization of acetylene-functional benzoxazine resins*, **Polymer**, 40:7 (1999) 1815-1822.
- [29] Z. Brunovska and H. Ishida, *Thermal study on the copolymers of phthalonitrile and phenylnitrile-functional benzoxazines*, **J Appl Polym Sci**, 73:14 (1999) 2937-2949.
- [30] T. Agag and T. Takeichi, *Novel benzoxazine monomers containing p-phenyl propargyl ether: Polymerization of monomers and properties of polybenzoxazines*, **Macromolecules**, 34:21 (2001) 7257-7263.
- [31] H. Lu and S.X. Zheng, *Miscibility and phase behavior in thermosetting blends of polybenzoxazine and poly(ethylene oxide)*, **Polymer**, 44:16 (2003) 4689-4698.
- [32] S. Andre, F. Guida-Pietrasanta, A. Rousseau, B. Boutevin and G. Caporiccio, *Synthesis, characterization, and thermal properties of anhydride terminated and allyl terminated oligoimides*, **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 38:16 (2000) 2993-3003.
- [33] G.Z. Liang and A.J. Gu, *Toughening bismaleimide resins by N-allyl aromatic amine*, **Polym J**, 29:7 (1997) 553-556.
- [34] H. Ishida and H.Y. Low, *Synthesis of benzoxazine functional silane and adhesion properties of glass-fiber-reinforced polybenzoxazine composites*, **J Appl Polym Sci**, 69:13 (1998) 2559-2567.

- [35] T. Takeichi, K. Nakamura, T. Agag and H. Muto, *Synthesis of cresol-based benzoxazine monomers containing allyl groups and the properties of the polymers therefrom*, **Des Monomers Polym**, 7:6 (2004) 727-740.
- [36] H.J. Kim, Z. Brunovska and H. Ishida, *Dynamic mechanical analysis on highly thermally stable polybenzoxazines with an acetylene functional group*, **J Appl Polym Sci**, 73:6 (1999) 857-862.
- [37] W.E. Douglas and A.S. Overend, *Curing reactions in acetylene terminated resins—I. Uncatalyzed cure of arylpropargyl ether terminated monomers*, **European Polymer Journal**, 27:11 (1991) 1279-1287.
- [38] D. Wöhrle, *Thermische umwandlung der 1,3,5-triazine in polynitrile*, **Tetrahedron Letters**, 22:(1971) 1969-1970.
- [39] Y.L. Liu, J.M. Yu and C.I. Chou, *Preparation and properties of novel benzoxazine and polybenzoxazine with maleimide groups*, **J Polym Sci Pol Chem**, 42:23 (2004) 5954-5963.
- [40] H. Ishida and S. Ohba, *Synthesis and characterization of maleimide and norbornene functionalized benzoxazines*, **Polymer**, 46:15 (2005) 5588-5595.
- [41] T. Chaisuwan and H. Ishida, *High-performance maleimide and nitrile-functionalized benzoxazines with good processibility for advanced composites applications*, **J Appl Polym Sci**, 101:1 (2006) 548-558.
- [42] Y.C. Su, W.C. Chen and F.C. Chang, *Investigation of the thermal properties of novel adamantane-modified polybenzoxazine*, **J Appl Polym Sci**, 94:3 (2004) 932-940.
- [43] B. Kiskan and Y. Yagci, *Thermally curable benzoxazine monomer with a photodimerizable coumarin group*, **J Polym Sci Pol Chem**, 45:9 (2007) 1670-1676.
- [44] R. Andreu, M.A. Espinosa, M. Galià, V. Cádiz, J.C. Ronda and J.A. Reina, *Synthesis of novel benzoxazines containing glycidyl groups: A study of the crosslinking behavior*, **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 44:4 (2006) 1529-1540.
- [45] W.J. Burke and C. Weatherbee, *3,4-Dihydro-1,3,2H-Benzoxazines. Reaction of Polyhydroxybenzenes with N-Methylolamines*, **Journal of the American Chemical Society**, 72:10 (1950) 4691-4694.

- [46] J.P. Liu and H. Ishida, *High yield synthesis of fluorinated benzoxazine monomers and their molecular characterization*, **Polym Polym Compos**, 10:3 (2002) 191-203.
- [47] Y.L. Liu and C.I. Chou, *High performance benzoxazine monomers and polymers containing furan groups*, **J Polym Sci Pol Chem**, 43:21 (2005) 5267-5282.
- [48] W.J. Burke, J.L. Bishop, E.L.M. Glennie and W.N. Bauer, *A New Aminoalkylation Reaction. Condensation of Phenols with Dihydro-1,3-oxazines I*, **The Journal of Organic Chemistry**, 30:10 (1965) 3423-3427.
- [49] G. Riess, J.M. Schwob, G. Guth, M. Roche and B. Laude, *Ring Opening Polymerization of Benzoxazines — A New Route to Phenolic Resins*, in: B. Culbertson, J. McGrath (Eds.) *Advances in Polymer Synthesis*, Springer US, 1986, pp. 27-49.
- [50] Y.X. Wang and H. Ishida, *Cationic ring-opening polymerization of benzoxazines*, **Polymer**, 40:16 (1999) 4563-4570.
- [51] G. Reiss, G. Schwob, M. Guth, M. Roche and B. Laud, *Advances in Polymer Synthesis*, Plenum, New York, USA, 1985.
- [52] X. Ning and H. Ishida, *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**, 32:5 (1994) 921-927.
- [53] H. Ishida and Y. Rodriguez, *Catalyzing the Curing Reaction of a New Benzoxazine-Based Phenolic Resin*, **J Appl Polym Sci**, 58:10 (1995) 1751-1760.
- [54] J. Dunkers and H. Ishida, *Reaction of benzoxazine-based phenolic resins with strong and weak carboxylic acids and phenols as catalysts*, **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 37:13 (1999) 1913-1921.
- [55] J. Wang, G. Wu, J. Shen, T. Yang, Q. Zhang, B. Zhou, Z. Deng, B. Fan, D. Zhou and F. Zhang, *Scratch-Resistant Improvement of Sol-Gel Derived Nano-Porous Silica Films*, **J Sol-Gel Sci Technol**, 18:3 (2000) 219-224.
- [56] F. Kasapoglu, I. Cianga, Y. Yagci and T. Takeichi, *Photoinitiated cationic polymerization of monofunctional benzoxazine*, **J Polym Sci Pol Chem**, 41:21 (2003) 3320-3328.

