MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYO-BAZLI POLİÜRETAN KÖPÜKLERİN HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU

BÜŞRA NASUHOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilimi ve Teknolojisi

DANIŞMAN
Doç. Dr. Emrah ÇAKMAKÇI

EŞ-DANIŞMAN
Prof. Dr. M. Vezir KAHRAMAN

İSTANBUL, 2022

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYO-BAZLI POLİÜRETAN KÖPÜKLERİN HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU

BÜŞRA NASUHOĞLU

(526618012)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilimi ve Teknolojisi

DANIŞMAN
Doç. Dr. Emrah ÇAKMAKÇI

EŞ-DANIŞMAN
Prof. Dr. M. Vezir KAHRAMAN

İSTANBUL, 2022

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans bitirme tezi Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Polimer Bilimi ve Teknolojileri programında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans bitirme tezimi kabul edip, bu eğitimim boyunca benimle tüm bilgi ve birikimlerini paylaşan, desteği ile ilgisini bir an eksik etmeyen, sabrı ve hoşgörüsüyle her zaman yanımda olan tez danışmanım Doç.Dr. Emrah ÇAKMAKÇI'ya ve tezimin tamamlanma sürecine verdiği katkılarından dolayı eş danışmanım Prof.Dr. Memet Vezir KAHRAMAN'a,

Maddi ve manevi olarak desteklerini asla esirgemeyen çok değerli halam Canan NASUHOĞLU SÖZBİLEN'e,

Son olarak gökyüzünden her zaman beni izlediğini bildiğim, bugün başardığım her şeyi borçlu olduğum ve çalışmalarım sırasında kaybettiğim canım babam Reha NASUHOĞLU'na

En içten şükranlarımı ve saygılarımı sunarım.

Ekim 2022 **Büşra NASUHOĞLU**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....i
ÖZET.....iv
ABSTRACT.....iv
SEMBOL LİSTESİ.....vi
KISALTMALAR.....vii
ŞEKİL LİSTESİ.....viii
TABLO LİSTESİ.....ix
I. GİRİŞ.....1
1.1.Giriş.....1
1.2.Amaç.....2
1.3.Poliüretan.....3
1.3.1.PU Köpükler.....5
1.3.1.1.Sert PU Köpükler.....6
1.3.1.2.Esnek PU Köpükler.....8
1.3.3.3.Yarı Sert PU Köpükler.....10
1.3.2.PU Sentezlerinde Kullanılan Hammaddeler.....11
1.3.2.1. İzosiyanatlar.....12
1.3.2.2. Polioller.....13
1.3.2.3.Zincir Uzatıcılar / Çapraz Bağlayıcılar.....14
1.3.2.4.Katalizörler.....16
1.3.2.5. Yardımcı Maddeler.....17
1.4 Biyo-Bazlı Poliüretanlar.....21
1.4.1 Bitkisel Yağlar.....22
1.4.2 Otokatalitik Sistemler.....23
1.5. Tez Çalışmasına İlişkin Literatür Özeti.....24
II. MATERYAL ve YÖNTEM.....26
2.1.Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....26
2.2 Kullanılan Kimyasallar.....26
2.3.Deneysel.....28
2.3.1. Dimer diamin ve Hint yağı karışımlı köpüklerin hazırlanması.....28
2.3.2. Dimer diamin esaslı otokatalitik poliol (tetraol) sentezi.....29
2.3.3.Hint yağı esaslı alev geciktirici sentezi.....30
2.3.4.Dimer diamin esaslı otokatalitik poliol ile biyobazlı alev geciktirici katkılı poliüretan köpüklerin hazırlanması.....31

III. BULGULAR ve TARTIŞMA 33
3.1. Dimer diamin esaslı otokatalitik poliolün incelenmesi 33
3.2. Hint yağı esaslı alev geciktiricinin incelenmesi 38
3.3. PU köpüklerin yapısal karakterizasyonu 39
3.4. PU köpüklerin yoğunluk ölçümleri 42
3.5. PU köpüklerin fiziksel özellikleri 42
3.6. PU köpüklerin basma testinin incelenmesi 43
3.7. PU köpüklerin TGA analizinin incelenmesi 44
3.8.Ticari Poliol ile Hazırlanan PU Köpüklerin Karşılaştırılması 46
IV. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME 48
KAYNAKLAR 50
ÖZGEÇMİŞ

ÖZET

DİMER DİAMİN VE HİNT YAĞI ESASLI BİYO-BAZLI POLİÜRETAN KÖPÜK SENTEZİ

İlk kez Otto Bayer tarafından 1937 yılında sentezlenen poliüretanlar günlük hayatımızda en sık kullandığımız polimerlerin en başında gelmektedir. Diol ile diizosiyonatın reaksiyonu ile elde edilen poliüretanlar, su bulunan ortamda su ile diizosiyanatın bir kısmı ile birleşerek CO_2 gazı açığa çıkarır ve poliüretanın gözenekli yapısını yani poliüretan köpük adını verdiğimiz ürünleri meydana getirirler. Günümüzde kullanılan ticari poliüretanların büyük çoğunluğu petrol kaynaklı malzemeler kullanılarak sentezlenir ve bu durum beraberinde çeşitli sorunlar getirir. Petrolün gün geçtikçe yükselen fiyatları, iklim krizine neden olan çevre kirliliği ve gelişen teknolojiye rağmen hala fosil yakıtlara bağlı bir endüstri olması poliüretan sektörü için olumsuz durumlardandır. Bundan dolayı endüstrinin, sanayinin ve günlük hayatın vazgeçilmez bir parçası olan poliüretan malzemelere daha çevreci çözümler bulmak elzemdir. Geçmişten günümüze biyobazlı poliüretan köpükler konusunda oldukça yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Sentetik kimyaya en uygun malzemelerden olan bitkisel yağlar çevreci poliüretan köpükler yapmak için çok kullanışlıdır. Biyo-bazlı polimerler, bitkisel yağların modifikasyonu ile elde edilmektedir ve inşaat, yapı malzemesi, plastik ve kompozit olarak kullanışlıdır. Tüm bu avantajlı durumlar, bu konu üzerindeki çalışmaları da beraberinde arttırmıştır. Bu bitkisel yağlardan yüksek doymamışlığa sahip keten yağı, tung yağı, ayçiçek yağı, soya yağı ve hint yağı bu tür çalışmalarda sıklıkla tercih edilir. Bu çalışmada hint yağı esaslı alev geciktirici ile zenginleştirilmiş dimer diamin esaslı poliol ile hint yağı birlikte kullanılarak poliüretan köpükler elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Poliüretan köpük, dimer diamin, alev geciktirici, biyobazlı poliol

Ekim 2022 **Büşra NASUHOĞLU**

ABSTRACT

DIMER DIAMINE AND CASTOR OIL BASED BIO-BASED POLYURETHANE FOAM SYNTHESIS

Polurethanes which were first synthesized by Otto Bayer in 1937, are considerable polymers that we use most frequently in daily life. They are obtained reaaction of between diol and diisocynate. İf there is a water in the system, water and isocyanate combine and realese CO_2 gase so porous structure of polyurethane is formed and they called polyurethane foam. The majority of commercial polyurethanes used today are synthesized from petrolium-derived materials and this stitutation and this situation brings along various problems. This unfavorable stitutations can be listed as cost of petrolium-derived materials, enviromental pollution and dependence on fossil fuels. Therefore, it is essential to find more environmentally friendly solutions for polyurethane materials, which are an indispensable part of industry and daily life. From past to present, a lot of studies have been carried out on biobased polyurethane foams. Vegetable oils are the most suitable materials for synthetic chemistry so they are useful for synthesizing polyurethane foams. Bio-based polymers obtained as a result of chemical modification of vegetable oils; It can be used as plastic, composite, construction building and bio-material. Highly unsaturated flax oil, tung oil, sunflower oil, soybean oil and castor oil are often preferred in such studies. In this study, castor oil based flame retardant and dimer diamine based polyol were synthesized. The synthesized polyol was mixed with castor oil and a flame retardant was added to form a polyurethane foam.

Key words : polurethane foam, dimer daimine, flame retardant, bio-based polyol

October 2022 **Büşra NASUHOĞLU**

SEMBOL LİSTESİ

mm: milimetre

kg: kilogram

m^3 : metreküp

sn: saniye

dk: dakika

R: Alkil

X: Halojen

ρ: yoğunluk

m: kütle

V: hacim

KISALTMALAR

PU: Poliüretan

PUF: Poliüretan köpük

DOPO: 9,10-dihidro, 9-oksi, 10-fosfafenantren, 10-oksit

FTIR: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometre

NMR: Nükleer Manyetik Rezonans

PMDI: Polimerik Metilen Difenil Diizosiyanat

TDI : Toluen Diizosiyanat

MDI : Metilen difenil diizosiyanat

PMDI: Polimerik Metilen Difenil Diizosiyanat

DMDEE: Dimorfolinodietil eter

DBTDL: Dibütiltin dilaurat

UV: Ultraviyole

CO : Castor oil (hint yağı)

HEA : 2-Hidroksietil akrilat

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Poliüretan Sentezinin Şematik Gösterimi 3

Şekil 1.2. Poliüretandaki Sert ve Yumuşak Segmentler 4

Şekil 1.3. Poliüretanın Kullanım Alanları 5

Şekil 1.4. PU Köpük Sentez Aşamaları 6

Şekil 1.5. Sert PU Malzemelerin (a) makro ve (b) mikro Hücre Yapısı 7

Şekil 1.6. Sert PU Köpüklerin Kullanım Alanları 8

Şekil 1.7. Esnek PU Malzemelerin Açık Hücreli Yapısı 8

Şekil 1.8. Esnek PU Köpüklerin Kullanım Alanları Yapıları 9

Şekil 1.9. PU (a) sert ve (b) esnek köpük Yapısı 10

Şekil 1.10. İntegral PU Köpüğün Açık ve Kapalı Hücre İçeren Yapısı 10

Şekil 1.11. Yarı-esnek PU Köpüklerin Kullanım Alanları 11

Şekil 1.12. PU'nın Yapısal Bölümleri 12

Şekil 1.13. İzosiyanata Katılma Tepkimesinin Şematik Gösterimi 12

Şekil 1.14. Polieter Poliolün Sentez Reaksiyonu 13

Şekil 1.15. Surfaktantların Sınıflandırılması 18

Şekil 1.16. Bütillenmiş hidroksitoluen 19

Şekil 1.17. Bir Polimer Malzemenin Yanması 20

Şekil 1.18. Trigliserit ve Diğer Yağ Asitlerinin Kimyasal Yapıları 23

Şekil 1.19. Borik asit ve anhidritler ile modifiye edilmiş poliolün sentez şeması 24

Şekil 2.1. Dimer diamin Esaslı Otokatalitik Poliol Sentezi 30

Şekil 2.2. Hint Yağı Esaslı Alev Geciktirici (CO-DOPO) Sentezi 31

Şekil 2.3. PU Köpüklerin Hazırlanması 32

Şekil 3.1. Hint Yağı FTIR Analizi 33

Şekil 3.2. Hint Yağı NMR Analizi 34

Şekil 3.3. Dimer Diamin NMR Analizi 35

Şekil 3.4. Dimer Diamin FTIR Analizi 36

Şekil 3.5. Tetraol FTIR Analizi 36

Şekil 3.6. Sentezlenen Tetraolün NMR Spektrumu 37

Şekil 3.7. Hint Yağı Esaslı Alev Geciktiricinin (CO-DOPO) NMR Spektrumu 38

Şekil 3.8. Hint Yağı Esaslı Alev Geciktiricinin (CO-DOPO) FTIR Spektrumu 39

Şekil 3.9. PUF0 FTIR Analizi 40

Şekil 3.10. PUF5 FTIR Analizi 40

Şekil 3.11. PUF10 FTIR Analizi 41

Şekil 3.12. PUF20 FTIR Analizi 41

Şekil 3.13. PU Köpüklerin Basma Test Grafiği 43

Şekil 3.14. PU köpüklerin Azot Ortamında TGA Eğrilerinin Karşılaştırılması 44

Şekil 3.15. PU köpüklerin TGA türev eğrileri 44

Şekil 3.16. PUFT FTIR analizi 45

Şekil 3.17. PUFT kodlu köpüğe ait termogram 46

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Sert PU Köpüklerin Özellikleri 7

Tablo 1.2 Esmek PU Köpüklerin Özellikleri..... 8

Tablo 1.3 PU Sentezinde Sık Kullanılan İzosiyanatlar ve Kimyasal Yapıları 13

Tablo 1.4 PU Sentezinde Sık Kullanılan Polioller ve Kimyasal Yapıları 14

Tablo 1.5 PU Sentezinde Sık Kullanılan Zincir Uzatıcılar ve Kimyasal Yapıları 15

Tablo 1.6 Sık Kullanılan Tersiyer Amin Katalizörleri 16

Tablo 1.7 Sık Kullanılan Organik Metal Tuzları 17

Tablo 1.8 Alev Geciktiricinin Sahip Olması Gereken Özellikler 20

Tablo 1.9 Alev Geciktiricilerin Sınıflandırılması 21

Tablo 1.10 Kimyasal Dönüşüm Yöntemleri ve Oluşan Poliollerin Özellikleri 24

Tablo 2.1 Çalışmada Kullanılan Kimyasallar 28

Tablo 2.2 Köpük Hazırlama Formülasyonları 1.Deneme 28

Tablo 2.3 Köpük Hazırlama Formülasyonları 2. Deneme 29

Tablo 2.4 CO-DOPO Katkılı PU Köpük Formülasyonları..... 32

Tablo 3.1 PU Köpüklerin Yoğunlukları 41

Tablo 3.2 PU Köpüklerin Yükselme ve Jelleşme Süreleri 41

Tablo 3.3 Basma Testinin Sonuçları..... 42

Tablo 3.4 PU köpüklerin TGA analizi sonuçları 45

Tablo 3.5 PUF0 ile PUFT ‘nin yükselme ve jelleşme sürelerinin kıyaslanması 46

I. GİRİŞ

1.1.Giriş

Poliüretanlar, günlük hayatımzda en sık kullandığımız polimerlerin başında gelir. Evde, otomobil ve beyaz eşya sektöründe, elektrik elektronik sanayisi gibi çeşitli alanlarda kullanım imkanı bulunan poliüretanlar; esnek süngerler veya rijit köpükler, kaplamalar, boyalar, yapıştırıcılar, ayakkabı tabanları, izolasyon malzemeleri, kendi kendine iyileşebilen veya ışık ile sertleşebilen sistemler olmak üzere çok geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Bu yaygın kullanım alanlarına sahip poliüretanların en büyük dezavantajı ise petrokimya bazlı malzemeler ile sentezlenmeleridir.Poliüretan endüstrisi ham maddelerin petrol esaslı malzeme olmasından dolayı, önemli derecede petrole bağlı bir endüstridir [1].Petrolün yenilenebilir bir kaynak olmamasından dolayı ve gün geçtikçe petrol fiyatlarının artmasıyla birlikte, bu tip malzemelerin üretim fiyatının düşürülmesi ve doğal kaynaklardan polimer elde ederek fosil yakıtlara bağımlılığın azaltılması için çalışmalar hızlanmaktadır. Günümüz şartlarında petrokimyasal bazlı ürünlerdeki azalmadan kaynaklı sürdürülebilir enerji kaynaklarına yönelme ihtiyacı, çevre kirliliğine karşı alınan önlemler ve düşük maliyet isteği, poliüretan sentezinde kullanılan ham maddeleri yenilenebilir kaynaklardan elde etme çalışmaları doğurmuştur. Bu çalışmaların ortak amacı, doğal kaynaklardan ham maddenin sürekli sağlanması, çevreye zararsız ve biyo-bazlı polimerlerin elde edilebilmesidir. Bitkisel yağlar, çok çeşitli kimyasal dönüşümlere sahip yeni ürünler elde etmek için güvenilir bir başlangıç malzemesi olarak kullanılabilecek en önemli yenilenebilir kaynaklardan biridir. Bu yağların miktarındaki bolluk ve düşük fiyatlı olması özellikle poliüretan endüstrisi için çekici bir ham madde olmasını sağlamaktadır. Kullanılabilecek yağlar genellikle soya yağı, keten yağı, tung ağacı yağı, palm yağı, ayçiçek yağı, pamuk yağı, hint yağı gibi doymamışlığı yüksek olan yağlardır. Tüm bu olumlu katkıları göz önüne alındığında biyo-bazlı poliüretan sentezinde ham maddeyi yağdan seçmek çok büyük avantaj sağlayacaktır.

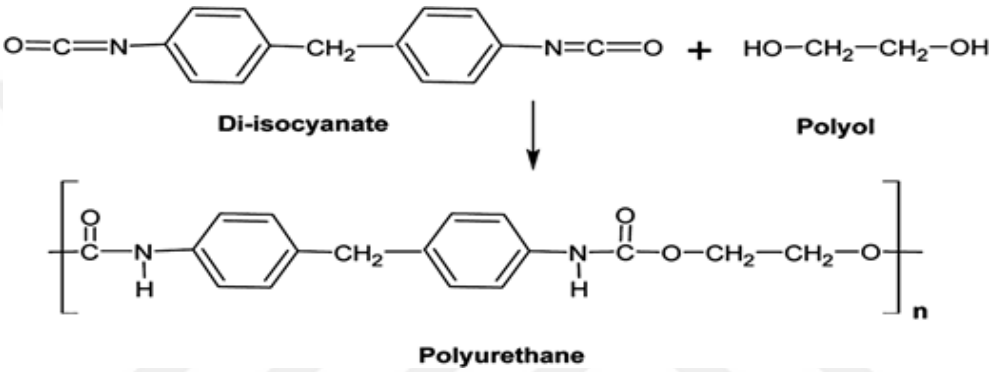
Bu amaçla bu tez çalışmasında yüksek doymamışlığa sahip ve erişimi kolay olan keten yağı seçilerek uygun yöntemler ile aynı yağdan poliol, izosiyanat, alev geciktirici ve dolgu malzemesi sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler FTIR ve ^{1}HNMR ile karakterize edilmiş ve uygun miktarlarda birleştirilerek poliüretan köpük sentezi yapılmıştır.

1.2. Amaç

Gelişen teknoloji ile insanların ihtiyaçları da günden güne değişmektedir. Değişen teknolojik ihtiyaçlara yanıt verebilen ürünlerin başında gelen poliüretan malzemeler; enerjinin geri kazanımından kullanışlı ürünler tasarlanmasına veya günlük kullanım amacıyla üretilen yataklar, ayakkabı tabanlıkları, halılar ve trafik işaretleri gibi bir hayli geniş kullanım yelpazesine sahip ürünlerdir. Değişen özelliklerine göre poliüretanların elastik olanları dericilik sektörü ve inşaat alanlarında da varlık göstermektedir. İlaç sanayi, askeri ve savunma sanayi, otomotiv sektörü, yapıştırıcı üretimi, ısı yalıtım malzemeleri gibi kullanım alanlarını saymakla bitiremeyeceğimiz poliüretan malzemelerin sürdürülebilir enerji kaynaklarından eldesi , hem maliyeti düşürmeyi hem de sera gazı emisyonlarının miktarını azaltmak ve elektrik tüketimini minimum seviyede tutarak bu çok yönlü malzemelerin doğa dostu bir ürün olmasını hedeflemektedir. Poliüretan malzemelerin üretiminde petrokimyasal kaynaklar yerine bir alternatif olarak giderek daha geniş bir hammadde tabanı içeren bitkisel yağ kaynaklı ürünler öne çıkmaktadır [2]. Bitkisel yağların tercih edilmesindeki en önemli faktörler yağların fiyatı ve bileşimleridir [3]. Dünya pazarında yağ miktarının fazla miktarda olması, herkes tarafından ulaşılabilir olması, çevre için hiçbir zararının bulunmaması ve sürdürülebilir bir kaynak olması yağları, biyo-bazlı poliüretan köpük elde etmek için en kullanışlı malzeme yapmaktadır. Bitkisel yağ bazlı poliüretan genellikle kimyasal olarak modifiye edilmiş trigliseritlerden ve bunların yağ asitlerinden üretilir. Bu çalışmalarda trigliseritlerin özellikle allilik karbon grupları, ester grupları ve karbon-karbon çift bağlarının kimyasal yöntemlerle modifiye edilmesiyle polimerler hazırlanmaktadır. Bu çalışmalarda sıklıkla tercih edilen yağlara; keten, pamuk yağı, palm yağı, ayçiçeği, soya yağı, tung ağacı yağı, hint veya kanola tohumu yağı örnek olarak verilebilir. Yüksek doymamışlığa sahip bitkisel yağlardaki yoğun çifte bağlar hidroksillenerek poliüretan sentezinde poliol olarak kullanılmaktadır. İstenilen özelliklerdeki polioller, bitkisel yağlardaki karbon-karbon çift bağı veya ester fonksiyonelliklerinden yararlanılarak çeşitli reaksiyonlarla hazırlanabilir. Epoksidasyon, transesterifikasyon, ozonoliz, amidasyon, hidroformilasyon ve tiyol-en reaksiyonları bu reaksiyonlara örnektir [4]. Yine yağ ilk aşamada N-bromosüksinamit ile reaksiyona sokularak allilik pozisyonda bromlanıp, ikinci aşamada bu bromlanmış kısımları, izosiyanat içeren trigliseritlere dönüştürmek için AgNCO ile reaksiyona sokularak izosiyanat sentezlenebilir [5]. Biz de bu çalışmada keten yağını kullanarak yukarıda tanımladığımız yöntemler ile yeşil kimya perspektifinde çıktığımız bu yolda tamamen biyo-bazlı poliüretan köpük sentezleyerek literatüre farklı ve özgün bir teknik kazandırma amacındayız.

1.3.Poliüretan

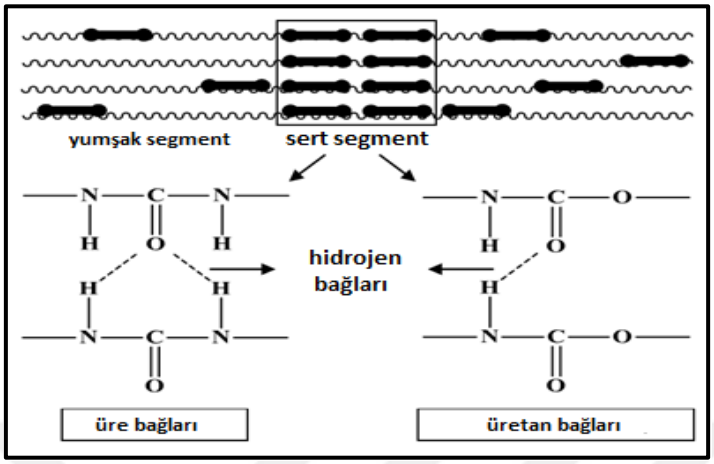
Poliüretan 1930'lu yıllardan önce ilk olarak Otto Bayer tarafından keşfedilmiştir. Poliüretanların bu denli geniş kullanımı ise ilk olarak II. Dünya Savaşı sırasında, kauçuğun o zamanlarda zor bulunur ve çok pahalı olması nedeni ile kauçuk yerine kullanıldığında görülmüştür. Savaş esnasında, poliüretandan, değişik özellikte kaplamalar gerektiren, uçak parçalarından çeşitli elbiselere uzanan geniş bir alanda malzemeler üretilmiştir. 1950'lere gelindiğinde ise poliüretanlar; yapıştırıcı, elastomer, rigid köpük ve devam eden yıllarda bugün kullanınlara çok benzer, esnek, yaylanabilen köpüklerde kullanılmıştır.Poliüretanlar bir di/poli izosiyanat ile bir diol veya poliolün kimyasal reaksiyonu sonucu elde edilir.



