MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Farklı Yoğunluk ve Türdeki Esnek Poliüretan Köpükler için Glikolize Atık Polietilen Tereftalat Parçacıklarından PET Poliester Poliol Sentezi

ZEYNEP KÖROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ

İSTANBUL, 2024

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Farklı Yoğunluk ve Türdeki Esnek Poliüretan Köpükler için Glikolize Atık Polietilen Tereftalat Parçacıklarından PET Poliester Poliol Sentezi

ZEYNEP KÖROĞLU
(526622002)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı
Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ

İSTANBUL, 2024

TEŞEKKÜR

Danışman hocam Prof. Dr. Seyfullah Madakbaş'a ilgisi, nezaketi ve çalışmalarıma olan katkıları için teşekkür ederim.

Çalışmalarımda maddi manevi destek olan SAFAŞ Saf Plastik SAN. TİC. A.Ş, sayın müdürüm ve ekip arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her zaman yol göstericim olan Sayın Temel Çetgin'e, hayat boyu desteğini esirgemeyen güzel anneme ve hayat arkadaşıma teşekkür ederim.

Haziran, 2024 **Zeynep Köroğlu**

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER iv
ÖZET vii
ABSTRACT ix
SEMBOLLER xi
KISALTMALAR xii
ŞEKİL LİSTESİ xiii
TABLO LİSTESİ xvi
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 2
2.1. Poliüretanlar 2
2.2. Poliüretan Köpük Sentez Reaksiyonları 6
2.3. Poliüretan Köpük Hammaddeleri 7
2.3.1. Köpürme ajanları 8
2.3.1.1. Fiziksel köpürme ajanları 8
2.3.1.2. Kimyasal köpürme ajanları 8
2.3.2. Su 8
2.3.3. Yüzey aktif madde 9
2.3.4. Katalizörler 9
2.3.4.1. Amin katalizörleri 9
2.3.4.2. Organometalik Katalizörler 10
2.3.5. İzosiyanat 10
2.3.6. Poliol 12
2.3.6.1. Polieter poliol 13
2.3.6.2. Poliester poliol 16
2.3.6.2.1. Poliester poliol sentez yöntemleri 17
2.4. Polietilen Tereftalat Yapısı ve Sentezi 19
2.5. Polietilen Tereftalat Üretim, Tüketim ve Geri Dönüşüm Oranları 21
2.6. Polietilen tereftalat geri dönüşüm yöntemleri 22
2.7. PET atıklarından poliester poliol sentezi reaksiyon şeması 23
2.8. PET Poliester Poliol Karakterizasyonu 27

2.8.1. Hidroksil sayısı 27
2.8.2. Fonksiyonalite 28
2.8.3. Eşdeğer ağırlık 29
2.8.4. Molekül ağırlığı 29
2.8.5. Su içeriği 29
2.8.6. Asit sayısı 29
2.8.7. Viskozite 30
2.8.8. FTIR 30
2.8.9. NMR 30
2.9. Esnek Poliüretan Köpük Karakterizasyonu 30
2.9.1. Yoğunluk 30
2.9.2. Sertlik testi 30
2.9.3. Deformasyon testi 31
2.9.4. Kopma mukavemeti testi 31
2.9.5. Kopma uzama testi 31
2.9.6. Elastikiyet testi 32
2.9.7. Hava geçirgenlik testi 32
2.9.8. SEM 32
2.9.9. Optik mikroskop 32
Kaynak Taraması 33
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 39
3.1. Malzemeler 39
3.2. Deney Sistemi 40
3.2.1. Glikoliz reaksiyonu 40
3.2.2. Esterifikasyon reaksiyonu 40
3.2.3. Vakum 41
3.3. Deney Yöntemi 42
3.4. PET Poliester Poliol Bazlı Esnek Poliüretan Köpük Sentezi 43
3.5. PET Poliester Poliol Karakterizasyonu 43
3.5.1. Hidroksil sayısı 43
3.5.2. Asit sayısı 44
3.5.3. Su içeriği 44
3.5.4. Viskozite 44
3.5.5. FTIR 44