- [57] T. Agag and T. Takeichi, *Synthesis and characterization of novel benzoxazine monomers containing allyl groups and their high performance thermosets*, **Macromolecules**, 36:16 (2003) 6010-6017.
- [58] H. Xiang, H. Ling, J. Wang, L. Song and Y. Gu, *A novel high performance RTM resin based on benzoxazine*, **Polym Composite**, 26:5 (2005) 563-571.
- [59] M. Saçak, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye, 2010.
- [60] C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, London, United Kingdom, 1990.
- [61] N.Y. Turova, E.P. Turevskaya, V.G. Kessler and M.I. Yanovskaya, *The Chemistry of Metal Alkoxides*, Kluwer Academic Publishers, Boston, USA, 2002.
- [62] A. Nabok, *Organic and Inorganic Nanostructures*, Artech House INC, London, UK, 2005.
- [63] J. Kron, S. Amberg-schwab and G. Schottner, *Functional coatings on glass using ORMOCER®-systems*, **J Sol-Gel Sci Technol**, 2:1-3 (1994) 189-192.
- [64] D. Pal, A.K. Chakraborty, S. Sen and S.K. Sen, *The synthesis, characterization and sintering of sol-gel derived cordierite ceramics for electronic applications*, **J Mater Sci**, 31:15 (1996) 3995-4005.
- [65] Süleyman Kartaca. "*Silan Türevli İşlevsel Grupları Kullanılarak Metal-Polimer Malzemelerinin Sentezi ve Uygulamalarının Araştırılması*" Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2001.
- [66] Mehmet Galip İçduygu. "*Ormocer Nanokompozitlerin In-situ Polimerizasyon Yöntemiyle Hazırlanması ve Fizikokimyasal Karakterizasyonu*" Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [67] H. Schmidt, H. Scholze and A. Kaiser, *Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxy silanes*, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 63:1-2 (1984) 1-11.
- [68] E.J.A. Pope and J.D. Mackenzie, *Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst*, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 87:1-2 (1986) 185-198.
- [69] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi and O. Kamigaito, *Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid*, **J Mater Res**, 8:5 (1993) 1179-1184.

- [70] Y. Kojima, T. Matsuoka, H. Takahashi and T. Kurauchi, *Crystallization of Nylon 6-Clay Hybrid by Annealing under Elevated Pressure*, **J Appl Polym Sci**, 51:4 (1994) 683-687.
- [71] Y. Kojima, T. Matsuoka, H. Takahashi and T. Kurauchi, *Crystallization of a Nylon-6-Clay Hybrid by Injection-Molding under Elevated Pressure*, **J Mater Sci Lett**, 12:21 (1993) 1714-1715.
- [72] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi and O. Kamigaito, *Synthesis and Properties of Polyimide Clay Hybrid*, **J Polym Sci Pol Chem**, 31:10 (1993) 2493-2498.
- [73] W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*, **Journal of Colloid and Interface Science**, 26:1 (1968) 62-69.
- [74] H.S. Mansur, W.L. Vasconcelos, R.S. Lenza, R.L. Oréface, E.F. Reis and Z.P. Lobato, *Sol-gel silica based networks with controlled chemical properties*, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 273:1-3 (2000) 109-115.
- [75] Süleyman Köytepe. "Poliimit-kil hibrit materyallerinin sentezi ve fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2000.
- [76] E. Erdik, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye, 1998.
- [77] Anonymous, Shimadzu Stand Alone Thermal Analysis Instruments.
- [78] Anonim, İncekara Grubu Isısal Analiz Seminer Notları.
- [79] C.J. Keatch and D. Dollimore, *An Introduction to Thermogravimetry*, Whitefriars Press, United Kingdom, 1975.

7. ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Büşra AKSOY

Doğum Yeri ve Tarihi: Malatya ve 28.01.1987

Adres : İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü /
Malatya

E-Posta : mbusraaksoy@gmail.com

Lisans : İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

- International Conference on Polymer Synthesis Congress (Warwick Üniversitesi, İngiltere 2012)
- Congress of the European Polymer Federation (Pisa, İtalya 2013)