Şekil 1.1 Poliüretan sentezinin şematik gösterimi

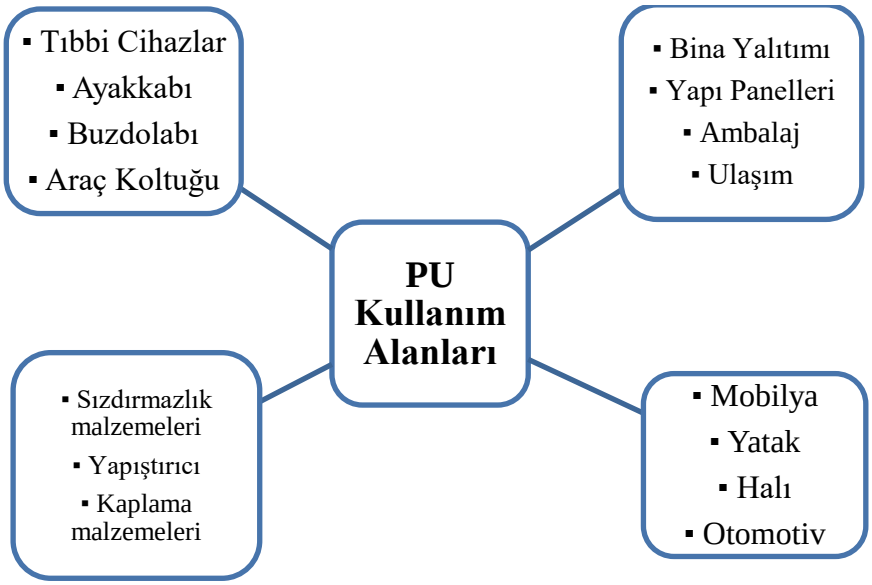
Bu iki hammadde dışında zincir uzatıcı, çapraz bağlayıcı, silikonlar ve şişirici gazlar gibi bir çok yardımcı ürünlerin değişik kombinasyonları ile poliüretan yapısı çeşitlendirilebilir [6]. Bu kombinasyonlar sayesinde de sert ve esnek köpükler, elastomerler, yapışkanlar, kaplamalar, sızdırmazlık malzemeleri gibi çok çeşitli ürün türlerinin elde edilmesi mümkün olur [7]. Poliüretan köpükler düşük yoğunlukları, yüksek mekanik dayanımları, düşük ısı iletim katsayıları ve yüksek sönümleme özelliklerinden dolayı otomotiv, mobilya, inşaat ve kozmetik sektöründe yaygın bir kullanım alanına sahiptirler [8]. Bu yaygın kullanım alanlarına sahip poliüretanların en büyük dezavantajı ise petrokimya bazlı malzemeler ile sentezlenmeleridir. Poliüretan sentezinde ham madde olarak kullanılan polioller ve izosiyanatlar son derece petrole bağlı endüstriyel malzemelerdir. Sentez öncesinde kullanılacak hammaddeler poliüretandan istenilen özellikler doğrultusunda seçilir. Genel olarak poliüretan sentezi poliol, diizosiyanat ve zincir uzatıcılar ile sentezlenmektedir. Sentezlenen poliüretan yapısına bakıldığında poliol gibi yüksek molekül ağırlığındaki yapılar poliüretanın yumuşak bölgelerini ifade ederken, diizosiyanat ve zincir uzatıcılar gibi küçük molekül ağırlığındaki yapılar ise poliüretanın sert bölgelerini ifade etmektedir. Yapı

içerisindeki poliol birimlerinin oranının artması ürünü yumuşak bir yapıya götürürken, izosiyanat ve zincir uzatıcı birimlerinin oranının artması ürünü sert yapıya doğru götürür. Şekil 1.2 ‘ de poliüretana ait yumuşak ve sert segment yapılar gösterilmştir.



Şekil 1.2. Poliüretandaki sert ve yumuşak segmentler [9]

Şekil 1.2. de gösterildiği gibi O ve N atomları poliüretan zincirindeki iki molekül arasında hidrojen bağı oluşmasını sağlar ve bu hidrojen bağları poliüretanın fiziksel özelliklerini önemli ölçüde iyileştirir [10]. Değişen fiziksel özelliklerine göre sentezlenen PU’lar çok çeşitli alanlarda kullanılabilir. PU’nun bu çok yönlü kimyası, araştırmacıların kaplama, yapışkan ve elastomerik malzemeler için sıvı, yumuşak ve kauçuksu katılardan sert termoplastik ve termoset polimerlere kadar değişen yeni malzemeler tasarlamasına olanak tanır. Tüm bu faktörler PU’ları bu tür uygulamalar için uygun ve benzersiz hale getirir [11].



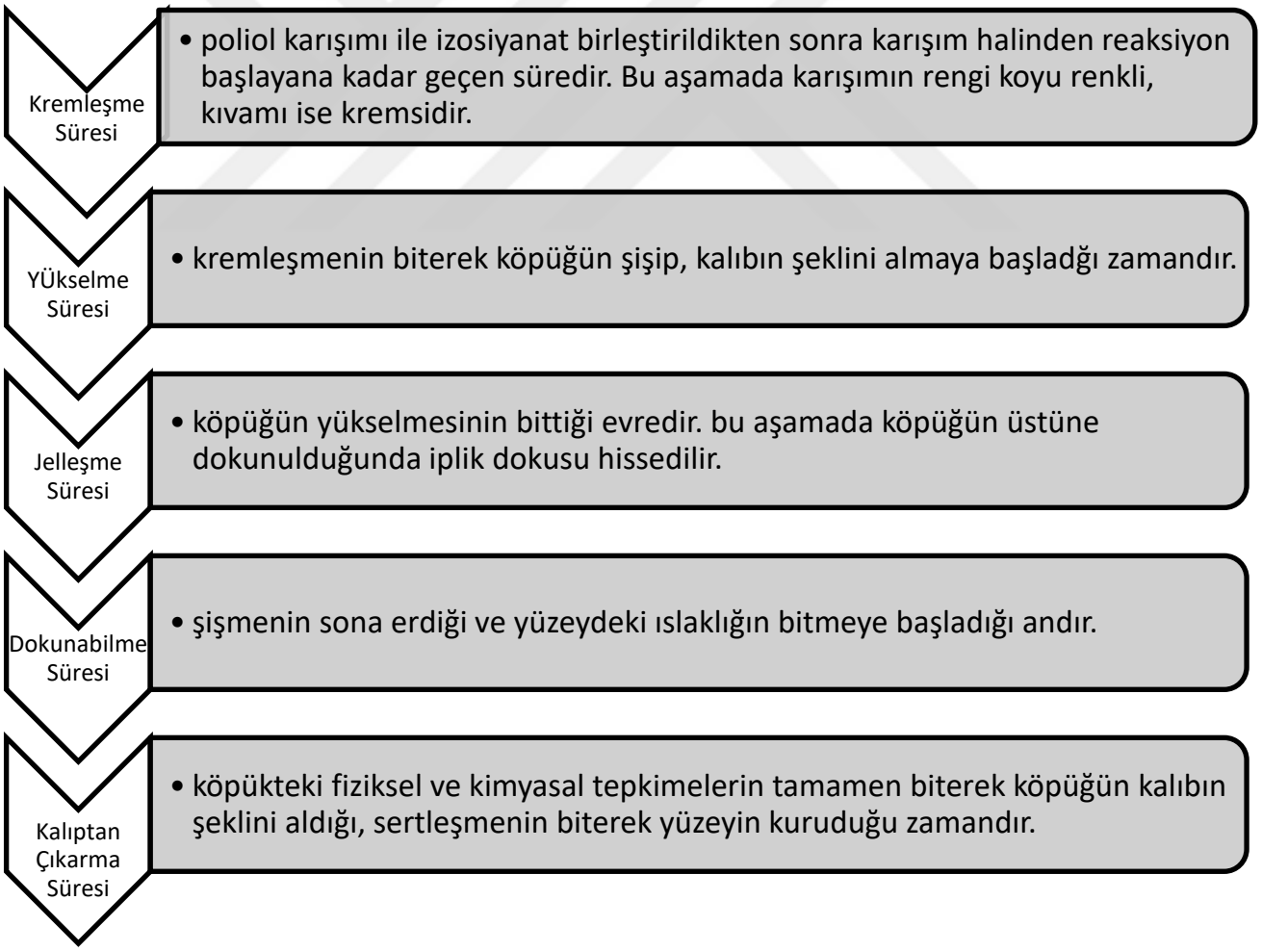
Şekil 1.3. Poliüretanların Kullanım Alanları

Bu eşsiz ve benzersiz malzemenin en çok kullanılan formu ise poliüretan köpüklerdir.

1.3.1 Poliüretan Köpükler

PU köpükler, absorpsiyon özellikler, termal özellikleri ve özgül mukavemetlerinin getirdikleri avantajlar sayesinde çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [12]. Sahip olduğu özelliğe göre PU köpükler, düşük maliyeti, kolay erişilebilirliği ve kullanım kolaylığı günlük hayatta deri, araba, mobilya, ayakkabı, inşaat sektörleri, mimari çalışmalar, elektrik ve elektronik sanayii gibi çeşitli alanlarda farklı amaçlarla sıkça tercih edilir, üretim hacminin genişliği ile de dünyada 5. sırada gelmektedir.

PU köpük sentezi için ilk olarak poliol karışımı hazırlanır. Ardından izosiyanat, şişirme ajanı ve hazırlanan poliol karışımı birleştirilerek reaksiyon başlatılır. Bu aşamada jelleşme gözlenir ve son olarak yükselme aşaması da bittikten sonra PU köpük kalıptan çıkarılarak kullanılabilir hale gelir. PU köpük sentezi aşamaları Şekil 1.4'de gösterilmiştir.



Şekil 1.4 Poliüretan köpük sentezi aşamaları

PU malzemeler, fiziksel özelliklerinin yanısıra üretim metotları ve kullanım alanlarına göre sert (rijid), esnek (flexible) ve yarı esnek (integral) PU köpükler olarak sınıflandırılabilir.

1.3.1.1 Sert (Rijid) PU Köpükler

Sert PU köpük sistemlerinde, poliol sistemi ile polimerik metilen difenilin izosiyanat (PMDI) karıştırılır ve bir kabartıcıyla genleşip sert yapıda bir köpük yapısı oluşturur. Bu köpüklerin sahip oldukları hücrelerin %90-92'si kapalıdır ve yapıları serttir. Bundan dolayı bu köpüklere sert (rijid) denir [13].



(a) (b)

Şekil 1.5 Sert PU köpüğün (a) makro ve (b) mikro ölçekte hücrelerinin yapısı [13]

Tablo 1.1 Sert PU köpüklerin özellikleri

Sert PU köpüklerin Özellikleri	
Yoğunluk	0,032 g/cm^3
Basma Mukavemet	0,344 MPa
Çekme Mukavemeti	0,344 MPa
Eğilme Mukavemet	0,413 MPa
Eğilme Modülü	0.482 MPa

Sert PU köpük sistemleri genellikle yalıtım amacı ile üretilir. Yüksek yalıtım özellikleri sayesinde enerji maliyetlerini azaltarak gerek ticari alanlarda gerekse ev aletlerinde daha konforlu ve verimli kullanım alanları oluşturur. Sert poliüretan köpükler, fazla miktarda kapalı hücre içermelerinden dolayı, havadaki nemin köpüğün içine nüfuzetmesine izin

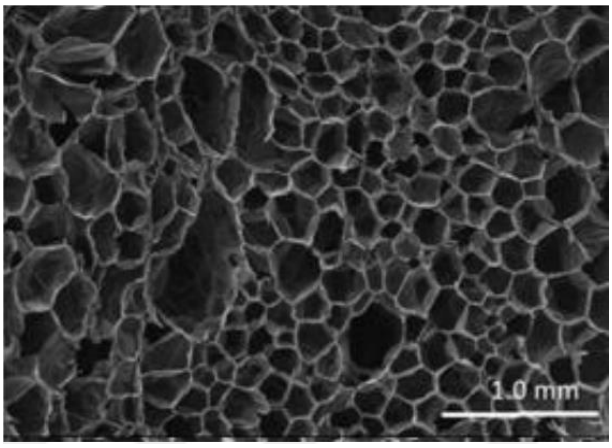
vermezler. Bu özellikleriyle birlikte düşük ısı iletim katsayısına sahip olmaları ve bu özelliklerini uzun yıllar koruyabilmeleri sayesinde poliüretanlar frigrofik taşıtlarda, soğuk hava depoları izolasyonlarında, teras, çatı duvar yalıtımlarında sıklıkla tercih edilmektedir. [14].



Şekil 1.6 Sert PU köpüklerin kullanım alanları

1.3.1.2 Esnek (Flexible) PU Köpükler

Esnek PU köpükler -halk arasında yaygın adı sünger olarak da bilinir- en az iki veya daha fazla –NCO grubuna sahip izosiyanatlar ve en az iki veya daha fazla –OH grubuna sahip polioller arasında oluşan açık hücre yapısına sahip kopolimerlerdir.

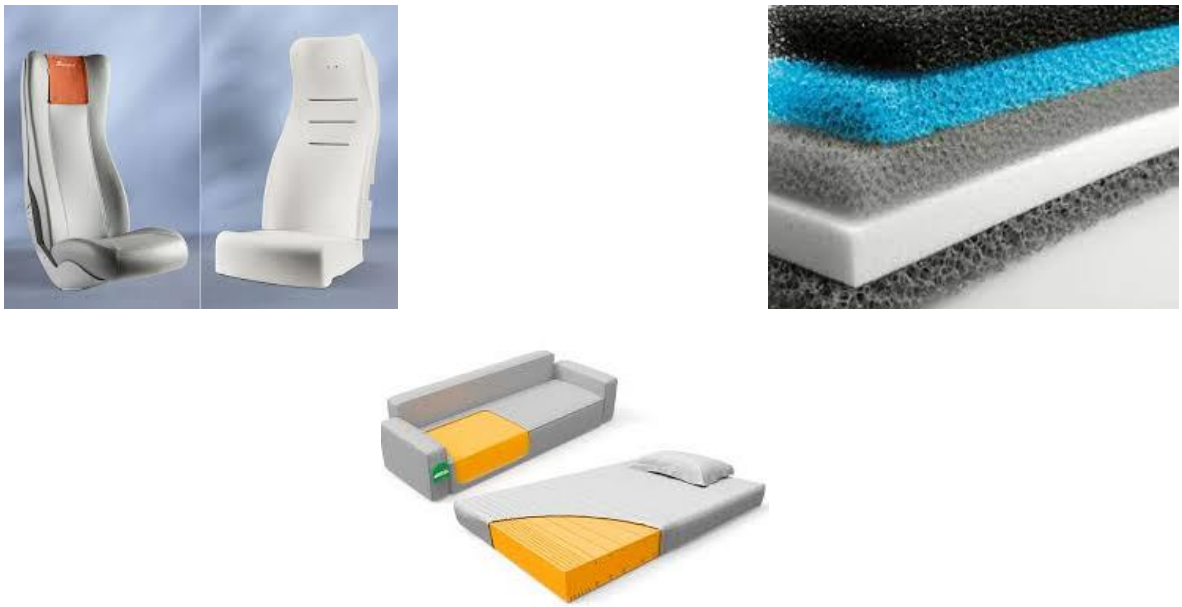


Şekil 1.7 Esnek PU malzemenin açık hücreli yapısı [18]

Tablo 1.2 Esnek PU köpük malzemelerin özellikleri

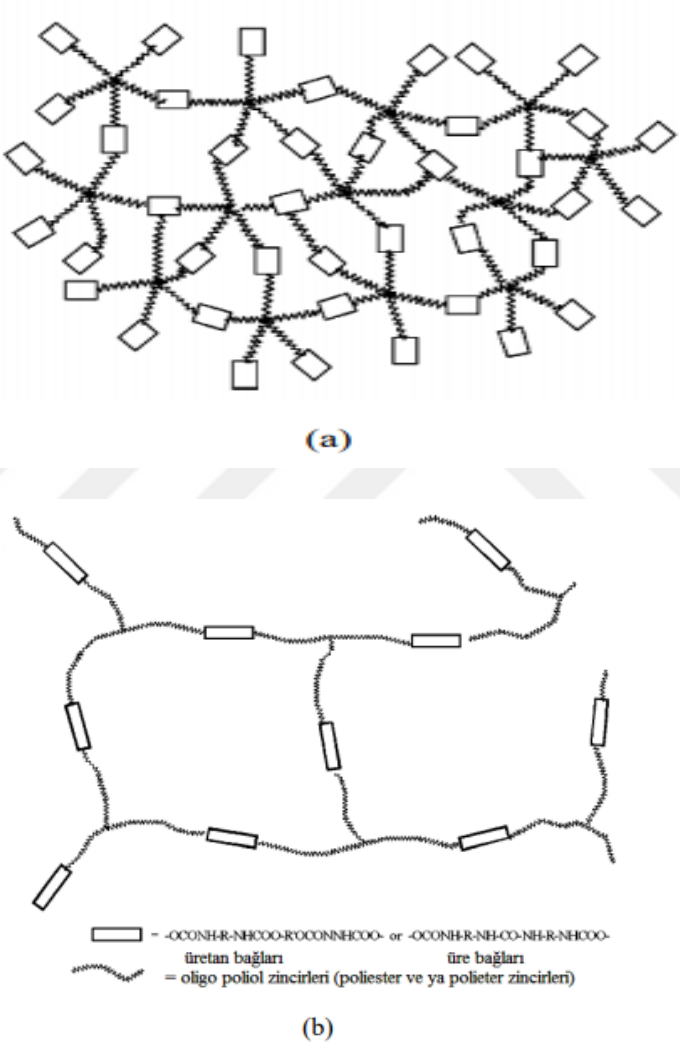
Esnek PU köpüklerin özellikleri	
Yoğunluk	0,032 g/cm^3
Modül	0,068 MPa
Çekme Mukavemeti	0,19 MPa
Uzama	%300

Sentezlendiği ilk yıllarda aromatik izosiyanatlar (TDI & MDI) ve poliester poliol kullanarak hazırlanan esnek PU köpüklerin sıcaklık ve nem dirençleri düşük kalmış ve ufalanma, parçalanma gibi sorunlar göstermiştir. 1957 yılından sonra polieter poliol kullanılmaya başlanmasıyla daha yüksek performanslı köpükler elde edilmiştir. Polieter poliol kullanımı, köpüğün daha yüksek hidroliz direncine ve daha uzun ömre sahip olmasını sağlamıştır [15]. Günümüzde teknoloji gelişmesi ve ihtiyaçlar değişmesi doğrultusunda istenilen özelliklerde yoğunlukta, elastikiyette ve sertlikte sünger üretilebilmektedir [16]. Esnek PU köpük malzemeler geniş bir kullanım yelpazesi içerir. Örnek olarak otomotiv sektörü, sünger yataklar, mobilyalar, tekstil ürünlerinde dolgu malzemeleri ve medikal yatak ve yastıklar esnek poliüretanların sıklıkla tercih edildiği malzemelerdir. [13].



Şekil 1.8 Esnek PU köpük kullanım alanları

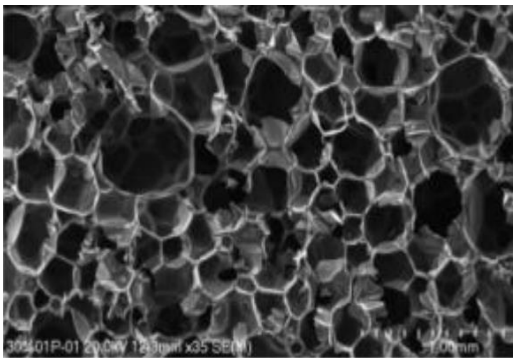
Mobilya, yatak gibi endüstrilerde vazgeçilmez konfor malzemesi olan esnek PU köpüklerin açık hücre yapısına, daha çok ısı ve ses yalıtımında kullanılan sert PU köpüklerin ise kapalı hücre yapısına sahip olduğundan bahsetmiştik. Aşağıdaki Şekil 1.9'da sert ve esnek PU köpüklerin poliol zinciri ile üretan grupları arasındaki yapılarının gösterimi verilmiştir. Yapılardan da görüldüğü üzere sert PU köpükler, esnek olanlara göre daha yüksek çapraz bağ içerir. Sert PU köpükler bu çapraz bağlı yapısı sayesinde yüksek fiziksel ve mekanik dayanım özelliklerine sahip olduğundan ısı ve ses yalıtımında kullanılır.



Şekil 1.9 (a) sert ve (b) esnek PU köpük yapısı [17]

1.3.1.3 Yarı-Esnek (İntegral) PU Köpükler

Yarı sert (integral) poliüretan köpükler (bazen yarı-rijit PU köpükler), açık hücreli, iç yapısı esnek, kabuk kısmı sert olan ve kısmen esneyebilen köpüklerdir.



Şekil 1.10 İntegral PU köpüğün açık ve kapalı hücre içeren yapısı [18].

İntegral PU köpükler önemli derecede söndürme, soğurma ve darbe emme özelliğine sahiptir. Bu özellikleri sayesinde genellikle gürültü-ses yalıtımı ve vibrasyon önlemek amacı ile kullanılır. İntegral PU köpüklerin; otomobil endüstrisi (tampon, direksiyon, kolçak, motor kaputları vites topuzu, kapı panelleri, vb.), bisiklet ve motosiklet selesi ile aksesuarları, çalışma alanı koltuk kolçakları gibi çok çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır.

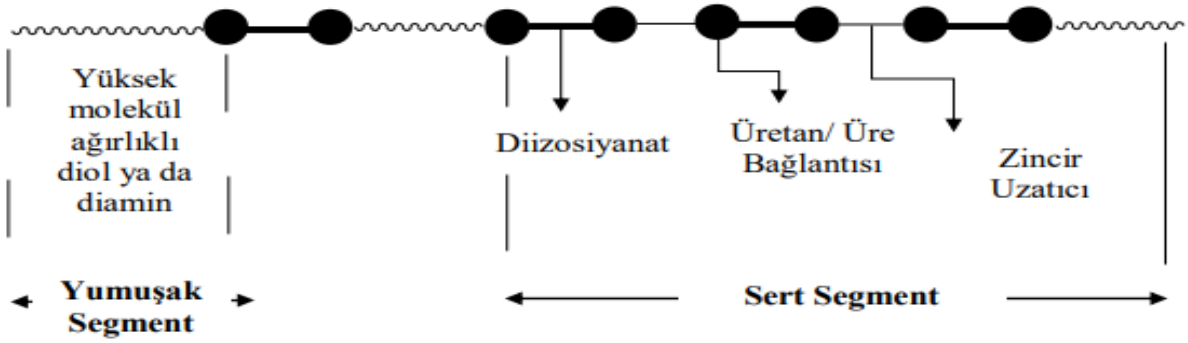


Şekil 1.11 Yarı-esnek PU köpüklerin kullanım alanları

1.3.2 Poliüretan Sentezinde Kullanılan Ham Maddeler

PU'lar sert ve yumuşak segmentlerden oluşan bir blok kopolimer çeşididir. Polioller, PU'nın yumuşak segmentini oluşturur ve bu yumuşaklık PU'na elastomerik özellik katar. PU'nun sert

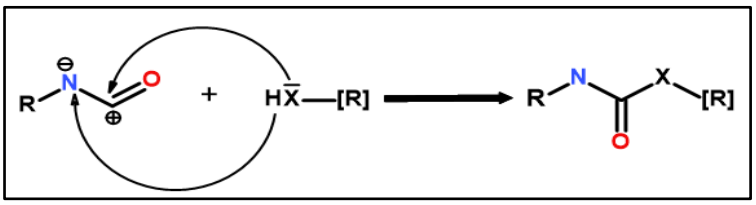
segment kısmını ise diizosiyanat ve zincir uzatıcılar oluşturur. PU'nun mekanik özelliği hakkında bize bilgi veren kısım bu sert segment kısmıdır. Aşağıda verilen Şekil 1.12'de PU yapısal bölümleri gösterilmişir [19].