3.6. Esnek Poliüretan Köpük Karakterizasyonu 45
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 46
4.1. PET Poliester Poliol 46
4.2. Esnek Poliüretan Köpük 55
5. SONUÇ 77
KAYNAKLAR 79

ÖZET

FARKLI YOĞUNLUK VE TÜRDEKİ ESNEK POLİÜRETAN KÖPÜKLER İÇİN GLİKOLİZE ATIK POLİETİLEN TEREFTALAT PARÇACIKLARINDAN PET POLİESTER POLİOL SENTEZİ

Esnek poliüretan köpükler ulaşım sektöründe başlıca hava, deniz ve karayolu taşımacılığı koltuklarında kullanılmakla birlikte mobilya ve yatak gibi ev eşyalarında da geniş bir kullanım alanına sahiptir. Esnek poliüretan köpükler kullanım alanlarına bağlı olarak çok çeşitli yoğunluk ve sertlik değerlerinde üretilmekle birlikte istenilen özelliklere göre organik/inorganik madde katkılı, açık/kapalı gözenekli üretilebilmektedir. Poliol ve izosiyanat kimyasalları esnek poliüretan köpük sektörünün başlıca iki ana hammaddesidir. Yaygın olarak polieter ve poliester polioller kullanılmaktadır. Esnek poliüretan köpüklerin büyük bir kısmı petrol bazlı polieter polioller ile sentezlenmektedir. Bu tez çalışmasında petrol bazlı polieter poliollere alternatif olarak geri dönüşüm yöntemi ile poliester poliol sentez çalışması yapılmıştır. Bu amaçla atık polietilen tereftalat (PET) şişeler toplanmış, kesilmiş, glikoliz ve esterifikasyon reaksiyonları ile PET bazlı poliester poliol sentezlenmiştir. PET, dietilen glikol (DEG), adipik asit (AA) ve gliserol (G) mol oranları sabit tutularak PET poliester poliol sentezleri gerçekleştirilmiştir. Sentez sonrasında PET poliester poliole vakum uygulanmış ve hidroksil sayısı düşürülerek esnek poliüretan köpükte kullanıma uygun hale getirilmiştir. Vakum öncesi ve sonrasında PET poliester poliolün asit sayısı, hidroksil sayısı, su içeriği, viskozite ve molekül ağırlığı gibi karakteristik değerleri analiz edilmiştir. Analiz sonucunda vakum öncesi ortalama asit sayısı 1.21 mg KOH/g, vakum öncesi ortalama hidroksil sayısı 318.19 mg KOH/g, vakum öncesi ortalama su içeriği %0.12 ve vakum öncesi ortalama molekül ağırlığı 353.25 g/mol olarak hesaplanmıştır. Vakum sonrası ortalama asit sayısı 2.58 mg KOH/g, vakum sonrası ortalama hidroksil sayısı 164.14 mg KOH/g, vakum sonrası ortalama su içeriği %0.07, vakum sonrası ortalama molekül ağırlığı 719.32 g/mol ve vakum sonrası ortalama viskozite 5073 cP olarak hesaplanmıştır. PET poliester poliol bağ yapılarının belirlenmesi amacıyla FTIR ve NMR'de analiz edilmiştir. Çeşitli yoğunluklardaki esnek poliüretan köpükler, poliol kütlesine oranla kütlece %20 ve %30 PET poliester poliol ile sentezlenmiştir. Standart ve PET poliester poliol içeren esnek poliüretan köpüklerin

gözenek yapıları SEM ve optik mikroskop ile görüntülenerek karşılaştırılmıştır. Standart ve PET poliester poliol içeren esnek poliüretan köpüklerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yoğunluk, sertlik, kopma-uzama, kopma direnci, elastikiyet, hava geçirgenliği ve deformasyon testleri uygulanmıştır.