Şekil 1.12 Poliüretanın yapısal bölümleri

1.3.2.1 İzosiyanatlar

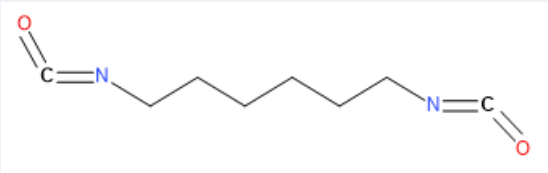
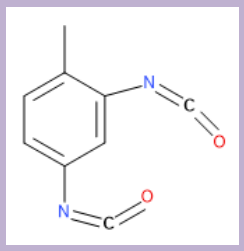
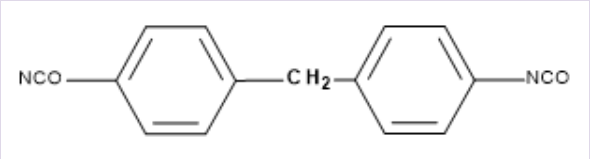
PU üretimi için temel ham maddelerden olan izosiyanatlar, ilk olarak 1849 yılında Wurtz tarafından sentezlenmiştir. Benzenin rafinasyonuyla elde edilen petrol türevi bir maddedir. Açık ve reaktif –N=C=O gruplarını içerirler [20]. Yapılarında en az 2 tane olmak üzere NCO uç grubunu içerirler. İçerdikleri bu doymamış grup sayesinde bir çok bileşikle hatta bunun yanında kendileri ile de reaksiyona girebilecek kadar reaktif bileşiklerdir [21]. İzosiyanatlar bu reaktiflikleri sayesinde aktif protonu olan nükleofiller ve tüm aktif hidrojenler ile C=N bağı üstünden katılma tepkimesi verirler [22].



Şekil 1.13 İzosiyanata katılma tepkimesinin şematik gösterimi[22].

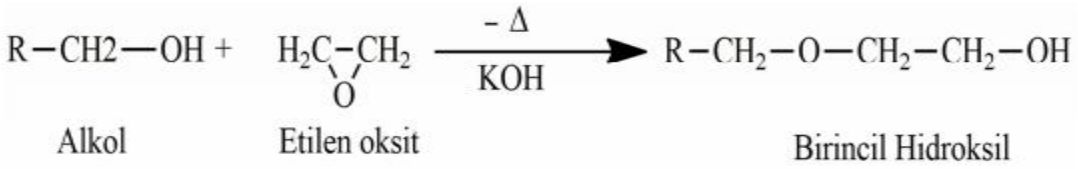
İzosiyanatların ''NCO'' içeriği kullanılacağı malzemeler için oldukça büyük önem taşır. Çünkü izosiyanatın sahip olduğu NCO yüzdesine bakılarak uygun hesaplamalar ile poliol ile reaksiyona girebilecek izosiyanat miktarı bulunur. En önemli ticari izosiyanatlar arasında içeriği %48,2 olan toluen diizosiyanat (TDI), %31,5 olan difenilmetan diizosiyanat (MDI) ve içeriği %49,5 olan hekzametilen diizosiyanat (HDI) sayılabilir [19].

Tablo 1.3 PU sentezinde sık kullanılan izosiyanatlar ve kimyasal yapıları

Hekzametilen diizosiyanat (HDI)	
Toluen 2,4-diizosiyanat (2,4-TDI)	
Metilen difenil diizosiyanat (MDI)	

1.3.2.2 Polioller

Bir PU köpük sentezlemek için yapısında en az 2 veya daha fazla hidroksil grubu bulunduran kimyasal bileşiklere ihtiyaç vardır. İşte PU sentezi için bu olmazsa olmaz kimyasal bileşikler polioller olarak adlandırılırlar. Polioller genellikle poliester ve polieter bazlıdır fakat polieter bazlı polioller daha çok kullanılmaktadır. Bunun nedeni ise poliester bazlı olanlara göre daha düşük viskozite ve maliyete sahip olmalarıdır. Alkali metal hidroksiti katalizörlüğünde bir alkilen oksit ile bir polihidroksi bileşiğinin polieter poliol oluşturma reaksiyonu Şekil 1.14'da gösterilmiştir [23].

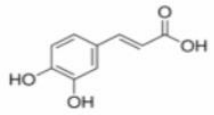
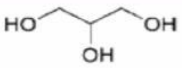
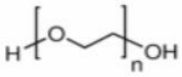
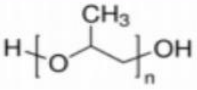


Şekil 1.14 Polieter poliolun sentez reaksiyonu

PU sentezinde çeşitli polioller kullanılır ve bu poliollerin molekül ağırlıkları genellikle 200 g/mol – 10.000 g/mol değerleri arasındadır [24]. Kullanılan poliollere örnek olarak polifenol,

polipropilen glikol, gliserin, politetrametilen eter glikoller, polietilen glikollerle birlikte diğer poliesterler ve polieterler verilebilir [25]. Tablo 1.4'de bu poliollerin kimyasal yapıları gösterilmiştir. Verilen poliol örneklerinin tamamı petrol kaynaklıdır Fakat petrolün tükenmesi ile birlikte artan fiyatlar ve daha çevreci ürünlere doğru gitme arzusunun artması nedeniyle, bu yenilenemeyen malzemeleri bitkisel yağlar gibi doğal kaynaklardan yapılanlarla değiştirmeye yönelik çalışmalar da hızla artmaktadır. Bu bağlamda poliollerin şeker veya bitkisel yağlar gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilme çalışmaları sürmektedir. Hint yağı, keten yağı ve soya yağı gibi yağlar başta olmak üzere kanola tohumu yağı, tung ağacı yağı, pamuk yağı gibi çok çeşitli yağlar direkt yapılarındaki kullanılarak ya da poliol kaynağı olarak kullanmak için reaktif hidroksil ucu oluşturularak kullanılabilirler [26]. Bu durum şüphesiz sürdürülebilir kaynakların kullanımının yaygınlaşması ve sentezlenen PU'ların daha doğa dostu ve yeşil kimya perspektifinde uzun vadede daha çevreci ürünlerin elde edilmesini sağlar.

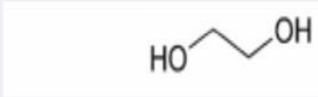
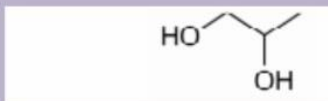
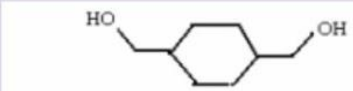
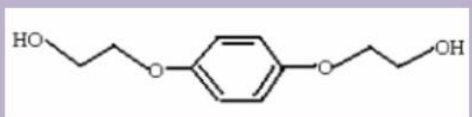
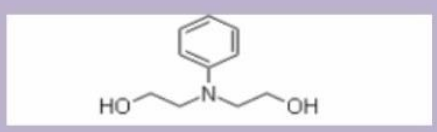
Tablo 1.4 PU sentezinde sık kullanılan polioller ve kimyasal yapıları

Polifenol	
Gliserin	
Polietilen glikol (PEG)	
Polipropilen glikol (PPG)	
Politetrametilen eter glikol (PTMEG)	

1.3.2.3 Zincir Uzatıcılar

PU'larda sert kısmın karakterinin belirlenmesinde izosiyanatlar ile birlikte önemli rol oynayan diğer bileşenler de zincir uzatıcılardır. Zincir uzatıcılar düşük molekül ağırlığına sahip polifonksiyonel bileşiklerdir ve nispeten ikincil bileşen gibi görünseler de, PU'nın fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde oldukça etkin rol oynarlar. Zincir uzatıcılar iki sınıfta değerlendirilebilir. Birincisi aromatik diamin veya diol, ikincisi ise alifatik diamin veya diol şeklindedir. Hangi türde zincir uzatıcı kullanılacağı; maliyete, PU'ın istenen mekanik özelliklerine ve kullanılan poliol ve izosiyanata göre farklılık gösterir. Alifatik ve kısa zincirli glikoller kullanıldığında elde edilen ürünler daha yumuşak ve orta mukavemetteyken, diamin türevli zincir uzatıcılar veya aromatik hidroksil gruplu uzatıcılar, malzemeye yüksek mekanik mukavemet kazandırır [27]. Sık kullanılan zincir uzatıcılar Tablo 1.5' de gösterilmektedir.

Tablo 1.5 Sık kullanılan zincir uzatıcılar [28]

Etilen Glikol	
Propilen Glikol	
1,4 Siklohekzandimetanol	
Hidrokinon dihikroksietil eter	
Etanolamin	
N-fenildietanol amin	

Ayrıca kullanılan poliol, izosiyanat ve zincir uzatıcılar haricinde; stabilizatörler, şişirme ajanları, yüzey aktif maddeler, farklı yapıda alev geciktiriciler, çeşitli dolgu maddeleri, pigmentler ve katkı maddelerinin yanı sıra ihtiyaç halinde boya maddeleri, biyositler veya bloke edici ajanlar da PU sentezinde kullanılabilir [29].

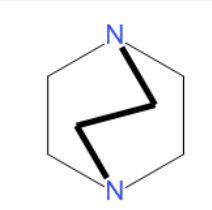
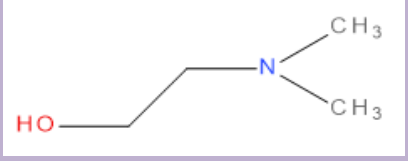
Son yıllarda bu kullanılan ham maddelerin yerini, sürdürülebilir kimya açısından yenilebilir enerji kaynaklarından elde edilebilen türevleri almaktadır. Poliol veya izosiyanatlar tamamen petrole bağlı ürünler olduğundan, bu ürünlerin petrole bağlılığını azaltmak ve çevre kirliliğini en aza indirmek için bitkisel yağların kullanımı oldukça yaygınlaşmaktadır.

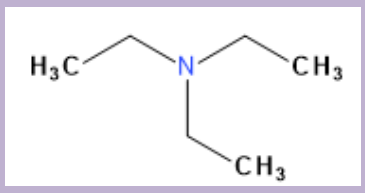
1.3.2.4 Katalizörler

Kimyasal reaksiyonları hızlandırarak tepkimelerin daha çabuk gerçekleşmesini sağlayan kimyasal maddelere katalizör denir ve PU sentezini kolaylaştırmak için elzemdir. PU sektöründe zincir uzaması,büyümesi,çapraz bağlanması ve elde edilen son ürünün özellikleri kullanılan katalizörün türüne göre farklılık göstermektedir. PU üretiminde tercih edilen katalizörler iki çeşittir. Bu katalizörler tersiyer aminler ve organik metal tuzlardır [30] ve genellikle karıştırılarak kullanılırlar.

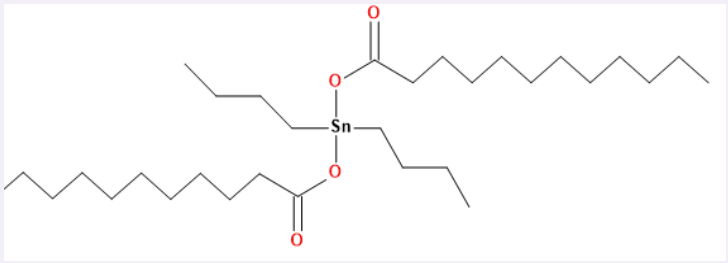
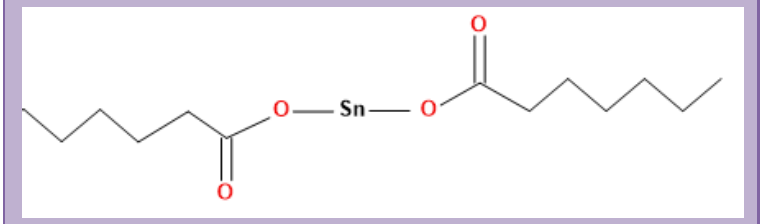
Sıklıkla tercih edilen tersiyer amin katalizörlerine trietilamin, dimetiletanolamin, trietilendiamin, tetrametilbütandiamin; organik metal tuzları katalizörlerine ise DBTDL (dibütil tindilaurat) ve kalay oktoat örnek verilebilir.

Tablo 1.6 Sık kullanılan tersiyer amin katalizörleri

Trietilen diamin	
Dimetil etanol amin	

Tetrametil bütandiamin	
TEA (Trietilamin)	

Tablo 1.7 Sık kullanılan organik metal tuzları

Dibütil kalay dilaurat (DBTDL)	
Kalay oktoat	

1.3.2.5 Yardımcı Maddeler

PU köpükler poliol, izosiyanat ve çapraz bağlayıcı/zincir uzatıcı olmak üzere temelde 3 ana bileşenden oluşurlar. Kullanılacağı yere göre istenilen özelliklere sahip PU köpükler elde etmek için çeşitli yardımcı maddeler kullanılır. Bu yardımcı maddelerin miktarı ve türü elde edilen PU köpüğün fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyici rol oynar. Şişirme ajanları, yüzey aktif maddeler (surfaktant), pigmentler, antioksidanlar, UV stabilizatörler, bakteri önleyiciler, dolgular ve alev geciktiriciler yardımcı maddeler olarak sıralanabilir.

- **Şişirme Ajanları**

Şişirme ajanları PU köpük sentezinde kullanılan en önemli yardımcı maddelerdendir. Şişirme ajanı poliol içine eklenerek PU köpüğün hem yalıtkan hem de hafif olmasını sağlar. Şişirme ajanı kullanılmadığı zamanlarda elastomer adı verilen hücresel yapıda olmayan ürünler elde edilir. Bundan dolayı istenilen gözenekli yapının elde edilmesi için şişirme ajanı kullanılmak zorundadır [31]. PU köpüğün şişmesi için farklı yöntemler vardır. Örneğin;

a) Su, izosiyanat ve poliolün reaksiyonu sonucu CO_2 'in oluşması ile PU köpük eldesi
b) Şişirme ajanı olarak halojenli hidrokarbonların poliole eklenmesi, ekzotermik reaksiyon ile sıcaklıkğın yükselmesi ile buharlaşmayla birlikte köpük oluşumu ve PU köpük elde edilmesi
c) Hava reaksiyona sokularak şişirme yapılması ve köpük eldesi [32]

- **Yüzey Aktif Maddeler (Surfaktant)**

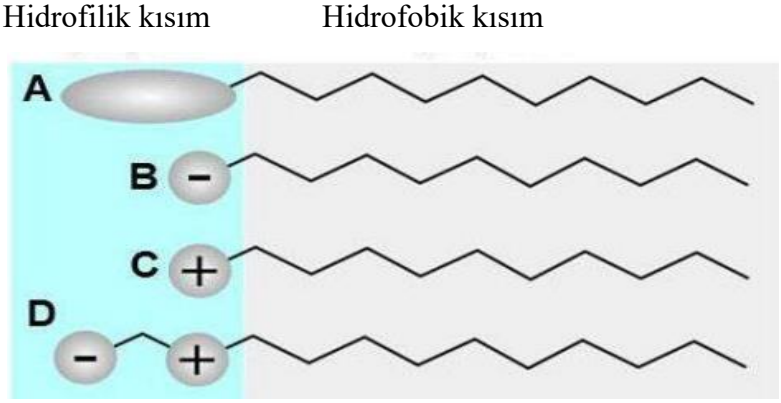
Yüzey aktif maddeler hidrofilik ve hidrofobik uçlardan oluşan, suda veya sulu çözelti içinde çözündüğünde yüzey gerilimi etkileyen (genellikle azaltan) kimyasal bileşiklerdir. En basit tanımıyla su ile havannın birleştiği noktoda yoğunlaşır sıvının yüzey gerilimini azaltır. Yüzey aktif maddeler 4 kategoriye ayrılır.

a) Non-anyonik surfaktantlar; hidrofilik kısmında yük olmayanlar

b) Anyonik surfaktantlar; hidrofilik kısmında negatif yüke sahip olan

c) Katyonik surfaktantlar; hidrofilik kısmında pozitif yüke sahip olan

d) Amfoterik surfaktantlar; pH'a bağlı olarak anyonik ve katyonik özelliklere sahip olan



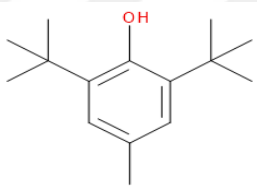
Şekil 1.15 Surfaktantların sınıflandırılması [33]

- **Pigmentler**

Pigmentler PU köpük üretiminde nihai ürüne renk katmak ve bunun yanı sıra korozyon önleme veya opaklaştırma gibi amaçlarla kullanılır. Organik ve inorganik yapıda olabilirler. Kullanılan pigmentin izosiyanatlar ile reaksiyona girmemesi ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olması istenir. Pigment olarak en yaygın kullanılan renklendirme malzemesi karbon siyahıdır.

- **Antioksidanlar**

PU köpükler sentezi esnasında kullanılan malzemeye göre, oksidatif dayanıksız olabilir ve bu durumda elde edilen köpüğün renk, koku gibi özelliklerinin sentez esnasında bozulmaması için antioksidanlar kullanılır. Antioksidan olarak genellikle difenilamin, benzofuran türevi bileşikler kullanılır. En yaygın olarak kullanılan antioksidan ise BHT (bütillenmiş hikroksitoluen)'dir.



Şekil 1.16. Bütillenmiş hidroksitoluen

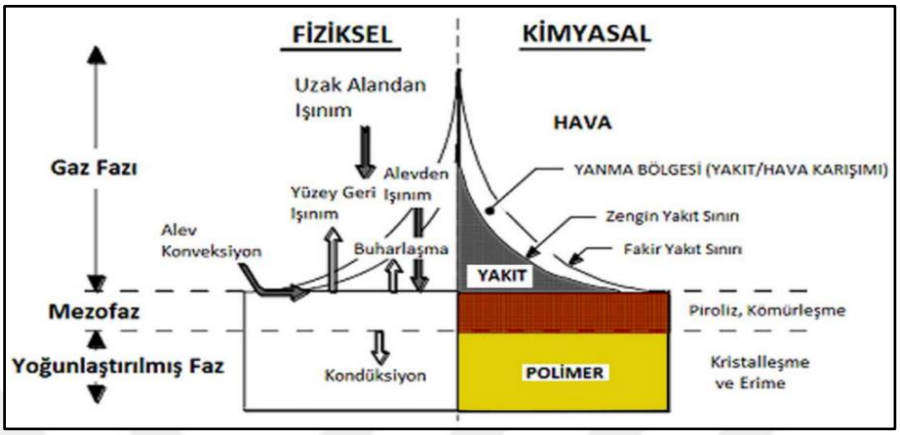
- **Dolgular**

Dolgu maddeleri PU köpük üretiminde farklı amaçlar için kullanılmak üzere lifli dolgular ve mineral dolgular olarak ikiye ayrılır. Aramid elyaf, cam elyaf gibi lifli dolguların kullanım amacı ürünlerin çalışma sıcaklığı aralığını arttırmak ve ürüne sertlik kazandırmak amacıyla kullanılırken, baryum sülfat, kil gibi mineral dolgular yarı sert ve sert köpüklerin basınca karşı dayanımı arttırmak ve çoğunlukla PU maliyetini düşürmek amacıyla kullanılır. Dolgu maddeleri, PU malzemelerin üretim aşamasında alev geciktiriciler ile birlikte poliol içerisine eklenir [34].

- **Alev Geciktiriciler**

Hayatımızın vazgeçilmez ürünlerinden olan PU esaslı malzemeler, kolay üretilmesi, dayanıklı olması, elektriksel yalıtkanlığa sahip olması, enerji sönümleme kabiliyeti ve korozyona karşı dirençli olması sayesinde birçok alanda kullanılmaktadır. Tüm bu faydalı özelliklerinin yanı sıra, PU malzemelerin kolay tutuşan ve yanabilen malzemeler olduğu da kaçınılmaz bir

gerçektir. Bu yanma sırasında açığa çıkan zehirli gazlar ve emisyonlar ciddi zararlara yol açmaktadır. Bundan dolayı PU malzemelerin yanma dirençlerini ve ısıl kararlılıklarını arttırmak için çeşitli katkı malzemeleri kullanılır ve bunlara alev veya yanma geciktiriciler adı verilir [34].



Şekil 1.17 Bir polimer malzemenin yanması[34]

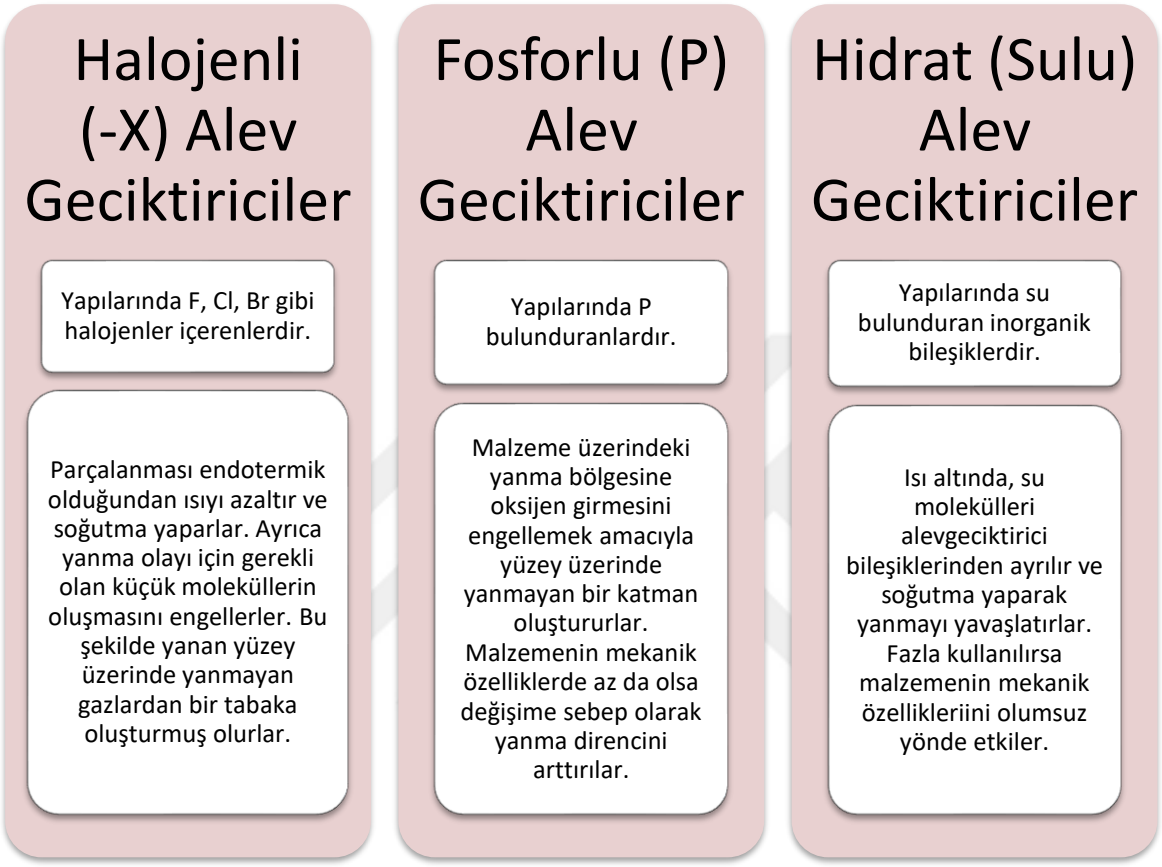
İdeal bir alev geciktiricinin sahip olması gereken bir takım özellikler vardır. Yanma geciktirmesi, maliyetinin az olması ve yasal kurallara uygunluk göstermesini yanında istikrarlı ve güvenilir olması en önemli özelliklerdendir. İdeal bir yanma geciktiricinin sahip olması gerekenler Tablo 1.8 ‘de gösterilmiştir.

Tablo 1.8 İdeal Alev geciktiricinin sahip olması gereken özellikler [35]



Yanma olayı için gerekli olan oksijen, yakıt ve ısı gibi faktörlerden birini bazen birden fazlasını sınırlayıp yanmayı durdurmayı veya mümkün olduğunca yavaşlatmayı amaçlayan yanma geciktiriciler, 3 grupta incelenir.

Tablo 1.9 Alev geciktiricilerin sınıflandırılması



Halojenli alev geciktiricilere oktabrom difenil eter, poliklor bifenil, dekabrom difenil eter; fosforlu alev geciktiricilere amonyum polifosfat (APP), 2-etilhekzil difenil fosfat; hidrat (sulu) alev geciktiricilere ise alüminyum trihidroksit ve magnezyum hidroksit örnek olarak verilebilir [36].

İyi bir alev geciktirici malzemenin yanmaya karşı direncini arttırmalı fakat bunu yaparken malzemenin mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklerini düşürmemelidir [37]. Malzemeye koyulacak yanma geciktiricilerin oranları, alev geciktirici türlerinin farklı PU sistemlerindeki etkilerinin farklı mekanizmalar ile gerçekleşmesinden kaynaklı olarak uygulamaya göre farklılık gösterir [36].

1.4. Biyo-bazlı Poliüretanlar

Son yıllarda ham petrolün tükenmesi, küresel ısınma tehdidi ve CO_2 emisyonu konusu ele alındığında bu durumlar bilim insanlarını petrole alternatif olabilecek monomer kaynaklarına itmiştir. Bu arayışta monomer kaynağı olabilecek malzemelerin yenilenebilir, çevre dostu ve uygun maliyetli olması önem arz etmektedir. Bitkisel yağlar, yenilebilir olmaları, kolay ulaşılabilir olmaları, nispeten daha düşük maliyete sahip olmaları ve çok geniş uygulama alanları sayesinde polimer sektöründe sıklıkla kullanılmaktadır. Günümüzde biyo-bazlı polimerler ile ilgili çalışmalara da artan bir ilgi vardır. Farklı yağlar ve farklı polimerizasyon yöntemleri kullanılarak çeşitli polimerler elde edilebilmektedir. Kullanılan bitkisel yağın özelliği, elde edilen polimerin özelliklerinde önemli rol oynamaktadır. Polimerler arasında en fazla tercih edilen poliüretanlar inşaat, otomotiv, tıp, kaplama, gıda, ilaç gibi çok çeşitli alanlarda kullanılan önemli bir polimerdir. Bu kadar geniş bir kullanım alanına sahip olan poliüretanların yenilebilir hammaddelerden elde edilebilmesi ekolojik, ekonomik ve teknolojik açıdan oldukça önemlidir. Bunun yanında ilave olarak otokatalitik sistemler de son yıllarda üzerine düşülen çalışma konularındandır. Bundan sonraki bölümde bitkisel yağlardan ve otokatalitik polimer sistemlerinden bahsedilecektir.

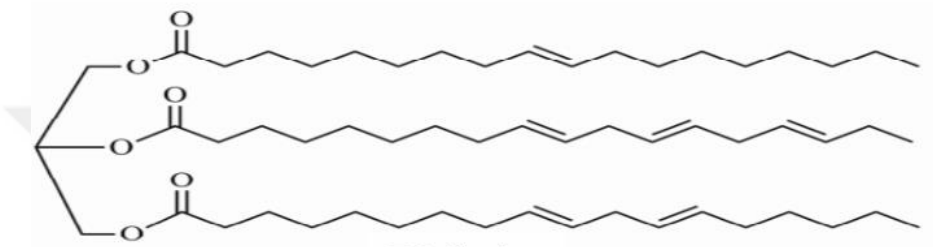
1.4.1 Bitkisel Yağlar

Son yıllarda polimerlerin ham maddelerinin, nişasta, selüloz, lignin veya lipidler gibi yenilebilir kaynaklardan elde edilmesi çalışmaları, biyo-bazlı polimer üretiminde oldukça önemli bir konu olmuştur. Sürdürülebilirlik, fosil kaynakların tükenmesi ve petrol bazlı polimerlerin çevreye verdiği zararlardan kaynaklı endişeler bu çalışmaların artmasında önemli rol oynamıştır. Bitkisel yağlar; düşük maliyetleri, ulaşılabilir olmaları ve biyolojik bozunabilirlikleri nedeniyle biyo-bazlı polimerlerin sentezi için kusursuz bir kaynaktır. Soya yağı veya keten tohumu yağı gibi bitkisel yağlar, yenilenebilir, bulunabilir ve ucuz olmalarının yanı sıra, farklı kimyasal yapıları ve yüksek sentetik potansiyelleri ile biyo-bazlı kimyasalların sentezinde oldukça verimli kaynaklar arasında gösterilebilir.

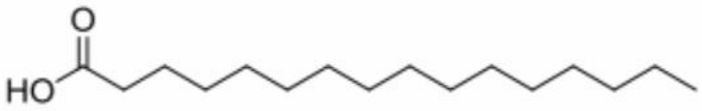
Dünyada yıllık bitkisel yağ üretimi yaklaşık 150 milyon tondan fazladır. En geniş üretim hacmine sahip olan palmiye yağıdır. Palmiye yağını, soya, kolza tohumu, ayçiçeği ve keten yağı takip eder. Bitkisel yağlar büyük oranda beslenme faaliyetlerinde kullanılır. Buna karşılık üretilen bitkisel yağların %20'si kaplama malzemeleri, plastikleştiriciler, biyo-yakıt,

yüzey aktif maddeler ve boyalar gibi alanlarda kullanılırlar [37]. 2014 yılındaki verilere göre bitkisel yağlar küresel üretimde 172 milyon ton olup, bunların %30'u sanayide kullanılmaktadır ve bu oranın %15'i PU üretiminde poliol kaynağı olarak kullanılmasıdır [38].

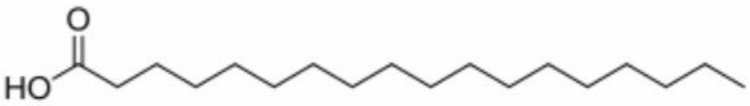
Bitkisel yağların yapıtaşı trigliseritlerdir. Trigiliseritlerin hidroliz ürünleri olan yağ asitleridir ve kimyasal özellikleri ve reaktivitesi içerdiği yağ asidinin cinsine bağlıdır. Yağ asitlerinin zincir uzunluğu 16-18 arasında ve çifte bağ içeriği 0-3 arasında değişen başlıca 5 tipi vardır. Bu yağ asitleri; palmitik asit, stearik asit, oleik asit, linoleik asit ve linolenik asittir. Tüm bu asitlerin kimyasal yapıları Şekil 1.19'da gösterilmiştir.



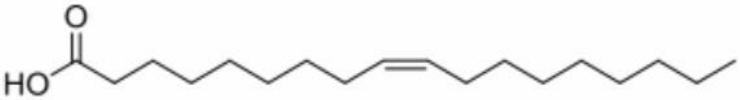
Trigliserit



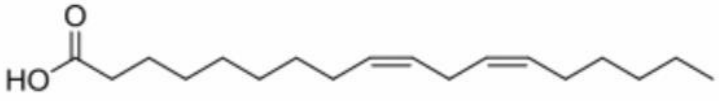
Palmitik asit (C16:0)



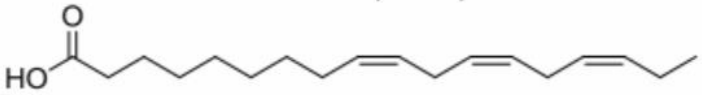
Stearik asit (C18:0)



Oleik asit (C18:1)



Linoleik asit (C18:2)



Linolenik asit (18:3)

Şekil 1.18 Trigliserit ve 5 yağ asidinin kimyasal yapıları [39]

1.4.2 Otokatalitik Sistemler

Son dönem çalışmalarında popüler olan bir diğer konu ise otokatalitik sistemlerdir. Otokatalitik sistemler, reaksiyonun tamamlanması için katalizöre ihtiyaç duymazlar. PU sektöründe otokatalitik etkiye sahip Dow Voranol 800, Dow Voranol 640 gibi ticari polioller mevcuttur. Otokatalitik polioller, PU üretiminde maliyeti arttıran katalizör kalemini düşürerek ürünün daha ucuz şekilde elde edilmesini amaçlamaktadır. Biyobazlı poliol sentezinde selüloz, nişasta, bitkisel yağlar veya şekerler başta olmak üzere çeşitli biyolojik maddeler kullanılır. Bunun haricinde ise bitkisel yağlar kullanılarak hazırlanan dimerdiamin bileşikleri de otokatalitik etkiye sahip biyobazlı poliol üretiminde oldukça etkindir. Dimer diamin sentezi için bitkisel yağlar ilk olarak sodyum tuzları ile karıştırılarak sabun haline getirilir. Daha sonra karışım içerisine HCl katılarak yağ asidi oluşturulur. Oluşan bu yağ asidinden doymuş kısımlar ayrılarak oleik ve linoleik asit karışımlarını içeren doymamış bir yağ karışımı elde edilir. Bu karışım içerisine kil eklenir ve genellikle amonyak (NH_3) ile reaksiyona sokularak amid elde edilir. Bu amid bileşiği ise tiyonül klorür ile tekrar reaksiyona sokulur ve amidden nitril elde edilir ve son olarak nitril bileşiği hidrojenize edilirek amin bileşiği elde edilir. Bu uzun ve karmaşık gibi gözüken proses oldukça kolay ve kullanışlı olmakla birlikte tamamen çevre dostudur. Hem yağ esaslı olması, hem de PUF sisteminde otokatalitik etkiye sahip olması oldukça cezp edicidir.

1.5. Tez Çalışmasına İlişkin Literatür Özeti

Daha önce de belirttiğimiz gibi geçmişten günümüze PU köpük konusunda biyo-bazlı ürünler elde etme çalışmaları yoğun bir şekilde devam etmektedir. Bu çalışmaların temelinde ürünlerin yeşil kimya çerçevesinde sürdürülebilir ve çevreci olmasının yanı sıra, günümüzde artan petrol fiyatlarıyla birlikte PU maliyetlerinin düşürülmesi ve istenilen özelliklere sahip PU köpüklerin daha düşük giderlerle elde edilmesi amaçlanmaktadır. Bundan dolayı biyo-bazlı PU köpük elde etme çalışmaları halen güncel bir konudur. Aşağıda son yıllarda yapılmış farklı çalışmaların özetleri yer almaktadır.

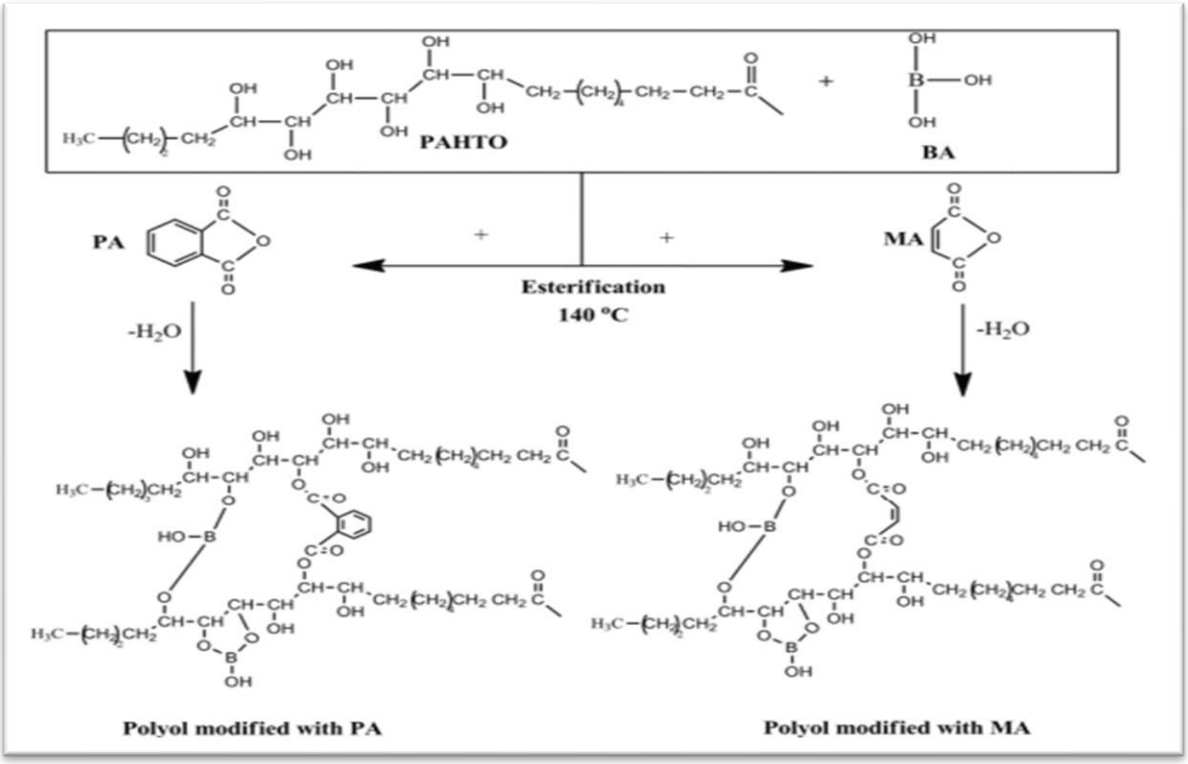
Prakash Alagi ve Sung Chul Hong 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada bitkisel yağ esaslı poliol sentezi ve bu polioller kullanılarak poliüretan hazırlanması üzerine çalışmalar yapmışlardır. Tiolen, ozonoliz, hidroformülasyon, epoksidasyon ve halka açılması, amidasyon

ve transesterifikasyon reaksiyonları ile poliollerin hazırlanmasında verimli sentetik yollar elde etmişlerdir [40].

Tablo 1.10 Kimyasal dönüşüm yöntemleri ve oluşan poliollerin özellikleri [40]

Chemical Transformation Methods	Number of Synthetic Steps	Types of Resulting Hydroxyl Groups	Number of Hydroxyl Functionalities	Hydroxyl Values (mg KOH/g)	Molecular Weight (g/mol)
Epoxidation	2	secondary	3-4	150 ~ 200	900 ~ 1,100
Hydroformylation	2	primary	>4	> 200	900 ~ 1,100
Ozonolysis	2	primary	3	200 ~ 300	500 ~ 700
Amidation	2	primary	2	50 ~ 150	500 ~ 1,200
Transesterification	1	primary	2	250 ~ 300	350 ~ 400
Thiol-ene	1	primary	>4	200 ~ 250	1,000 ~ 1,450

Amit G. Shirke ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada, tung yağından modifiye poliol sentezlemişlerdir. Shirke ve arkadaşları bu sentezi 3 adımda gerçekleştirmişlerdir [41]. İlk adımda tung yağının hidroksilasyon reaksiyonu ile hidroksillenmiş tung yağına çevrilmesi, ikinci adımda trietanolamin ile alkoliz ve üçüncü adımda ise poliester poliolun maleik anhidrit veya ftalik anhidrit ile reaksiyona girdiğinde esterifikasyonu gerçekleşmektedir. Ayrıca kimyasal modifikasyon ile, sentezlenecek olan poliüretan köpüğün özelliklerini iyileştirmesi için poliole borik asit de ilave edilmiştir.

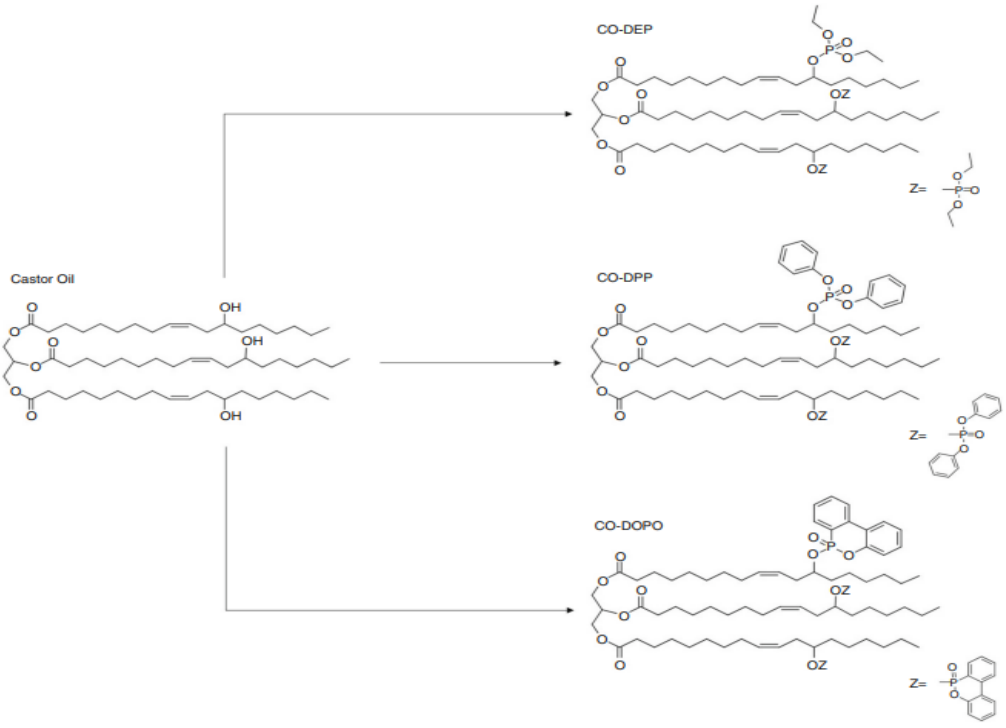


Şekil 1.19 Borik asit ve anhidritler ile modifiye edilmiş poliolün sentez şeması [41]

Juan Carlos de Halo ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada alev geciktirici olarak işlev görebilecek farklı fosforlanmış biyopolioller sentezlemişler ve bu polioller kullanılarak poliüretan köpük sentezlemişlerdir. Fosforlanmış biyopolioller elde etmek için ise İspanya bölgesinde bol miktarda bulunan üzüm çekirdeği yağını tercih etmişlerdir. Hem ham maddelerin epoksidasyonu hem de fosforik asit varlığında hidroliz reaksiyonu üzerine çalışmışlardır [42].

Aleksander Prociak ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada kolza yağından biyopoliol sentezlemişler ve rigid ve esnek poliüretan köpükler elde etmek için kullanmışlardır. Biyopolioller epoksidasyon ve oksiran halkalarının açılması olmak üzere 2 adımda sentezlenmiştir . Prociak ve arkadaşları bu polioller ile elde ettikleri poliüratan sistemleri içerisine ceviz kabuğu ve selüloz gibi çeşitli dolgu maddeleri eklemişler ve bu dolgu maddeleri ile modifiye edilen poliüretan sistemler üzerine çalışarak, modifiye edilmemiş sistem ile aralarındaki mekanik ve termal farklılıkları incelemişlerdir [43].

Bob A. Howell ve Eric A. Ostrander 2019 yılında yaptıkları bir çalışmada hint yağından alev geciktirici bileşikler sentezleşmişlerdir. Sentezledikleri, hint yağının fosforlu esterleri bileşiklerinin termal bozunmalarını incelemişlerdir.



Şekil 1.20 Hint yağından fosfor esterlerinin sentezi [44]

II. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Kullanılan Cihazlar

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi (FTIR)

Sentezlenen ürünlerin yapısı Perkin Elmer Spektrum 100 markalı FTIR cihazı kullanılarak aydınlatılmıştır.

Nükleer Manyetik Rezonans Spektrofotometresi (NMR)

Dimer diaminin ve CO-DOPO'nun molekül yapıları The Varian Mercury-VX 400 MHz BB markalı NMR ile aydınlatılmıştır.

Basma Çekme/Basma Testi Cihazı

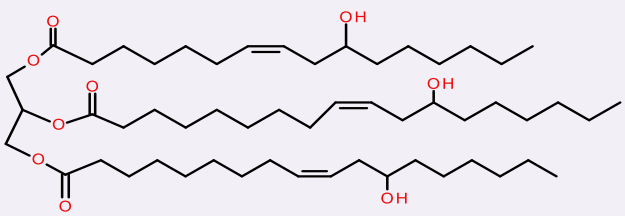
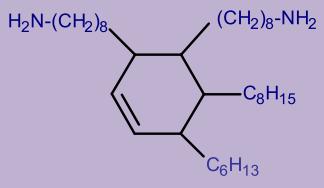
Zwick marka çekme-basma testi cihazında belirli standartları FEICA/TM1011:2015 ile verilen parametrelerle PU köpüklerin basma dayanımı ölçülmüştür.