Haziran, 2024 **Zeynep KÖROĞLU**

ABSTRACT

PET POLYESTER POLYOL SYNTHESIS FROM GLYCOLIZED WASTE POLYETHYLENE TEREPHTHALATE PARTICLES FOR FLEXIBLE POLYURETHANE FOAMS OF DIFFERENT DENSITY AND TYPES

Flexible polyurethane foams are used in transportation sector especially air, sea and roadways seats but also it has a wide range of uses in household items such as furniture and beds. Flexible polyurethane foams are synthesized severeal density and strengths depending on range of uses and also their can be synthesized organic/ inorganic substance doped and open/close cell according to desired properties. Polyol and isocyanate chemicals are two main raw materials of the flexible polyurethane foam sector. Commonly polyether and polyester polyols are used. Most of the flexible polyurethane foams are synthesized with petroleum based polyether polyols. In this thesis study, polyester polyol synthesis study was conducted by recycling method as an alternative to petroleum based polyether polyols. For this purpose, waste polyethylene terephtalate (PET) bottles were collected, cut and PET based polyester polyol was synthesized by glycolysis and esterification reaction. PET, diethylene glycol (DEG), adipic acid (AA) and glycerol (G) molar ratios were kept constant and PET polyester polyol syntheses were performed. After synthesis, vacuum was applied to PET polyester polyol and hydroxyl number was reduced so that PET polyester polyol was maked suitable for uses in flexible polyurethane foam. Characteristic properties as acid number, hydroxyl number, water content, viscosity and molecular weight of PET polyester polyol were analized before and after vacuum. As a result of the analysis, average acid number before vacuum was calculated as 1.21 mg KOH/g, average hydroxyl number before vacuum was 318.19 mg KOH/g and average molecular weight before vacuum was 353.25 g/mol. Average acid number after vacuum was calculated as 2.58 mg KOH/g, average hydroxyl number after vacuum was 164.14 mg KOH/g, average molecular weight after vacuum was 353.25 g/mol and average viscosity after vacuum was 5073 cP. PET polyester polyol was analyzed by FTIR and NMR to determine its bond structures. Flexible polyurethane foams of different densities were synthesized with %20 and %30 weight percent of PET polyester polyol. The cell structures of

flexible polyurethane foams that contains and non-contains PET polyester polyol were compared by imaging with SEM and FTIR. Density, hardness, elongation, tensile strength, resiliency, air permeability and compression set tests were applied to determine mechanical properties of flexible polyurethane foams that contains and non-contains PET polyester polyol.

June 2024 **Zeynep KÖROĞLU**

SEMBOLLER

% : Yüzde

˚C : Santigrat

µm : Mikrometre

cm : Santimetre

cm^{-1} : 1/santimetre (dalga boyu)

cm^2 : Santimetrekare

Cp : Viskozite (centipoise)

Da : Dalton

dk : Dakika

dm^3 : Desimetreküp

E_w : Eşdeğer ağırlık

f : Fonksiyonalite

g : Gram

kg : Kilogram

L : Litre

m^3 : Metreküp

mg : Miligram

ml : Mililitre

mm^2 : Milimetrekare

mPas : Mega paskal saat

M_w : Molekül ağırlığı

N : kuvvet (newton)