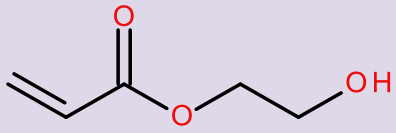
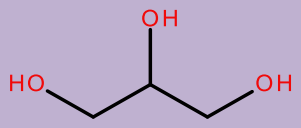
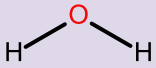
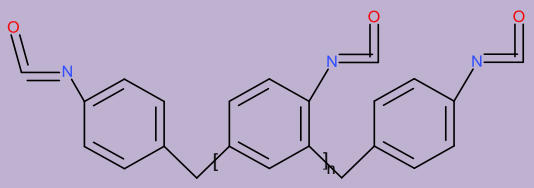
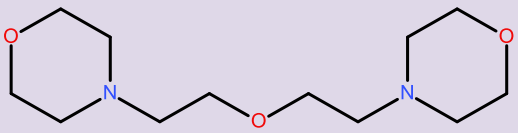
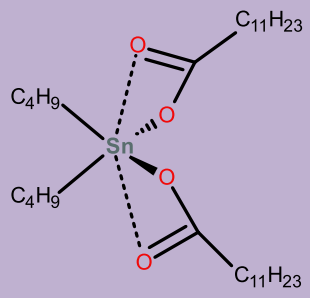
Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

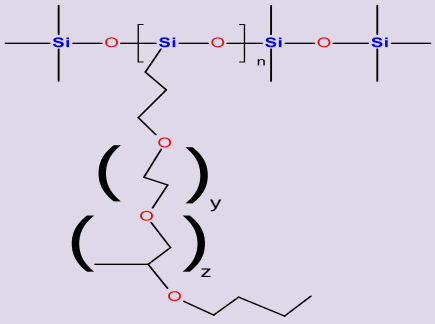
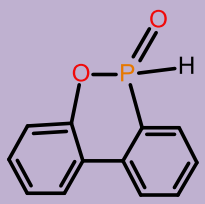
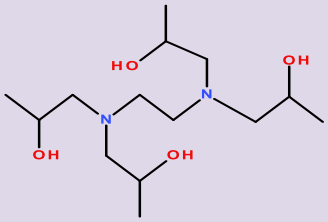
Sentezlenen köpüklerin termal ve oksidatif dayanımı azot atmosferi altında 0-700˚C sıcaklıkları arasında, köpüklerden alınan numuneler kullanılarak Perkin Elmer markalı TGA cihazı ile ölçülmüştür.

2.2.Araştırmada Kullanılan Kimyasallar

Tablo 2.1 Çalışmada kullanılan kimyasallar

Hint Yağı	
Dimer diamin	

2-hidroksietil akrilat	
Gliserin	
Su	
Polimerik Metilen Difenil Diizosiyanat (PMDI)	
DMDEE	
Dibültin Dilaurat (T12)	

Silikon (AK-8808)	
DOPO	
DOW VORANOL™ 800	

2.3. Deneysel

2.3.1 Dimer diamin ve Hint Yağı Karışımlı Köpüklerin Hazırlanması

Deney öncesi kullanılacak araçlar ve gerekçeler; köpükleri kolayca çıkarabilmek için plastik bardak, spatül, cam baget, karıştırıcı, beher, hassas terazi ve damlalıklar hazırlandı. Tüm cam malzemeler nemi önlemek amacıyla deneyden önce kurutuldu.

Çalışmanın bu bölümünde uygun köpük formunu bulmak için çeşitli formülasyonlar denendi. Denenen bu formülasyonlar aşağıdaki gibidir;

Tablo 2.2 Köpük hazırlama formülasyonları birinci deneme

Deneme 1	1 (g)	2 (g)	3 (g)	4 (g)
Dimer diamin	-	0,5	1,5	2,5
Hint yağı	7,5	7,5	7,5	7,5
Gliserin	2,5	2	1	-
Su	0,3	0,3	0,3	0,3
DMDEE	0,2	0,2	0,2	0,2
T12	0,2	-	-	-
Surfaktan	0,4	0,4	0,4	0,4
İzosiyonat index	100	100	100	100

Tablo 2.2'deki formülasyonlar ile sentezlenen köpüklerde, köpüklerin çabuk dağıldığı ve gevrek bir yapıya sahip olduğu gözlendi ve bu yüzden mekanik dayanımlaırnın iyi olmayacağı öngörülerek mekanik testleri yapılmadı. Yağ miktarı arttırılıp gliserin miktarı azaltılarak köpüklerin fiziksel özellikleri iyileştirilmeye çalışıldı. Denenen yeni formülasyonlar aşağıdaki gibidir :

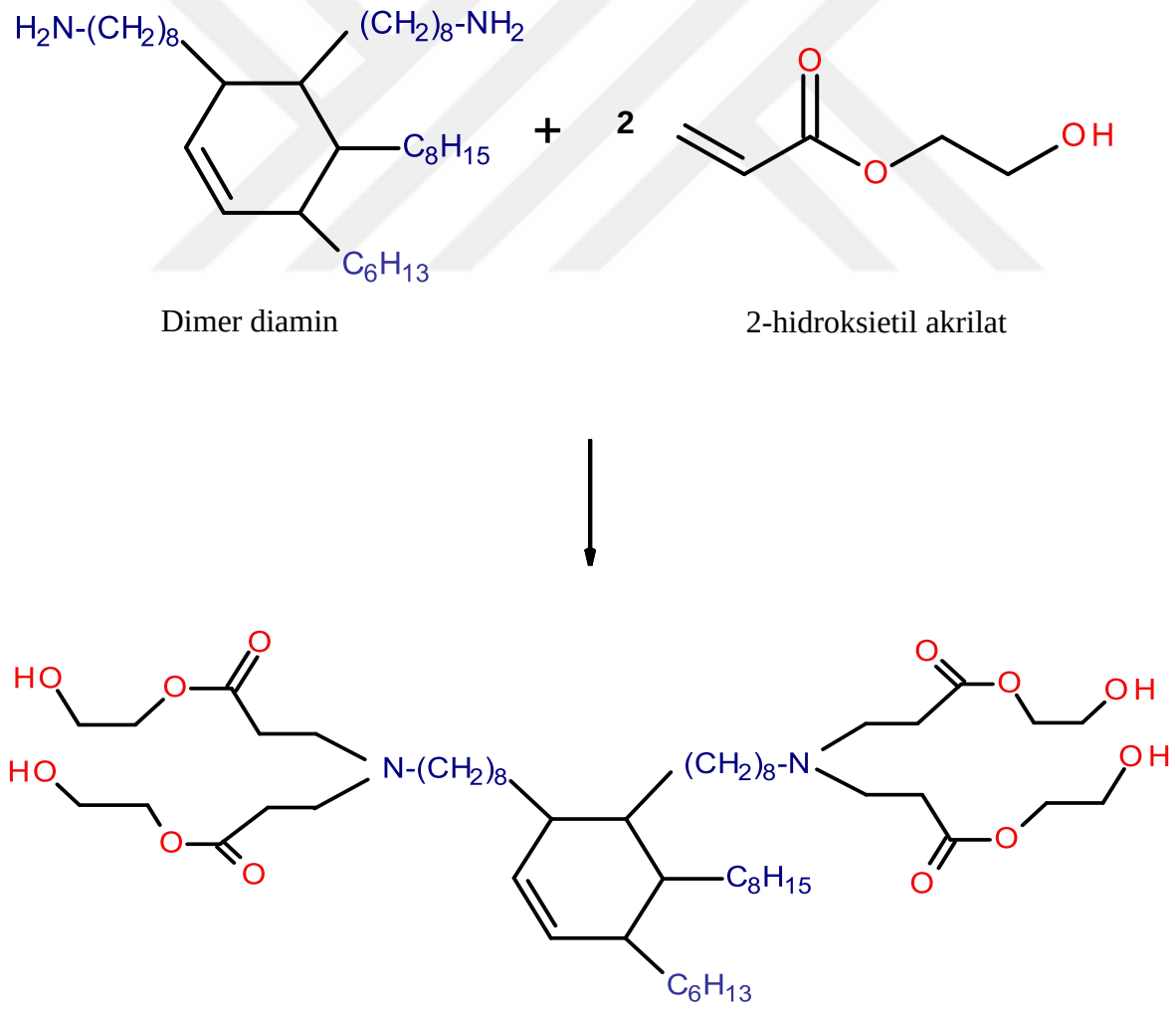
Tablo 2.3 Köpük hazırlama formülasyonları ikinci deneme

Deneme 2	1 (g)	2 (g)	3 (g)	4 (g)
Dimer diamin	-	0,5	1,5	2,5
Hint yağı	8	8	8	8
Gliserin	2	1,5	0,5	-
Su	0,3	0,3	0,3	0,3
DMDEE	0,2	0,2	0,2	0,2
T12	0,2	-	-	-
Surfaktan	0,4	0,4	0,4	0,4
İzosiyonat index	100	100	100	100

Bu sentezlerde hint yağı miktarı 8 gramda sabit tutuldu ve üzerine eklenen dimer diamin miktarları değiştirildi. Dimer diamin, hint yağı ve gliserin miktarının toplamı 10 gram olacak şekilde formülasyonlar hazırlandı. Ama sentezlenen köpüklerin fiziksel özellikleri yine istenen şekilde olmadı. Bu yüzden dimer diamin kullanılarak tetraol sentezlendi. Sentezlenen bu tetraol ile PU köpük sentezi yapıldı.

2.3.2 Dimer diamin Esaslı Otokatalitik Poliol (Tetraol) Sentezi

Deney öncesi kullanılacak araçlar ve gerekçeler; tek boyunlu balon, pipet, manyetik karıştırıcı, ısıtıcı, mezür, spatül, cam baget, karıştırıcı, beher, ve damlalık hazırlandı. 10 gram dimer diamin (0,073 mmol NH) tek boyunlu balona alınarak reaksiyon başlatıldı. Buz banyosuna alınan balon üzerine molekül ağırlığı 116,12 g/mol olan 2-hidroksietil akrilatın, 8,5 gramı damla damla olacak şekilde bir saatte reaksiyona ilave edildi. Ekleme tamamlandıktan sonra karışımda viskozite artışının çok fazla olduğu görüldü ve manyetik karıştırıcının karışımı karıştırmakta zorlandığı görüldü. Bundan dolayı reaksiyon sıcaklığı 60˚C ‘ ye yükselti ve karışım bu sıcaklık altında 2 saat karıştırılarak reaksiyon tamamlandı. Elde edilen ürün bekletildiğinde viskozitesi tekrar arttığından dolayı kullanılmadan önce kısa bir süre etüvde bekletilerek kullanılması uygun görüldü. Sentezlenen tetraolün hidroksil sayısı 221 olarak ölçüldü.

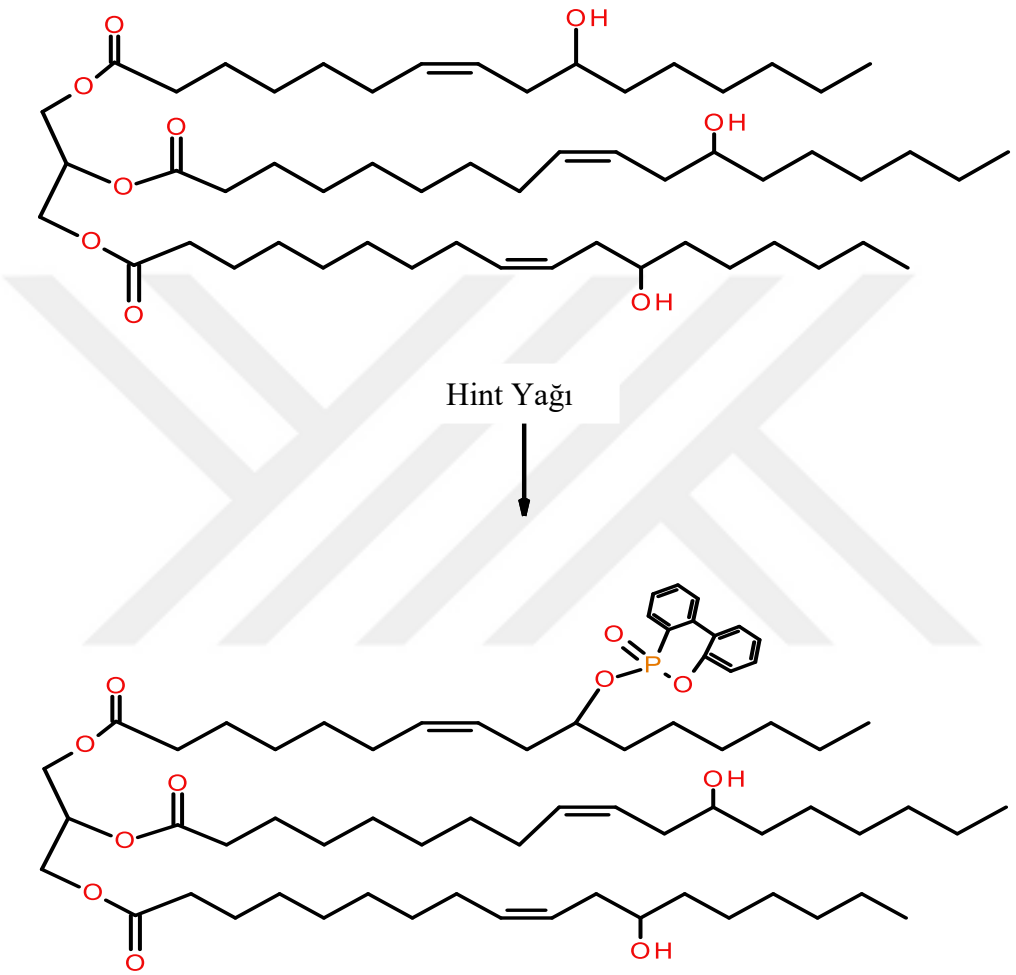


Dimer diamin 2-hidroksietil akrilat

Şekil 2.1 Dimer diamin esaslı otokatilitik poliol sentezi

2.3.3 Hint Yağı Esaslı Alev Geciktirici Sentezi

12,5 g hint yağı, 8,4 mL trietilamin ve teorik olarak OH sayılarının yarısını kapatacak kadar (5,2 g) DOPO karıştırıldı. Ardından reaksiyona 100 mL metilen klorür eklendi. Son olarak 5,4 mL karbon tetraklorür damla damla 1 saat içerisinde karışıma eklendi. Çözelti oda sıcaklığında karıştırılarak bekletildi. Reaksiyon aşağıda temsili olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Hint yağı esaslı alev geciktirici CO-DOPO sentezi
(Reaksiyon temsili olarak gösterilmiştir. Sentezde OH sayısının yarısını bağlayacak kadar DOPO ilavesi yapılmıştır.)

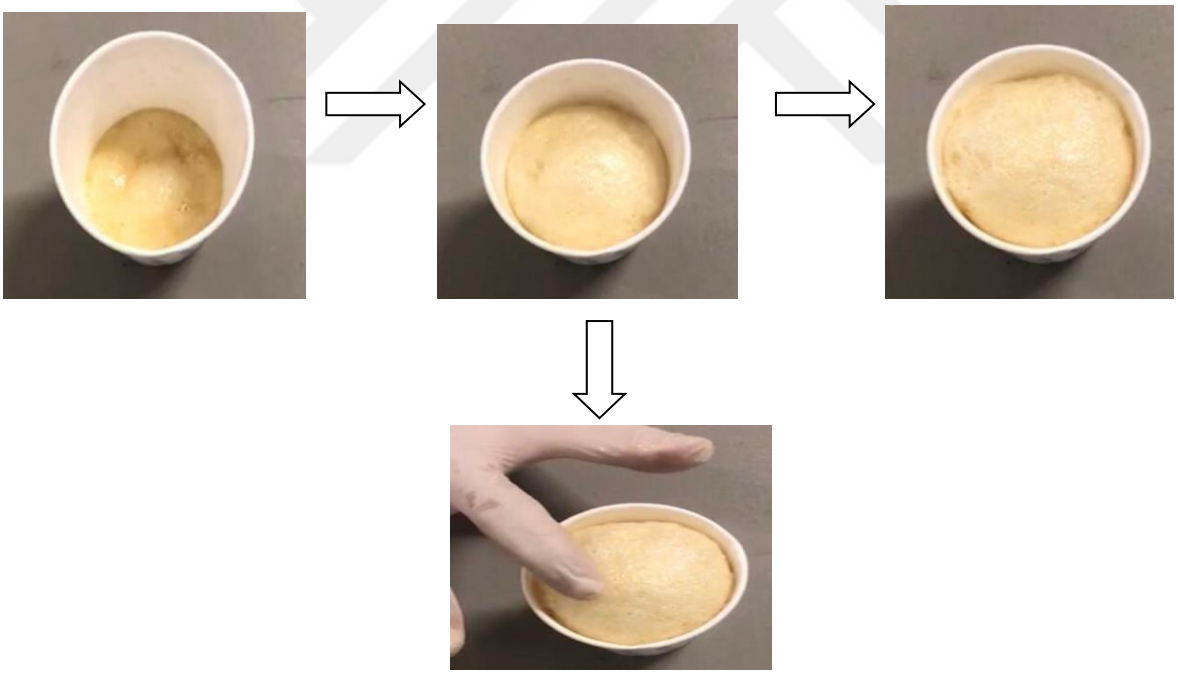
2.3.4 Dimer diamin Esaslı Otokatalitik Poliol ile Biyo-bazlı Alev Geciktirici Katkılı PU Köpüklerin Hazırlanması

Deney öncesi kullanılacak araçlar ve gerekçeler; köpükleri kolayca çıkarabilmek için plastik bardak, spatül, cam baget, karıştırıcı, beher, hassas terazi ve damlalıklar hazırlandı. Kullanılan

bu tetraol sisteminin katalizörsüz çalıştığı gözlendi ve reçeteler katalizörsüz hazırlandı.Daha önce denenen reçeteler sonucu bulunan uygun PU köpük formülasyonuna çeşitli oranlarda alev geciktirici ilavesiyle yeni köpükler elde edildi. Alev geciktirici %5, %10 ve %20 oranlarında eklendi.

Tablo 2.4 CO-DOPO katkılı PU köpük formülasyonları

	PUF0 (g)	**PUF5 (g)**	**PUF10 (g)**	**PUF20 (g)**
Hint yağı	5	4,5	4	3
Tetraol	3	3	3	3
Gliserin	2	2	2	2
Su	0,3	0,3	0,3	0,3
Surfaktan	0,4	0,4	0,4	0,4
CO-DOPO	-	0,5	1	2
İzosiyonat index	100	100	100	100



Şekil 2.3 PU köpüklerin hazırlanması

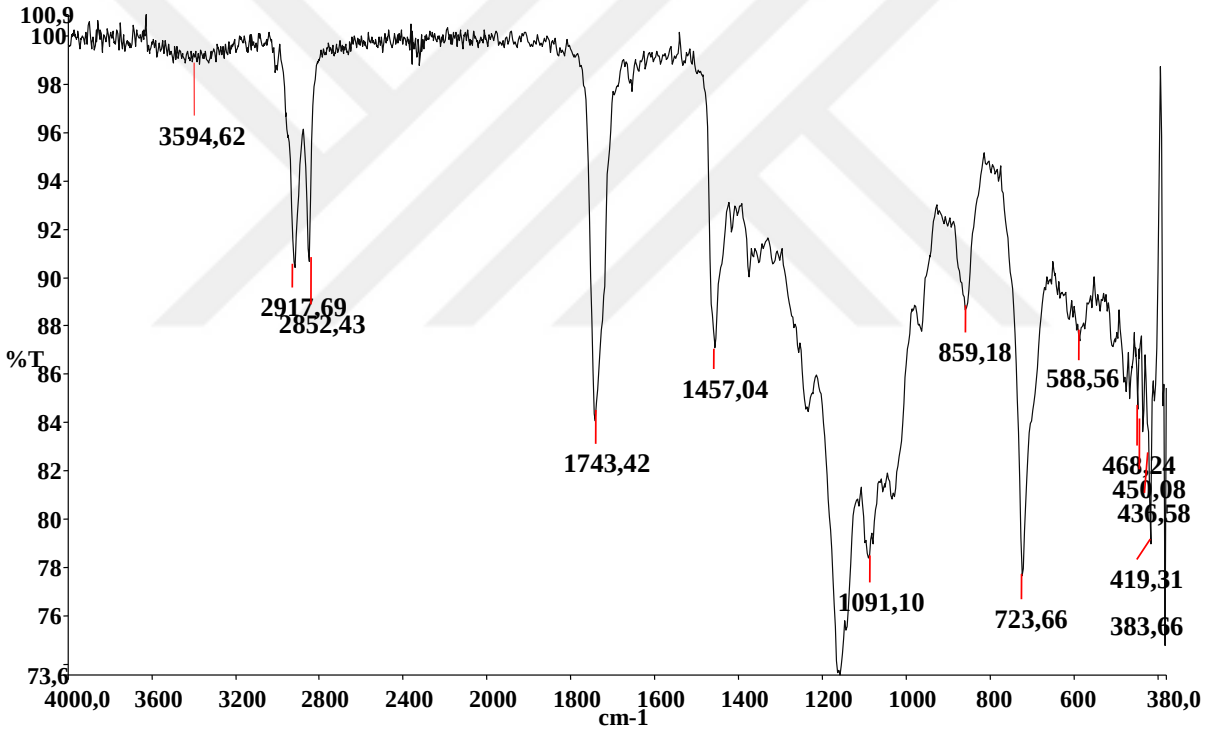
Ayrıca karşılaştırma amacıyla RA-800 numaralı ticari otokatalitik poliol ile Tablo 2.4 ‘deki formülasyon, tetraol yerine bu poliol kullanılarak tekrar hazırlanmıştır (PUFT). Hazırlanan köpüğün termal özellikleri TGA ile, yapısal özellikleri ise FTIR ile aydınlatıldı.

III. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1 Dimer diamin Esaslı Otokatalitik Poliolün İncelenmesi

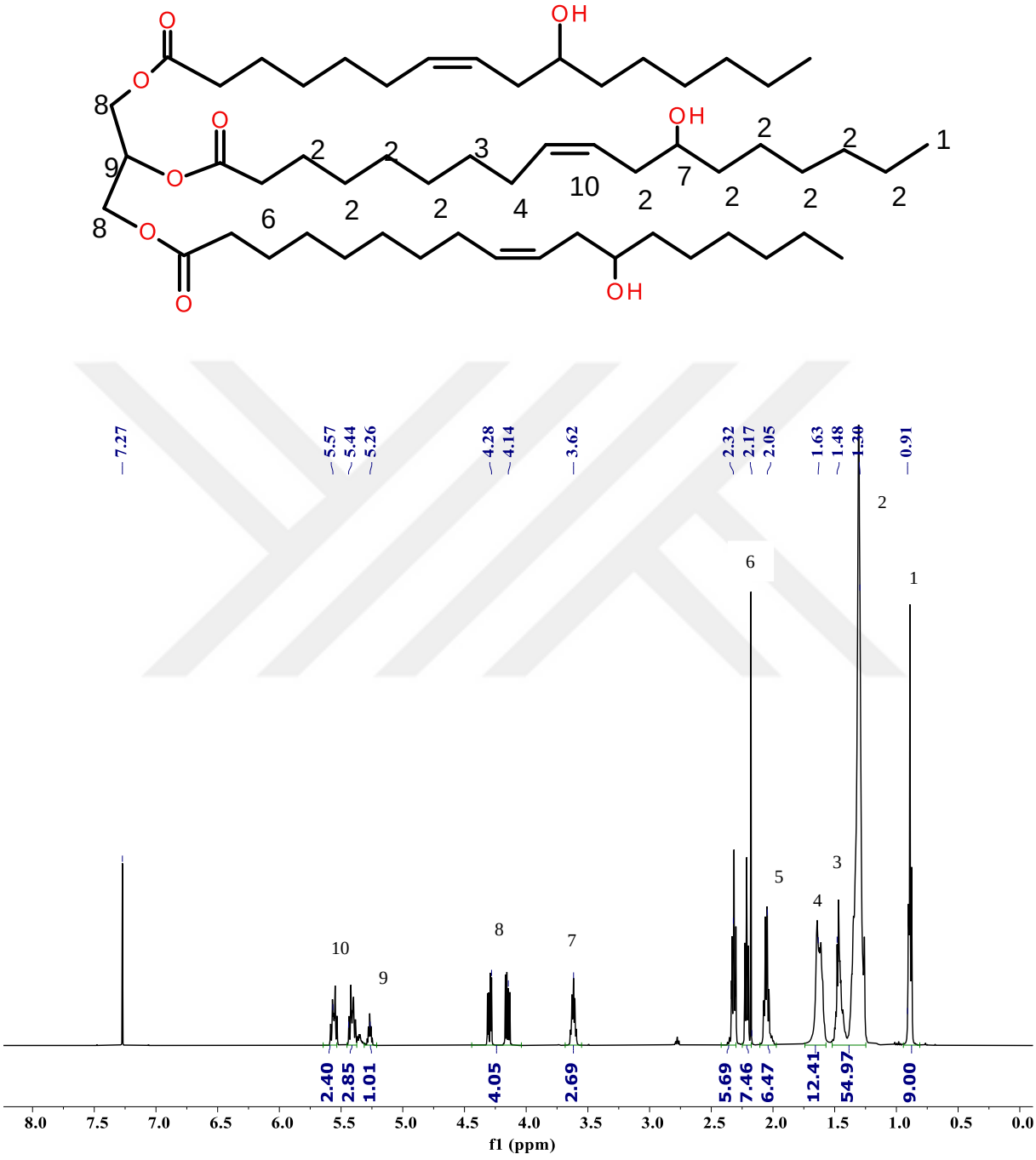
Bu amaçla bu tez çalışmasında, dimer diamin esaslı poliol (tetraol), hint yağı esaslı alev geciktirici (CO-DOPO) ve dimer diamin ve hint yağı esaslı otokatalitik PU köpük sentezi yapılmıştır. Çalışmanın ilk adımında dimer diamin ile 2-hidroksietil akrilat reaksiyona sokularak dimer diamin esaslı otokatalitik poliol sentezi yapılmıştır. Dimer diamin, hint yağı ve sentezlenen bileşiğe ait FTIR ve NMR görüntülemeleriyle molekül yapısı aydınlatılmıştır.