n : Mol

OH : Hidroksil sayısı

P : Poise

Sa : Saat

KISALTMALAR

AA : Adipik asit

BHET : Bihidroksietil tereftalat

DEG : Dietilen glikol

DMT : Dimetil tereftalat

EG : Etilen glikol

FTIR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

G : Gliserol

GPC : Jel geçirgenlik kromotografisi

KOH : Potasyum hidroksit

MDI : Metilen difenil diizosiyanat

NMR : Nükleer manyetik rezonans

PET pol : PET poliester poliol

PET : Polietilen tereftalat

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

TDI : Toluen diizosiyanat

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Üretan sentezi 2
Şekil 2.2 Poliüretanların genel kimyasal yapısı 2
Şekil 2.3 İlk poliüretan sentezi 2
Şekil 2.4 Global poliüretan üretimi. 3
Şekil 2.5 2016 yılına ait global poliüretan tüketimi 3
Şekil 2.6 Esnek poliüretan köpük uygulama alanları 4
Şekil 2.7 Çaprazbağlı poliüretan sentezinin genel reaksiyonu. 4
Şekil 2.8 Poliüretan elastomerin sert ve soft segmentleri 5
Şekil 2.9 Esnek poliüretan köpüğün çapraz bağlı yapısı. 6
Şekil 2.10 Üretan oluşum reaksiyonu 6
Şekil 2.11 Kararsız karbamik asit ve amin oluşum reaksiyonu 7
Şekil 2.12 Disübstitüe üre oluşum reaksiyonu. 7
Şekil 2.13 Biüret oluşum reaksiyonu 7
Şekil 2.16 MDI izomerleri 11
Şekil 2.17 Polimerik MDI. 11
Şekil 2.18 Polieter ve poliester poliollerin global tüketim miktarları 12
Şekil 2.19 Polieter zincir yapısı 13
Şekil 2.20 Polieter poliol kimyasal yapısı 13
Şekil 2.21 Polialkilen oksit polieter poliol kimyasal yapısı 14
Şekil 2.22 Alkilen oksitlerin kimyasal yapıları 14
Şekil 2.23 Oligo poliol sentezi 15
Şekil 2.24 Diol eldesi 16
Şekil 2.25 Triol eldesi 16
Şekil 2.26 Poliester poliol kimyasal yapısı 16
Şekil 2.27 Poliester poliollerin kullanım alanları 17
Şekil 2.28 Poliester poliol oluşum mekanizması 17
Şekil 2.29 Dimetil terefatalat ve glikol ile poliester poliol sentezi 18
Şekil 2.30 Çeşitli poliester poliollerin kimyasal yapıları 19
Şekil 2.31 Tereftalik asit ve etilen glikol esterifikasyonu 20
Şekil 2.32 Dimetil tereftalat ve etilen glikol transesterifikasyonu 20
Şekil 2.33 Polikondenzasyon reaksiyonu 21
Şekil 2.34 Avrupa'da geri dönüştürülmek için toplanan PET şişe sayısındaki artış 22