Şekil 3.1' de verilen hint yağının FTIR gösteriminde; 3500 cm^{-1} civarındaki geniş pik –OH grubunun gerilme titreşimlerini, 1743 cm^{-1}'de ester grubuna ait olan karbonilin (C=O) titreşimini, 1091 cm^{-1} değeri ise -C-O bağına ait gerilme titreşimlerini göstermektedir.



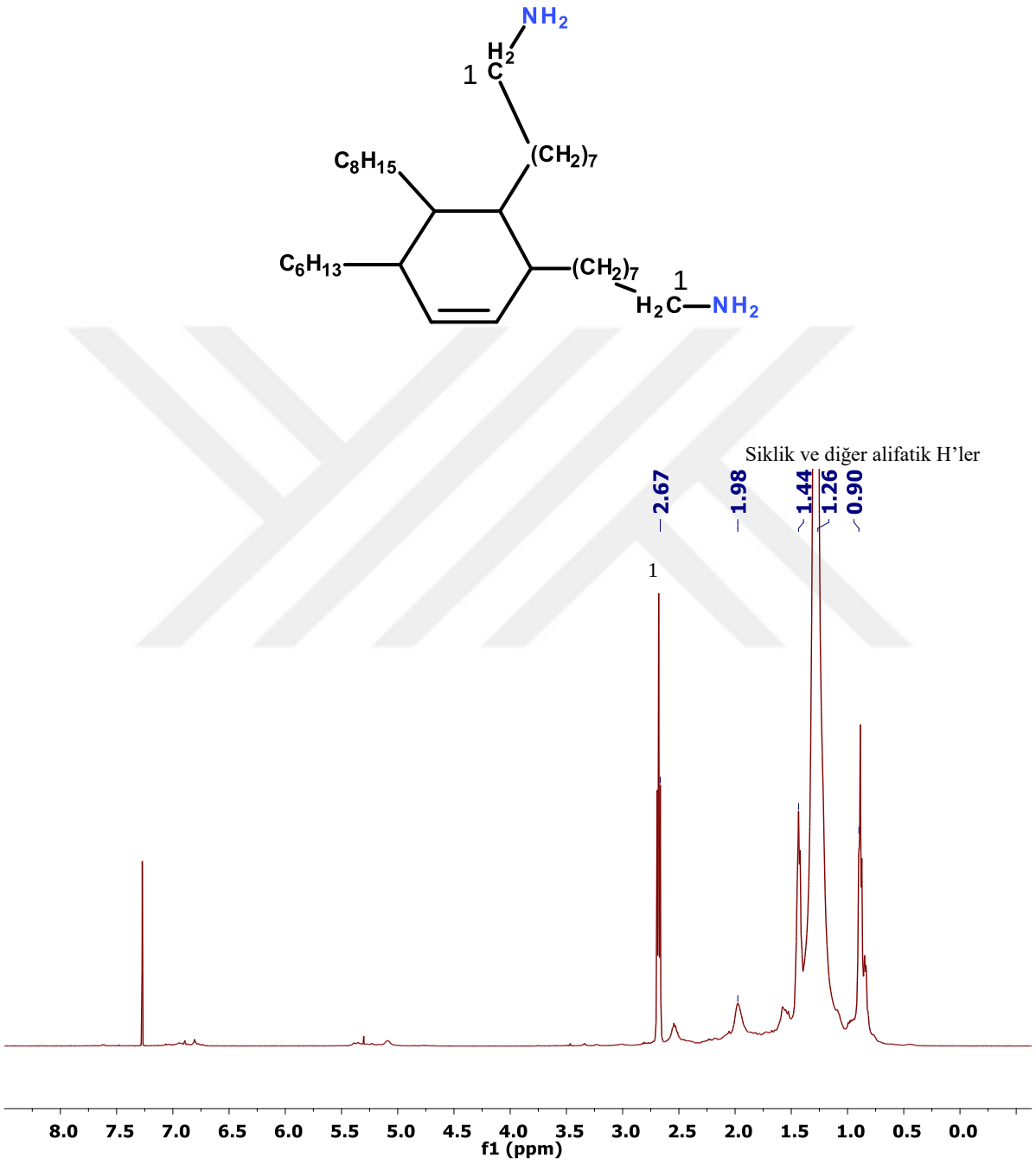
Şekil 3.1 Hint yağı FTIR analizi

Şekil 3.2 ‘de hint yağına ait NMR spektrumu verilmiştir. Yapının pikleri formül üzerinde işaretlenerek yapı aydınlatılmıştır.



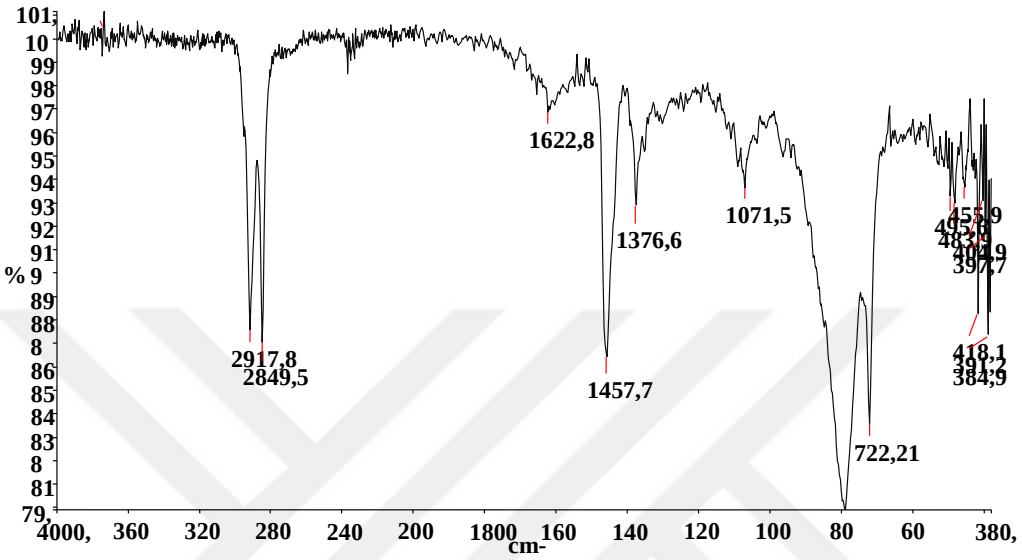
Şekil 3.2 Hint yağı NMR analizi

Şekil 3.3.'de dimer diamine ait NMR analizi verilmiştir. Spektrum büyütüldüğünde 5-5,5 ppm arasında çifte bağın hidrojenlerine ait pikleri görmek mümkün olacaktır.



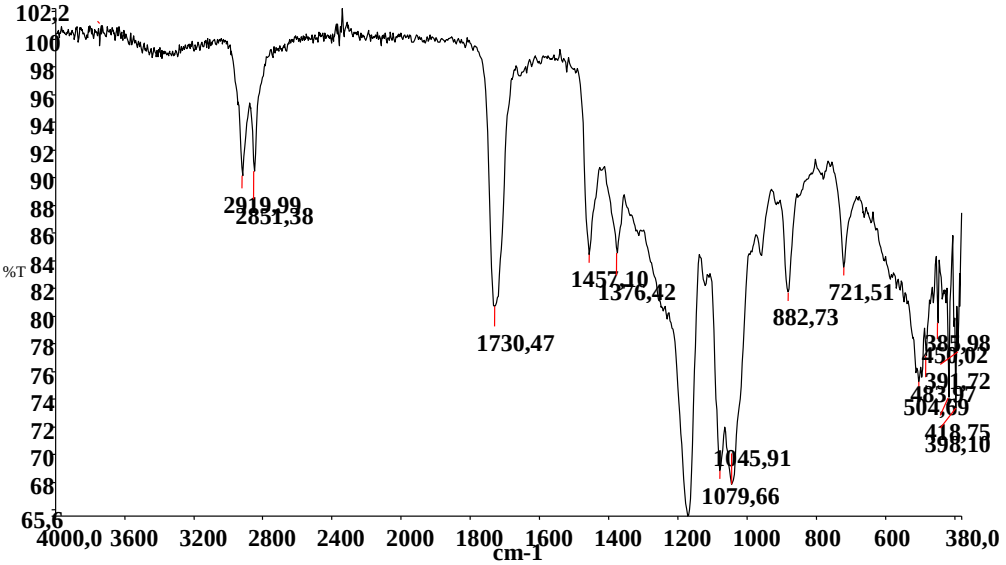
Şekil 3.3 Dimer diamin NMR analizi

Şekil 3.4'de dimer diamin bileşiğinin FTIR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma bakıldığında 1376 cm^{-1}'de ve 1457 cm^{-1} de gözlenen CH_3-CH_2 makaslama pikleri, 790 cm^{-1} ile 1610 cm^{-1} de görülenler NH_2 gruplarının eğilme pikleri göstermektedir. Ayrıca 1071 cm^{-1} de görülen C-N bağının pikidir. 2820 cm^{-1} ile 2920 cm^{-1} civarı sivri pikler CH_3-CH_2 gerilmelerini göstermektedir.



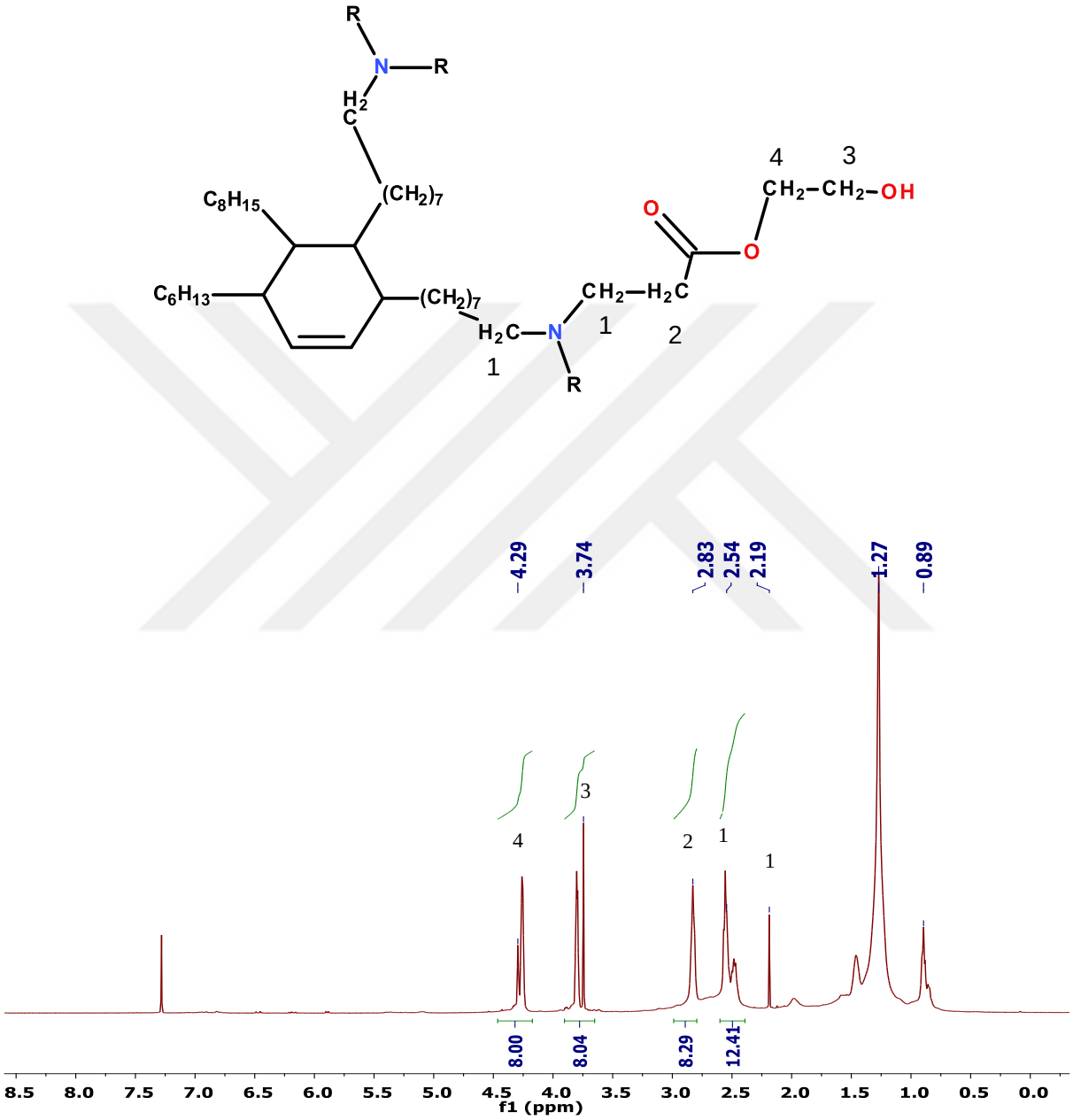
Şekil 3.4 Dimer diamin FTIR analizi

Şekil 3.5'de gösterilen sentezlediğimiz tetraolün FTIR spektrumunda ise, dimer diamin bileşiğindeki piklere ek olarak 1730 cm^{-1}'de HEA'dan gelen karbonil piki ve 3500 cm^{-1} civarındaki yayvan OH piki görülmektedir. HEA'nın FTIR spektrumu incelendiğinde 1637 cm^{-1} 'de gözlenen akrilat piki, bizim sentezlediğimiz tetraolün IR'sinde gözükmemektedir. Bu da reaksiyonun başarıyla gerçekleştiğini anlamamızı sağlamıştır.



Şekil 3.5 Tetraol FTIR analizi

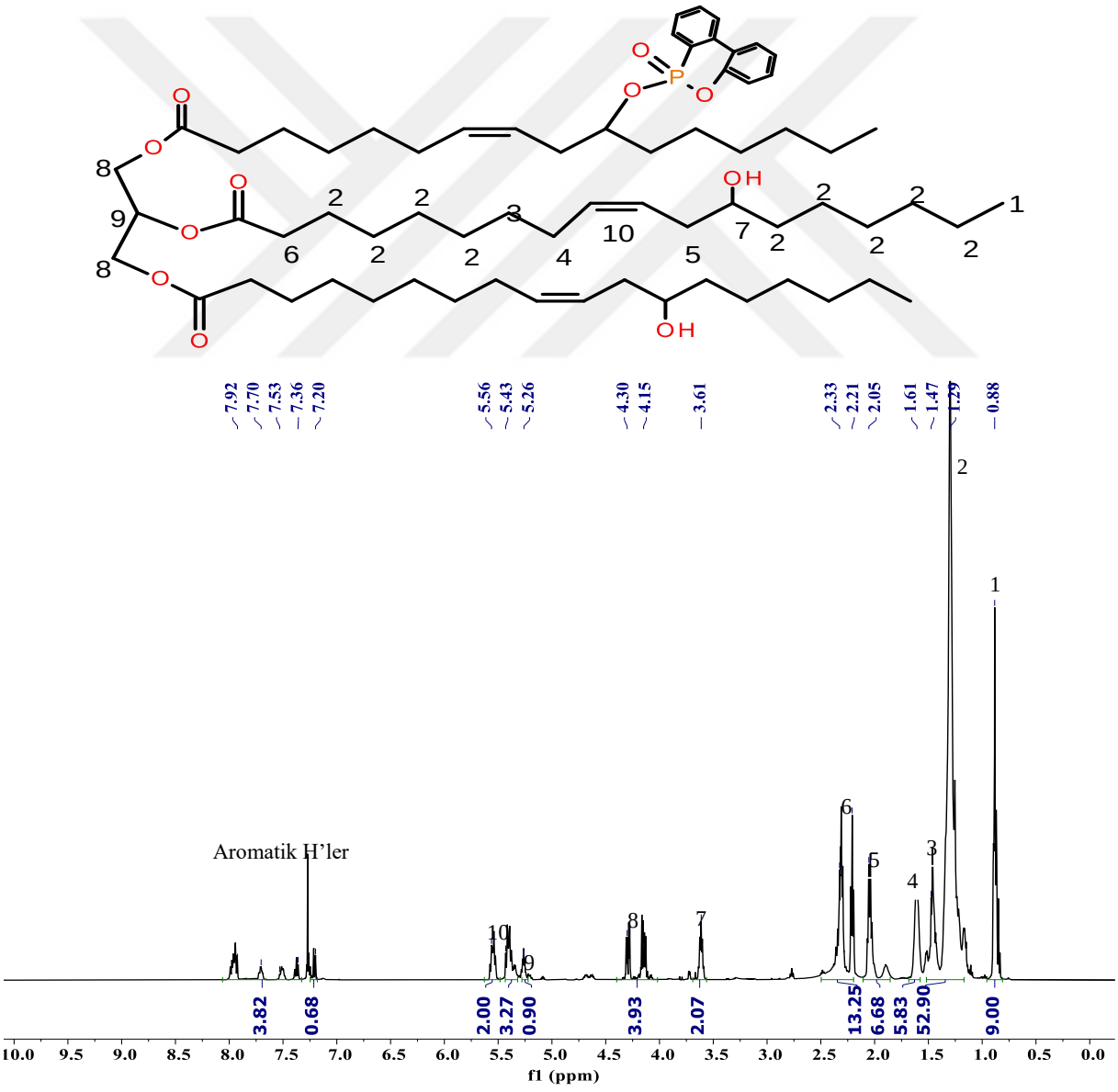
Şekil 3.6'de sentezlediğimiz tetraolün NMR spektrumuna bakıldığında 2-hidroksietil akrilatta bulunan çifte bağın etrafındaki hidrojenlerin 5-6 ppm arasında gözlenen pikleri, tetraolün NMR'ına bakıldığında gözlenmemiştir. Bu durum Aza-Micheal katılmasının başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.6 Sentezlenen tetraolün NMR spektrumu

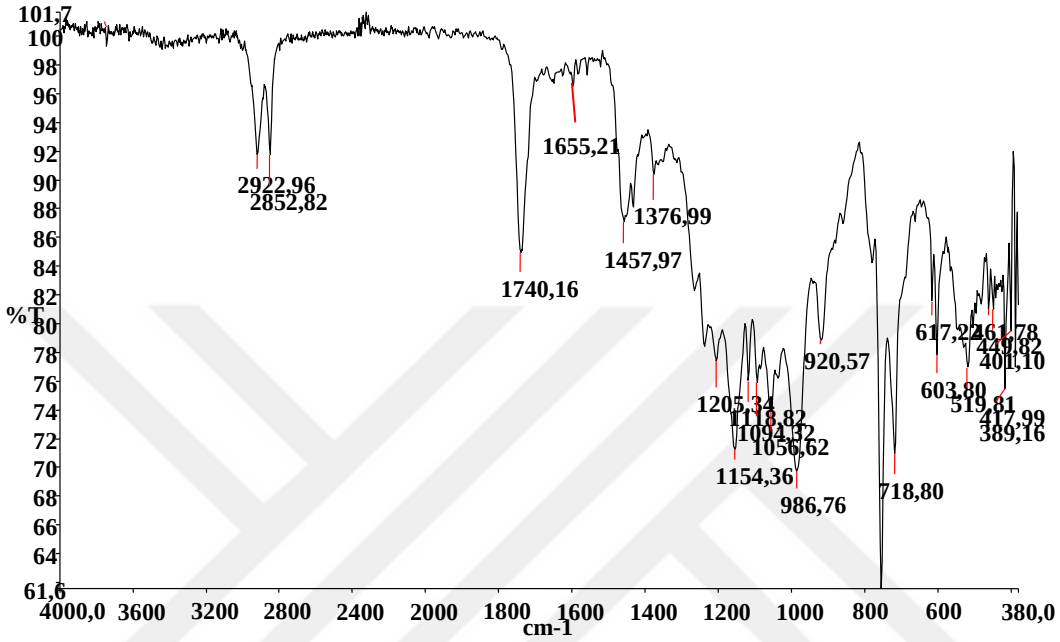
3.2 Hint Yağı Esaslı Alev Geciktiricinin İncelenmesi

Daha sonra yine hint yağı ve DOPO kullanılarak, alev geciktirici sentezi yapıldı. Böylelikle alev geciktirici de yine poliol sentezinde kullandığımız hint yağından sentezlenerek biyobazlı alev geciktirici elde edilniş oldu. Elde edilen alev geciktirici PU köpük formülasyonuna %5, %10, %20 olacak şekilde eklendi. Sentezlenen alev geciktiricinin hidrojenlerinin pikleri Şekil 3.7'de NMR spektrumunda gösterilmiştir. Literatürdeki DOPO NMR'ları incelendiğinde 8,8 ppm de DOPO'nun PH piki gözlenir. Bizim sentezlediğimiz CO-DOPO ürününün NMR'ına bakıldığında bu pikin kaybolduğu gözlenmiştir. Ayrıca NMR üzerindeki 7-8 ppm arasındaki pikler formüldeki DOPO'dan gelen aromatik hidrojenlerin piklerini temsil etmektedir ve bu da sentezin başarılı olduğunu anlamamızı sağlamaktadır.



Şekil 3.7 Hint yağı esaslı alev geciktiricinin (CO-DOPO) NMR gösterimi

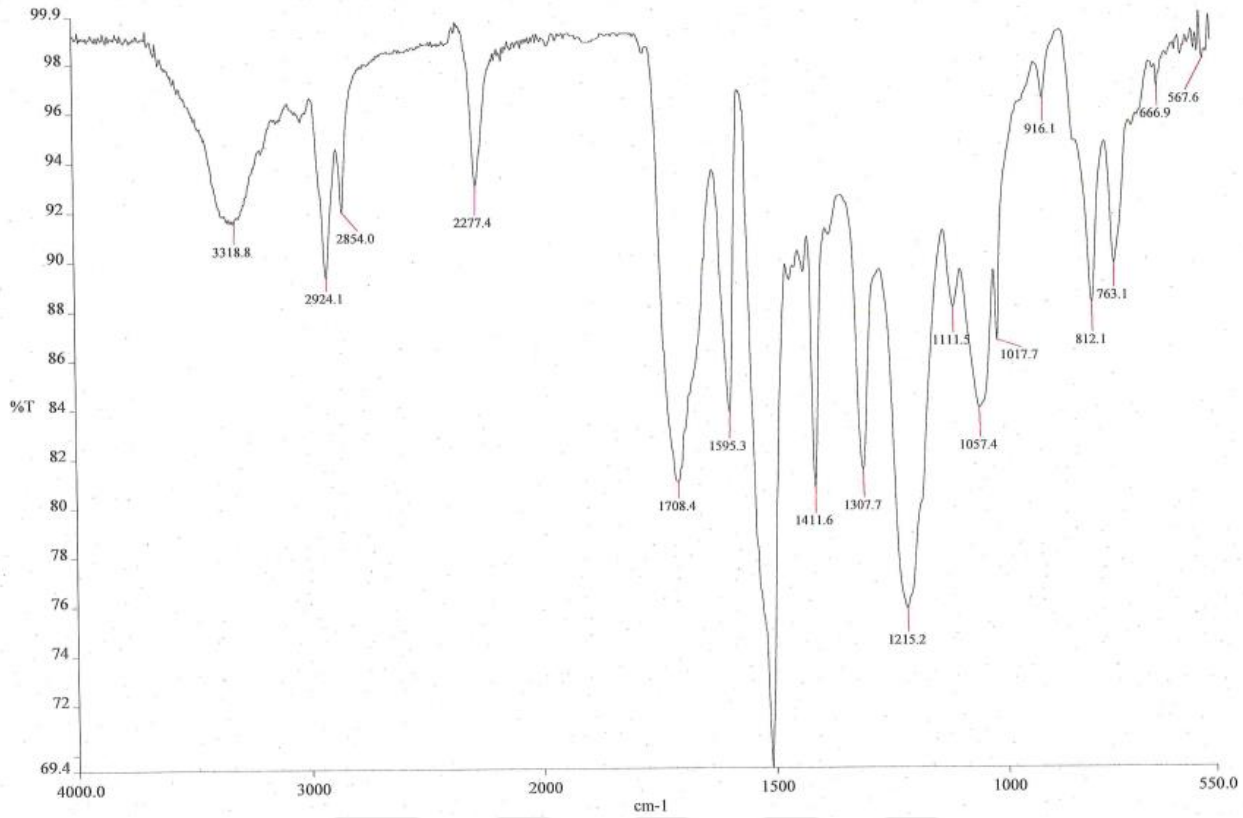
Şekil 3.8'de hint yağı esaslı alev geciktiricinin FTIR spektrumu gösterilmiştir. Yapılan bu analizde 2922 cm^{-1} 'de bulunan pik C_{sp2} – H gerilmelerini, 1740 cm^{-1} ise ester (-OC=O) bağlarını göstermektedir. 1655 cm^{-1} pikleri ise C=C bağlarını temsil etmektedir. 1205 cm^{-1}'deki pik P=O bağlarını ve 986 cm^{-1} ile 920 cm^{-1} 'de bulunan pikler P-O-C bağlarını göstermektedir.



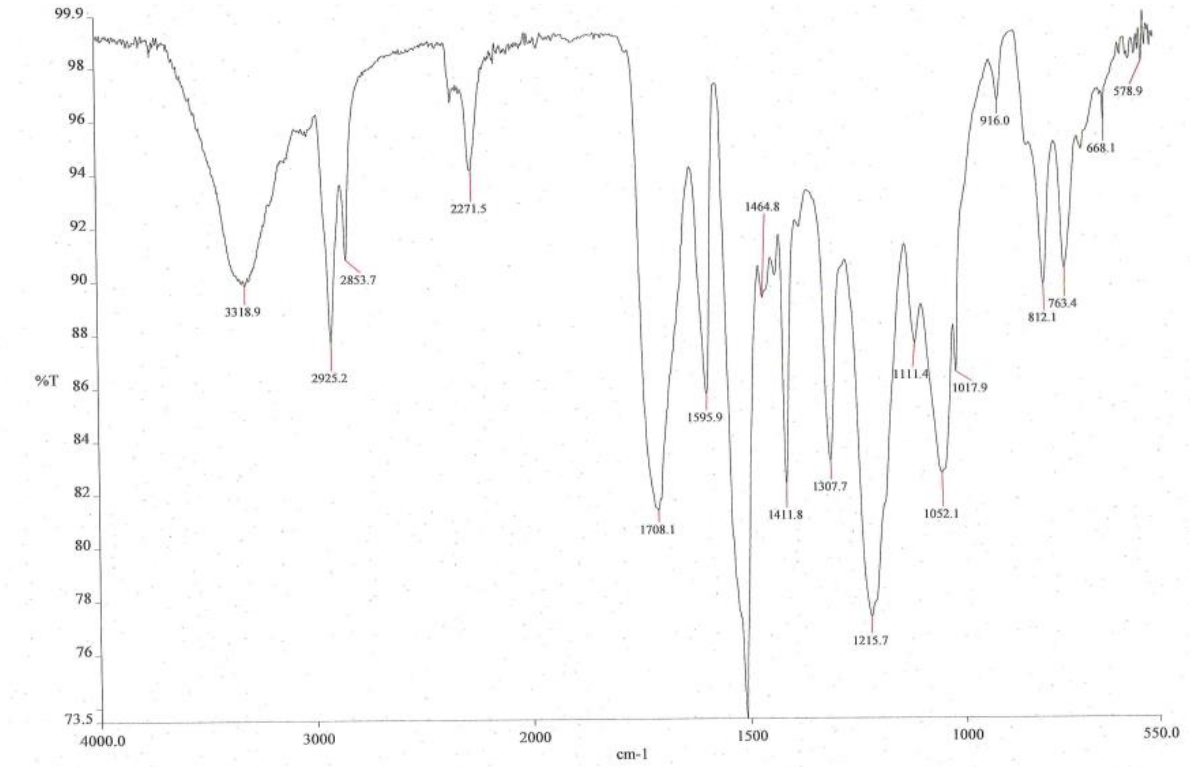
Şekil 3.8 Hint yağı esaslı alev geciktiricinin (CO-DOPO) FTIR gösterimi

3.3 PU Köpüklerin Yapısal Karakterizasyonu

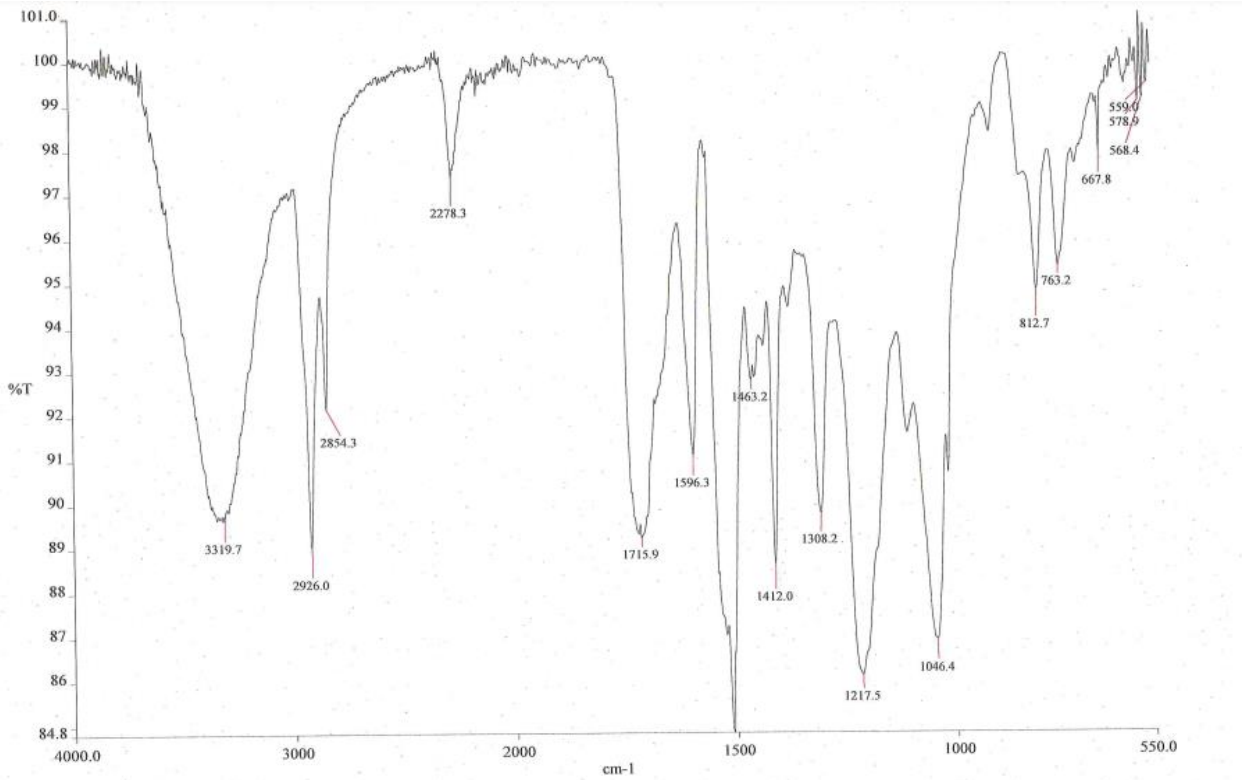
Şekil 3.9, 3.10, 3.11 ve 3.12'de sentezlediğimiz köpüklerin yapısal karakteritazsyonunu aydınlatmak amacıyla FTIR spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlar detaylı olarak incelendiğinde ve literatürdeki diğer örnekleri ile kıyaslandığında köpüklerin başarılı bir şekilde sentezlenebildiği görülmüştür. Spektrumlara bakıldığında ester ve üretan gruplarından gelen karbonil pikleri 1700 cm^{-1} civarında, PMDI'dan gelen aromatik CH- piki 1595 cm^{-1} de ve CH_2-CH_2 gerilmeleri ise 2900 cm^{-1} civarlarında gözlenmiştir.



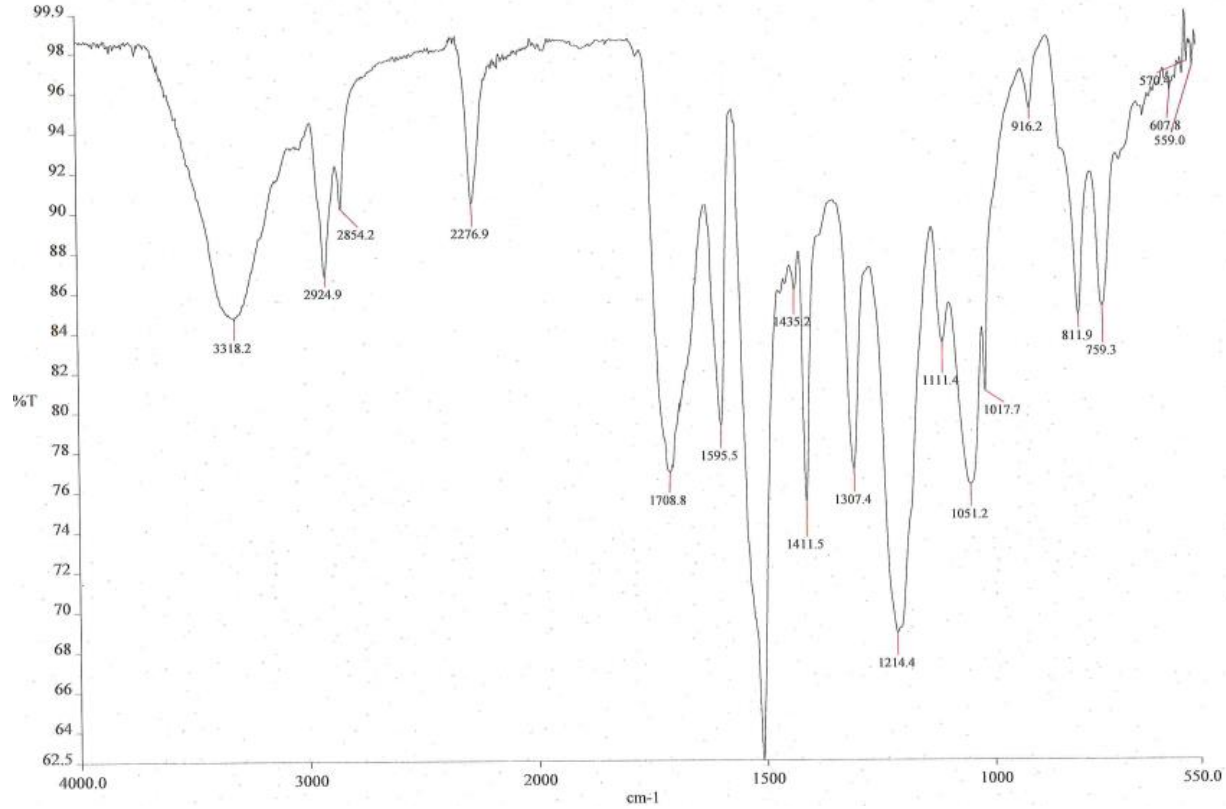
Şekil 3.9. PUF0 FT-IR analizi



Şekil 3.10. PUF5 FT-IR analizi



Şekil 3.11. PUF10 FT-IR analizi



Şekil 3.12. PUF20 FT-IR analizi

3.4 PU Köpüklerin Yoğunluk Ölçümleri

Köpüklerin yoğunluk tespiti oldukça önemlidir. Çünkü bir köpüğün yoğunluğu, o köpüğün mekanik, termik ve karakteristik özelliklerinin belirlenmesinde rol oynar. Yoğunluk arttıkça mekanik değerlerden biri olan basma dayanımı ve termik özelliklerden biri olan ısı iletim katsayısı paralel olarak artış gösterir. Sentezlenen köpüklerin yoğunluklarını hesaplamak için ilk öncelikle köpükler küp şekline getirildi ve her köpüğün ağırlığı gram cinsinden tespit edildi daha sonra en, boy, genişlik uzunlukları cm cinsinden ölçüldü. Köpüklerin hacim değerlerini bulmak için ;

$V = a \,.\, b.\, h$

a: tabanın bir kenarının uzunluğu

b: tabanın diğer kenarının uzunluğu

h: köpüğün yüksekliği

$\rho = 10^{6} \cdot m / V$

ρ: yoğunluk (kg/m^3),

m: kütle (kg),

V: hacim (m^3)

Tablo 3.1 PU köpüklerin yoğunlukları

	PUF0	**PUF5**	**PUF10**	**PUF20**
Yoğunluk (kg/m^3)	111	73	79	75

Ayrıca kıyaslamak için sektörde ticari olarak satılan ve otokatalitik olan DOW Chemical markasına ait Voranol ™ 800 Poliol ile de köpük sentezi yapılmıştır ve sentezlenen köpüğün yoğunluğu 134 kg/m^3 olarak hesaplanmıştır. Bizim poliolümüz biyo-bazlı olduğundan dolayı onunla sentezlenen köpüklerin daha düşük yoğunluğa sahip olduğu görülmüştür.

3.5 PU Köpüklerin Fiziksel Özellikleri

Tablo 3.2 PU köpüklerin yükselme ve jelleşme süreleri

	PUF0	**PUF5**	**PUF10**	**PUF20**
Yükselme zamanı (dk)	11,5	13,9	15,6	16,3
Jelleşme zamanı (dk)	18,3	22,2	29,1	42,5

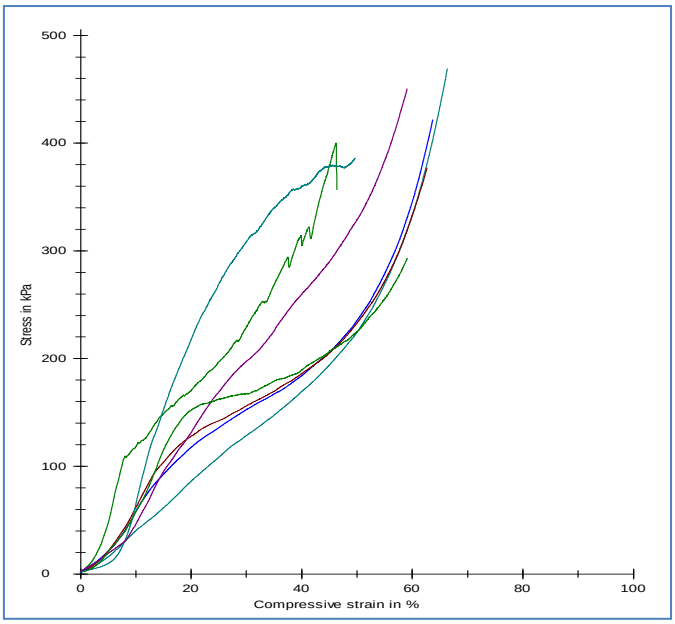
Yine kıyas yapabilmek adına DOW Chemical markasına ait Voranol ™ 800 Poliol ile sentezlenen köpüğün yükselme ve jelleşme sürelerine bakılmıştır. Yükselme süresi 3 dakika, jelleşme süresi ise 11 dakika olarak ölçülmüştür. Bu durum ticari poliol ile sentezlenen köpüklerin daha hızlı kürlendiğini göstermiştir fakat bu durum çalışmada zaten beklenen bir sonuçtur.

3.6 PU Köpüklerin Basma Testinin İncelenmesi

Her kompozisyondan ortalama bir değer bulmak için en az 2 örnek test edilmiştir. Şekil 3.9'da basma test grafiği, tablo 3.3'de ise teste ait sayısal değerler verilmiştir. Örneklerin elastik modülünün hesaplanması için sıkışıp kısalma eğrisinin sıkışırken şeklinin değiştiği bölgedeki eğimi kullanılmıştır.

Tablo 3.3 Basma testinin sayısal değerleri

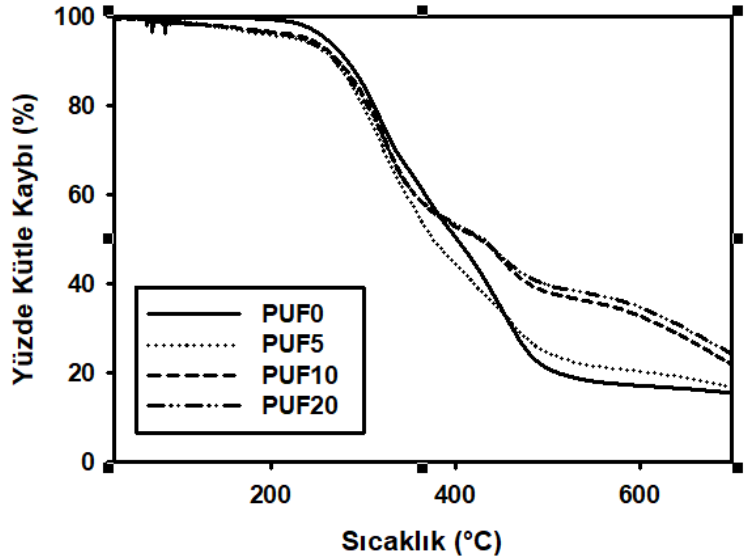
NUMUNE	F-max/mm^2	ε-Fmax mm	Elastik Modül (MPa)	Basma dayanımı kPa
PU köpük-0	0,40	18,29	1,38	110
PU köpük-%5 Co-dopo	0,44	19,71	0,53	105
PU köpük-%10 Co-dopo	0,38	16,79	0,73	120
PU köpük-%20 Co-dopo	0,42	18,66	0,56	140



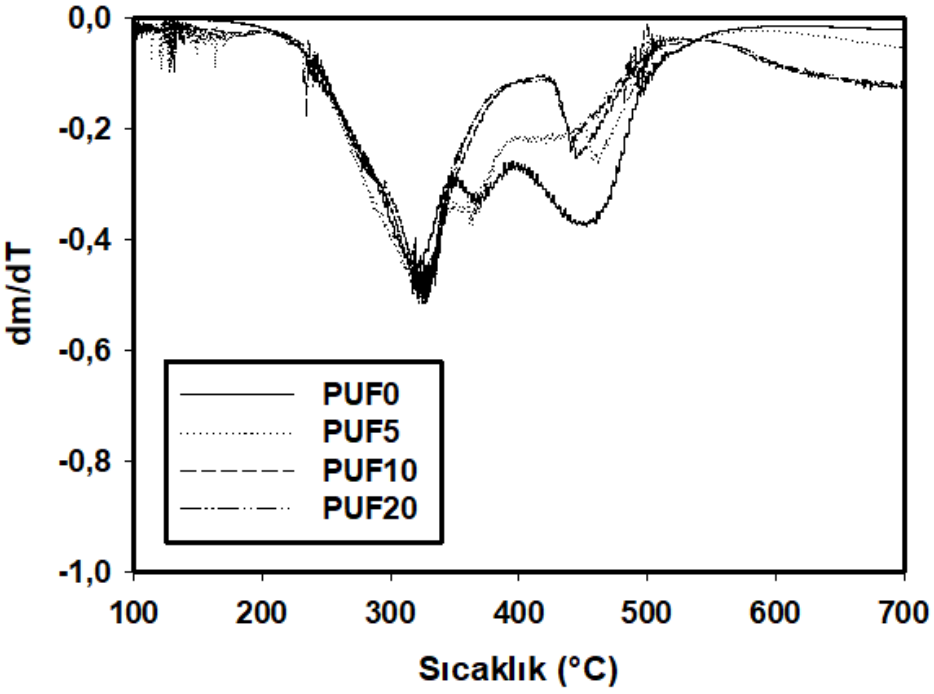
Şekil 3.13 PU köpüklerin basma test grafiği

3.7 PU Köpüklerin TGA Analizinin İncelenmesi

Köpüklerin termal bozunma prosesi TGA yardımıyla gerçekleştirilmiştir. TGA analizi azot atmosferi altında 0-700 ^{0}C sıcaklık arasında ölçülmüştür. Köpüklerin ilk bozunma sıcaklıkları tablo 3.4'de verilmştir.