Şekil 2.35 Avrupa ve Amerika'da pet ambalaj geri dönüşüm hızındaki artış 22
Şekil 2.36 Glikoliz reaksiyonu 25
Şekil 2.37 Esterifikasyon reaksiyonu 26
Şekil 3.1 Glikoliz reaksiyonu sistemi 40
Şekil 3.2 Esterifikasyon reaksiyonu sistemi 41
Şekil 3.3 Vakum sistemi 42
Şekil 4.1 Açık renkten koyu renge PET poliester polioller: PET Pol-7 (a), PET Pol-6 (b), PET Pol-8 (c), PET Pol-5 (d). 51
Şekil 4.2 Vakum sonrası PET poliester poliolün rengi 52
Şekil 4.3 PET poliester poliol FTIR analizi 52
Şekil 4.4 Geri kazanılmış dietilen glikoller ile sentezlenen PET poliester poliolün FTIR analizi 53
Şekil 4.5 Vakum sonrası PET poliester poliolün NMR analizi 54
Şekil 4.6 15-30 kodlu esnek poliüretan köpük üst ve yan yüzey görünümleri 57
Şekil 4.7 15, 15-20 ve 15-30 kodlu esnek poliüretan köpük iç kesitleri 58
Şekil 4.8 23-30 kodlu esnek poliüretan köpük üst ve yan yüzey görünümleri 59
Şekil 4.9 23, 23-20, 23-30 kodlu esnek poliüretan köpük iç kesitleri 59
Şekil 4.10 28-30 kodlu esnek poliüretan köpük üst ve yan yüzey görünümleri 60
Şekil 4.11 28, 28-20 ve 28-30 kodlu esnek poliüretan köpük iç kesitleri. 61
Şekil 4.12 30-30 kodlu esnek poliüretan köpük üst ve yan yüzey görünümleri 62
Şekil 4.13 30, 30-20 ve 30-30 kodlu esnek poliüretan köpük iç kesitleri. 62
Şekil 4.14 32-30 kodlu esnek poliüretan köpük üst ve yan yüzey görünümleri 63
Şekil 4.15 32, 32-20, 32-30 kodlu esnek poliüretan köpük iç kesitleri 64
Şekil 4.16 35-30 kodlu esnek poliüretan köpük üst ve yan yüzey görünümleri 65
Şekil 4.17 35, 35-20, 35-30 kodlu esnek poliüretan köpük iç kesitleri 65
Şekil 4.18 50 ve 50-30 kodlu esnek poliüretan köpük iç kesitleri 66
Şekil 4.19 Esnek poliüretan köpüklerin gözenek yapıları: 15 (a), 15-20 (b), 15-30 (c). 66
Şekil 4.20 Esnek poliüretan köpüklerin gözenek yapıları: 23 (a), 23-20 (b), 23-30 (c). 67
Şekil 4.21 Esnek poliüretan köpüklerin gözenek yapıları: 28 (a), 28-20 (b), 28-30 (c). 67
Şekil 4.22 Esnek poliüretan köpüklerin gözenek yapıları: 30 (a), 30-20 (b), 30-30 (c). 67
Şekil 4.23 Esnek poliüretan köpüklerin gözenek yapıları: 32 (a), 32-20 (b), 32-30 (c). 68
Şekil 4.24 Esnek poliüretan köpüklerin gözenek yapıları: 35 (a), 35-20 (b), 35-30 (c). 68
Şekil 4.25 Esnek poliüretan köpüklerin gözenek yapıları: 50 (a), 50-30 (b). 68
Şekil 4.26 50 kodlu esnek poliüretan köpük SEM analizi 69

Şekil 4.27 50-30 kodlu esnek poliüretan köpük SEM analizi 69
Şekil 4.28 32, 32-20 ve 32-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin FTIR analizleri. 74
Şekil 4.29 35, 35-20 ve 35-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin FTIR analizleri. 75

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Esnek poliüretan köpük hammaddeleri 7
Tablo 2.2 TDI ve MDI ürünlerinin karakteristik özellikleri. 12
Tablo 2.3 Oligo poliollerin sentezinde kullanılan başlatıcılar ve özellikleri 15
Tablo 2.4 Poliester poliol üretiminde kullanılan diol ve trioller 18
Tablo 2.5 Poliester poliol üretiminde kullanılan dikarboksilik asitler 18
Tablo 2.6 Poliester poliol üretiminde kullanılan aromatik dikarboksilik asitler 19
Tablo 3.1 Glikoliz reaksiyonunda kullanılan malzemeler ve kimyasal özellikleri 39
Tablo 3.2 Esterifikasyon reaksiyonunda kullanılan malzemeler ve kimyasal özellikleri 39
Tablo 4.1 PET poliester poliollerin vakum öncesi ve vakum sonrası hidroksil sayıları 46
Tablo 4.2 PET poliester poliollerin vakum öncesi ve vakum sonrası asit sayıları 47
Tablo 4.3 PET poliester poliollerin vakum öncesi ve vakum sonrası su içeriği 47
Tablo 4.4 PET poliester poliollerin vakum sonrası viskozite değerleri 48
Tablo 4.5 PET poliester poliollerin vakum öncesi ve vakum sonrası fonksiyonaliteleri 49
Tablo 4.6 PET poliester poliollerin vakum öncesi ve vakum sonrası eşdeğer ağırlıkları 49
Tablo 4.7 PET poliester poliollerin vakum öncesi ve vakum sonrası molekül ağırlıkları 50
Tablo 4.8 Geri kazanılmış DEG miktarları 50
Tablo 4.9 Esterifikasyon deneyleri sırasında toplanan distilat (su) miktarları 51
Tablo 4.10 Poliol bazında kütlece %20 PET poliester poliol bazlı esnek poliüretan köpük formülasyon tablosu 55
Tablo 4.11 Poliol bazında kütlece %30 PET poliester poliol bazlı esnek poliüretan köpük formülasyon tablosu 56
Tablo 4.12 15, 15-20 ve 15-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin zamana karşılık yükselme profilleri 57
Tablo 4.13 23, 23-20 ve 23-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin zamana karşılık yükselme profilleri 58
Tablo 4.14 28, 28-20 ve 28-30 esnek poliüretan köpüklerin zamana karşılık yükselme profilleri 60
Tablo 4.15 30, 30-20 ve 30-30 esnek poliüretan köpüklerin zamana karşılık yükselme profilleri 61
Tablo 4.16 32, 32-20 ve 32-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin zamana karşılık yükselme profilleri 63
Tablo 4.17 35, 35-20 ve 35-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin zamana karşılık yükselme profilleri 64
Tablo 4.18 Esnek poliüretan köpüklerin yoğunluk analiz sonuçları 70
Tablo 4.19 Esnek poliüretan köpüklerin sertlik testi sonuçları 71