Şekil 3.14 PU köpüklerin azot ortamında TGA eğrilerinin karşılaştırılması



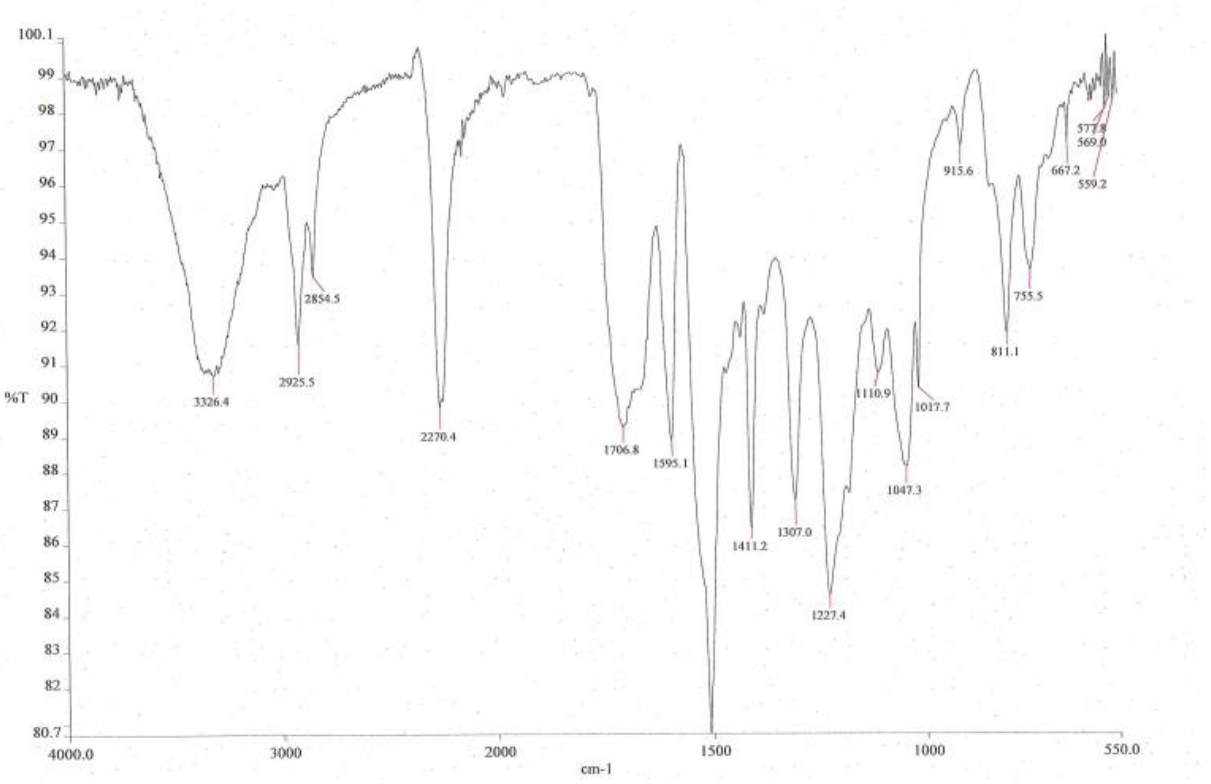
Şekil 3.15 PU köpüklerin TGA türev eğrileri

Tablo 3.4 PU köpüklerin TGA analizi sonuçları

	T_1	T_2	Kül % 700˚C
PUF0	313/361	446	15.5
PUF5	320/365	461	16.7
PUF10	323	445	21.9
PUF20	324	442	24.3
PUFT	250/320	360/450	18.4

3.8 Ticari Poliol ile Hazırlanan PU Köpüklerin Karşılaştırılması

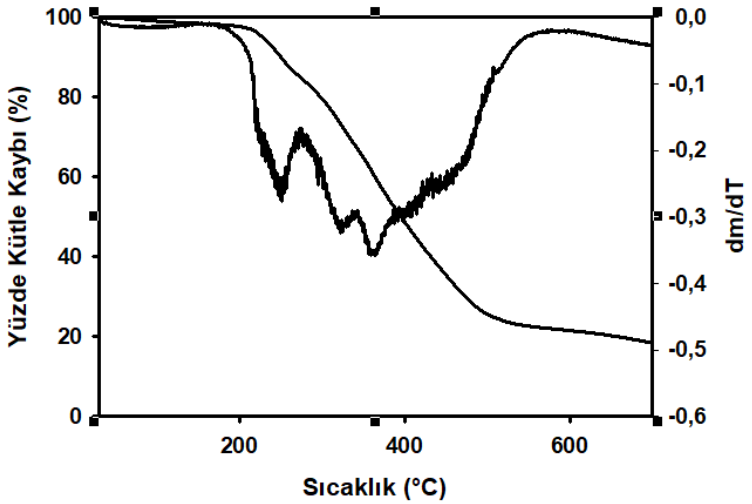
Yukarıda formülasyonu verilen PUF0 kodlu köpük karşılaştırma amaçlı RA800 isimli ticari otokatalitik poliol ile de köpükler hazırlandı (PUFT). Bu köpüğün yükselme ve jelleşme süreleri, termal özellikleri ölçüldü. Yapısal karakterizasyonu FTIR ile yapıldı.



Şekil 3.16 PUFT FTIR analizi

Şekil 3.15 de verilen FTIR analizine göre PUFT kodlu köpükte de 2200 cm-1 lerde izosiyanat piki gözlenmiştir. Bu durum bizim sentezlediğimiz köpüklerin FTIR sonuçlarıyla paralellik göstermektedir.

İncelenen TGA analizinde de PUFT kodlu köpüğün, PUF0, PUF5, PUF10 ve PUF20'den daha düşük sıcaklıkta bozunduğu gözlenmiştir. Bu durum da bizim köpüklerimizin termal olarak daha kararlı olduğunu göstermiştir. Köpüğe ait diğer sonuçlar da Tablo 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.17 PUFT kodlu köpüğe ait termogram

Ayrıca bu çalışmada PUF0 ile PUFT 'nin yükselme ve jelleşme süreleri kıyaslanmıştır. Ticari otokatalitik poliolün bu çalışmadaki tetraole göre katalitik etkinliğinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni de tetraolün viskozitesinin, ticari poliole göre daha yüksek olmasıdır.

Tablo 3.5 PUF0 ile PUFT 'nin yükselme ve jelleşme sürelerinin kıyaslanması

	PUF0	**PUFT**
Yükselme süresi (dk)	11,5	3
Jelleşme süresi (dk)	18,3	11

IV. SONUÇ ve DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada dimer diamin esaslı otokatalitik poliol (tetraol), hint yağı esaslı alev geciktirici ve tetraol ile hint yağı içeren ve alev geciktirici ile zenginleştirilmiş poliüretan köpük sentezi yapılmıştır. Sürdürülebilir ve yeşil kimya prensibi ile yola çıktığımız bu çalışmada, poliüretan köpük üretiminde petrol bazlı ürünlerin kullanımını azaltarak çevreci ürünler elde etmeyi, yaptığımız otokatalitik sistemle de katalizör maliyetini ortadan kaldırarak daha ekonomik bir ürün elde etmeyi amaçladık. Sentezlediğimiz ürünlerin başarılı olması ile de bu amacımıza ulaşmış olduk. Çalışmada ilk olarak dimer diamin ile 2-hidroksietil akrilat reaksiyona sokularak tetraol sentezi yapılmıştır. Sentezlenen maddeler NMR ve FTIR spektrumları ile aydınlatılmıştır. Tetraolün NMR spektrumuna bakıldığında; 5-6 arasında 2-hidroksietil akrilattan gelen çifte bağın, tetraol NMR'ında gözükmüyor olması Aza-Micheal katılmasının başarıyla gerçekleştiğini göstermiştir ve ürünün başarılı bir şekilde sentezlendiğini ispatlamıştır.

Daha sonra hint yağı kullanılarak alev geciktirici sentezi tamamlanmıştır. Sentezlenen maddenin NMR spektrumu incelendiğinde 7-8 ppm arasında görülen aromatik hidrojen pikleri, hint yağına DOPO'nun başarılı bir şekilde bağlandığını göstermiştir. Sentezde OH sayılarının yarısını kapatacak kadar DOPO eklenmiştir. Bu çalışmada hidroksitlerin %50'sini modifiye etmek amaçlanmıştır ama ürün incelendiğinde bu oranın %25'de kaldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni, örnek alınan çalışmada kullanılan titanyum (ıv) ter-bütoksit maddesinin bizim çalışmamızda kullanılmaması ve buna bağlı olarak reaksiyon veriminin beklenenden daha düşük olması olabilir.

Uygun poliüretan formunu bulmak için de tetraol ile hint yağı farklı oranlarda karıştırılarak kullanılmış, bulunan uygun formülasyona %5 %10 ve %20 oranlarında alev geciktirici eklenerek köpüklerin fiziksel özellikleri, mekanik dayanımı, yoğunluğu ve FTIR incelemeleri yapılmıştır. İncelenen fiziksel özelliklerde eklenen alev geciktirici miktarı arttıkça, köpüklerin yükselme ve jelleşme sürelerinin de arttığı gözlenmiştir. Genel olarak reaksiyonlar yavaş gerçekleşmiştir ama reaksiyon katalizörsüz gerçekleştiği için yavaş tamamlanması kabul edilebilir bir durumdur. Sentezlenen köpüklerin mekanik dayanımı incelendiğinde basma testi baz alınarak alev geciktirici eklendikçe mekanik direncin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum da literatürde de incelendiği üzere beklenen bir sonuçtur. Alev geciktirici katkısı ile mekanik dayanımın belli bir oranda düşüyor oluşu, özellikle bizim yaptığımız biyo-bazlı sistemde kabul edilebilir ölçüde olmuştur. Köpüklerin yoğunlukları ise alev geciktirici ilavesiyle

düşme göstermiştir. Ayrıca kıyaslama yapabilmek adına, sektörde ticari olarak kullanılan otokatalitik poliollerden RA800 isimli otokatalitik poliol ile köpük sentezi yapılmıştır. Sentezlenen bu köpüğün yoğunluğu, tetraol ile sentezlenen köpüklerden daha fazla olmuştur. Bizim sentezini yaptığımız tetraol tamamen biyo-bazlı olduğundan bu ürünle yapılan köpüklerin daha düşük yoğunlukta olması makul karşılanmıştır. Ayrıca yine ticari poliol ile sentezlenen köpük ve tetraol ile sentezlenen köpüklerin yükselme ve jelleşme süreleri kıyaslanmıştır. Ticari poliol ile sentezlenen köpüğün yükselme süresi 3 dakika, jelleşme süresi ise 11 dakika olarak ölçülmüştür. Bizim sentezimizde PUF0 kodlu PU köpük ile kıyaslandığında yükselme süresi 11,5 dakika, jelleşme süresi ise 18,3 dakika olarak ölçülmüştür. Kürlenme süreleri arasında çok ciddi bir fark görülmemiştir. Ticari poliolün otokatalitik etkinliği tetraole göre daha fazladır. Bunun nedeni tetraolün viskozitesinin ticari poliole göre ciddi oranda yüksek olmasındandır. Sentezlenen köpüklerin yapısal karakterizasyonunu tespit etmek için FTIR incelemeleri yapılmıştır ve spektrumda çıkan pikler köpüklerin başarılı bir şekilde karakterize edilmesini sağlamıştır. Ticari poliol RA800 ile sentezlenen PUFT kodlu ve tetraol ile hazırlanan köpüklerin FTIR spektrumlarındaki piklerin çok benzer çıktığı gözlenmiştir. Sentezlenen köpüklerin tamamında (PUF0, PUF5, PUF10, PUF20 ve PUFT) 2200 cm^{-1} 'lerde izosiyanat piki gözlenmiştir ve bu durum sentezlenen tetraolün, ticari olana benzer olduğunu göstermiştir. Köpüklerin termal dayanıklılığını ölçmek için TGA analizleri incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucu tetraol ile sentezlenen köpüğün termal özelliklerinin, RA800 ile sentezlenenlere göre daha kararlı olduğu ve bozunma sıcaklığının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada sentezi yapılan tüm ürünlerin özellikleri FTIR ve NMR spektrumlarıyla aydınlatılmıştır.

Çalışmaya başlamadan önce ve çalışma esnasında bu çalışmaya benzer literatürdeki örnekler incelenmiştir. Yapılan incelemeler ile çalışmamızın olumlu ve olumsuz noktaları rahatlıkla tespit edilebilmiştir. 2015 yılında Prakash Alagi ve Sung Chul Hong'un yaptıkları bitkisel yağ esaslı poliol sentezine veya Amit G. Shirke ve arkadaşlarının sentezlediği tung yağından modifiye poliol sentezine kıyasla bu çalışmanın tek adımda gerçekleşmesi ve otokatalitik özelliğe sahip olması büyük avantaj sağlamaktadır. Yine Juan Carlos de Halo'nın üzüm çekirdeği yağından sentezlediği biyopolioller ve Aleksander Prociak ve arkadaşarının kolza yağından sentezlediği biyopoliollerin en az 2 adımlı prosesler sonucu elde edilebildiği ve otokatalitik etki göstermediği gözlenmiştir. Bob A. Howell ve Eric A. Ostrander'ın 2019 yılında hint yağından sentezledikleri alev geciktirici bileşikler ticari poliüretanlar üzerinde denenerek incelenmiştir. Bu tez çalışmasında Howell ve Ostrander gibi hint yağı kullanılarak

sentez yapılmıştır. Fakat hint yağından sentezlenen biyo-bazlı alev geciktirinin etkisi yine biyo-bazlı poliol kullanılarak sentezlenen PU köpük üzerinde test edilmiştir. Hint yağının fosforlu esterini oluşturmak için DOPO kullanılarak alev geciktirici sentezi yapılmıştır. Bu şekilde oluşturulan poliüretan köpüklerin büyük bir kısmının biyo-bazlı olması sağlanmıştır. Reaksiyonun tek adımda gerçekleşiyor olması, çözücüye ihtiyaç duymuyor olması ve sentez sonunda atık madde içermemesi PU köpük sentezinde büyük avantaj sağlamaktadır.

Artan petrol fiyatları, her geçen gün gelecek nesiller için daha büyük bir tehlike oluşturan su, toprak ve hava yani bütünüyle çevre kirliliği, fosil yakıtlara bağlılığın gelişen teknoloji ile birlikte azalması gerekliliği, dünyanın her yerinde ve her sektör alanında aranan çevreci ve düşük maliyetli çözümler bulma amacıyla, biyo-bazlı sentezlenen ürünler son yıllarda ciddi ölçüde artmıştır. Bu çalışmanın da amacı, tüm bu faktörler göz önüne alınarak, katalizör maliyetini ortadan kaldırarak ekonomik, çözücü kullanımını kaldırarak çevreci ve hammadde olarak yağ kullanarak ulaşılabilir PU köpükler sentezleyebilmektir. Yapılan analiz sonuçları da bu çalışmada amacımıza büyük ölçüde ulaşabildiğimizi bizlere göstermektedir.

Bu çalışmada tek adımda çözücü kullanmadan biyo-bazlı otokatalitik bir poliol sentezi ile birlikte biyo-bazlı ve göç etmeyen, hidrolitik kararlığı yüksek alev geciktirici sentezi gerçekleştirdik ve bu ürünleri PU köpük sentezinde başarılı bir şekilde kullandık. Literatürde bulunan ürünlerle ve ticari olan örneklerle kıyaslandığında sentezlenen otokatalitik poliolün kullanışlı ve ticari olarak pazarlanabilir olduğu anlaşılmıştır. Sentezlediğimiz PU köpük hem çevreci olması hem de otokatalitik sisteme sahip olması açısından oldukça kullanışlıdır. Esnek ve rigid başta olmak üzere tüm poliüretan sistemlerinde rahatlıkla kullanılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Hejna A., Kirpluks M., Kosmela P., Cabulis U., Haponiuk J., and Piszczyk L., (2017). The influence of crude glycerol and castor oil-based polyol on the structure and performance of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams. Industrial Crops and Products, 95, 113-125.

[2] Prociak, A., Kurańska, M., Malewska, E., Szczepkowski, L., Zieleniewska, M., Ryszkowska, J., ... & Rząsa, A. (2015). Biobased polyurethane foams modified with natural fillers. *Polimery*, *60*(9), 592-599.

[3] Kurańska, M., Aleksander, P., Mikelis, K., & Ugis, C. ,(2013). Porous polyurethane composites based on bio-components. Composites Science and Technology, *75*, 70-76.

[4] Alagi, P., Hong, S. C., (2015). Vegetable oil-based polyols for sustainable polyurethanes, Macromolecular Research, 23(12), 1079-1086.

[5] Çaylı, G., Küsefoğlu, S., (2008). Biobased polyisocyanates from plant oil triglycerides: Synthesis, polymerization, and characterization. Journal of applied polymer science, 109(5), 2948-2955.

[6] Sharmin, E., & Zafar, F., (2012). Polyurethane: an introduction. Polyurethane, 3-16.

[7] Türk Plastik Sanayileri Araştırma Geliştirme ve Eğitim Vakfı, Erişim:22.03.2021, https://www.pagev.org/poliuretanlar

[8] Zieleniewska M., Leszczynski M. K., Kuranska M., Prociak A., Szczepkowski L., Krrzyowska M., and Ryszkowska J., (2016). .Development and applicational evaluation of the rigid polyurethane foam composites with egg shell waste. Polymer Degradation and Stability, 132, 78-86.

[9] Korley, L. T. J., Pate, B. D., Thomas, E. L., & Hammond, P. T. (2006). Effect of the degree of soft and hard segment ordering on the morphology and mechanical behavior of semicrystalline segmented polyurethanes. Polymer, 47(9), 3073-3082.

[10] Szycher, M. (Ed.)., (1999). Szycher's handbook of polyurethanes. CRC press.

[11] Ongun, N., (2014). Synthesis of waterborne, branched, functional polyurethanes and their applications, Doktora Tezi, Sabancı Üniversitesi, Türkiye

[12] Goods, S. H., Neuschwanger, C. L., Whinnery, L. L., & Nix, W. D., (1999). Mechanical properties of a particle-strengthened polyurethane foam. Journal of Applied Polymer Science, 74(11), 2724-2736.

[13] Heinen, M., Gerbase, A. E., & Petzhold, C. L. (2014). Vegetable oil-based rigid polyurethanes and phosphorylated flame-retardants derived from epoxydized soybean oil. Polymer Degradation and Stability, 108, 76-86.

[14] Clemitson, I. R. (2008). Castable polyurethane elastomers. CRC Press.

[15] Kimya Sanayii Haber Portalı, Erişim:11.04.2021 , https://www.turkchem.net/yuksek-konfor-icin-esnek-poliuretan-kopuk.html

[16] Petruccioli, M., Angiani, E., & Federici, F. (1996). Semi-continuous fumaric acid production by Rhizopus arrhizus immobilized in polyurethane sponge. Process Biochemistry, 31(5), 463-469.

[17] Ionescu, M., (2005). Chemistry and technology of polyols for polyurethanes. iSmithers Rapra Publishing.

[18] Yurtseven, R., Tarakcılar, A., & Topçu, M. (2013). Dolgu Maddesi Olarak Kullanılan Farklı Uçucu Küllerin Sert Poliüretan Köpük Malzemelerin Mekanik Özellikleri İle Isıl Ve Yanma Davranışları Üzerine Etkileri. Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 28(4).

[19] Hong, K., & Park, S. (1999). Morphologies and release behavior of polyurea microcapsules from different polyisocyanates. Journal of materials science, 34(13), 3161-3164.

[20] Mutlu, B. ,(2008). Hint Yağı Temelli Poliüretan Hidrojel Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, ITU, Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye.

[21] Eroğlu, A.R., (2008). Yüzey Koruyucu Kaplamalarda Akrilik-Poliüretan Reçnelerin Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye.

[22] Aydın, S., (2018) Synthesis of reactive polyurethane adhesives and studying the effect of ketonic resins,Yüksek Lisans Tezi, ITU, Türkiye

[23] Madden, J. P., Baker, G. K., & Smith, C. H. A study of polyether-polyol- and polyester-polyol-based rigid urethane foam systems. United States. https://doi.org/10.2172/10104199

[24] Çalış, T., (2007). Poliüretan-Kil Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, ITU, Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye.

[25] Tanaka, R., Hirose, S., & Hatakeyama, H. (2008). Preparation and characterization of polyurethane foams using a palm oil-based polyol. Bioresource technology, 99(9), 3810-3816.

[26] Campanella, A., Scala, J. J. L., & Wool, R. P., (2011). Fatty acid-based comonomers as styrene replacements in soybean and castor oil-based thermosetting polymers. Journal of Applied Polymer Science, 119(2), 1000-1010.

[27] Feldman, D., Barbalata, A., (1996). Polyurethanes, pp. 272-318, Synthetic Polymers:Technology, Properties, Applications, Chapman and Hall, London

[28] Randall, D. And Lee, S., (2002). The Polyurethanes Book, John Wiley & Sons, LTD.

[29] Oertel, G., (1994). Polyurethane Handbook: Chemistry-Raw Materials-ProcessingApplication-Properties, Carl Hanser Verlag, Munich.

[30] Yıldız B., (2016). New Functional Polyols For Polyurethanes, Doktora Tezi, ITU, Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye.

[31] AKOVALI, G., "Temel ve Uygulamalı Polimer", ODTÜ yayını, pp.85, Ankara 1984

[32] Çelen, R., (2021). Bikomponent Köpük İpliklerle Kumaş Yapılarının Termal ve Akustik

Özelliklerinin İyileştirilmesi, Doktora Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye

[33] Batıgöç, Ç. (2010). Yüzey Aktif Maddelerin Etkileşimlerinin ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye

[34] Nacer, R. S., Poppi, R. R., Carvalho, P. D. T. C. D., Silva, B. A. K. D., Odashiro, A. N., Silva, I. S., ... & Delben, A. A. S. T. (2012). Castor oil polyurethane containing silica nanoparticles as filling material of bone defect in rats. Acta Cirurgica Brasileira, 27, 56-62.

[35] Dr. Wolfgang Wanzke, BU Additives, Sustainability Manager, 24.11.2016

[36] Yaraş, A. (2016). Alev Geciktirici Borlu Selülozik Çadır, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye

[37] Levchik, S.; Luda, M. P.; Bracco, P.; Nada, P.; Costa, L., (2005). "Discoloration in Fire Retardant Flexible Polyurethane Foams", Journal of Cellular Plastics, 41 235-250.

[38] Das, A., & Mahanwar, P. (2020). A brief discussion on advances in polyurethane applications. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 3(3), 93-101. [39] Petrović, Z. S., (2008). Polyurethanes from vegetable oils. Polymer Reviews, 48(1), 109-155.

[40] Alagi, P., Hong, S. C., (2015). Vegetable oil-based polyols for sustainable polyurethanes, Macromolecular Research, 23(12), 1079-1086.

[41] Shirke, A. G., Dholakiya, B. Z., Kuperkar, K., (2018). Modification of tung oil–based polyurethane foam by anhydrides and inorganic content through esterification process. Journal of Applied Polymer Science, 135(5), 45786.

[42] de Haro, J. C., López-Pedrajas, D., Pérez, Á., Rodríguez, J. F., Carmona, M., (2019). Synthesis of rigid polyurethane foams from phosphorylated biopolyols. Environmental Science and Pollution Research, 26(4), 3174-3183.

[43] Aleksa Prociak, A., Kurańska, M., Malewska, E., Szczepkowski, L., Zieleniewska, M., Ryszkowska, J., Rząsa, A., (2015). Biobased polyurethane foams modified with natural fillers. Polimery, 60(9), 592-599.

[44] Howell, B. A., & Ostrander, E. A. (2019). Thermal degradation of flame-retardant compounds derived from castor oil. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 138(6), 3961-3975.