Tablo 4.20 Esnek poliüretan köpüklerin deformasyon testi sonuçları 71
Tablo 4.21 Esnek poliüretan köpüklerin elastikiyet testi sonuçları 72
Tablo 4.22 Esnek poliüretan köpüklerin kopma-uzama testi sonuçları 73
Tablo 4.23 Esnek poliüretan köpüklerin kopma direnci testi sonuçları 73
Tablo 4.24 Esnek poliüretan köpüklerin hava geçirgenliği testi sonuçları 74

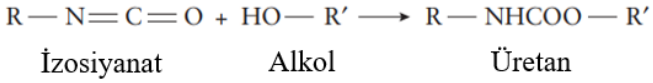
1. GİRİŞ

Geçtiğimiz yıllarda milyarlarca PET şişe satılmıştır. Bu sayı, nufüs artışına ve tüketim talebine bağlı olarak her yıl daha da artmakta ve günümüzde de hızla devam etmektedir. PET, yeme-içme alanında çoğunlukla ambalaj sektöründe kullanılmaktadır. Geçmişten bugüne tüketilen su şişelerinin büyük çoğunluğunu PET oluşturmaktadır. Kullan-at olarak satılan PET şişeler, geri dönüştürülmediği takdirde çevrede katı atık problemleri meydana gelmektedir. Bu tez çalışmasında geri dönüşüme teşvik ve katı atık problemine çözüm olması amacıyla PET şişeler toplanmış, geri dönüşüm yöntemi belirlenmiş ve poliester poliole geri dönüştürülmüştür. Elde edilen poliol, PET poliester poliol olarak isimlendirilmiştir. Poliester poliollerin esnek poliüretan köpük sektöründe kullanımı için asit sayısı, hidroksil sayısı ve su içeriklerinin belirli değerler aralığında olması gerekmektedir. PET poliester poliolün bu karakteristik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla çeşitli analizler gerçekleştirilmiş ve olumlu sonuçlanmıştır. PET poliester poliolün, esnek poliüretan köpük sektörüne hammadde olması hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda değişen yoğunluklarda, farklı sektörlere hitap eden esnek poliüretan köpükler seçilmiş ve kütlece farklı oranlarda PET poliester ile sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen esnek poliüretan köpüklere çeşitli mekanik testler uygulanmış ve standart esnek poliüretan köpükler ile karşılaştırılmıştır. Standart ve PET poliester poliol içeren esnek poliüretan köpüklerin test sonuçları karşılaştırmalı olarak anlatılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

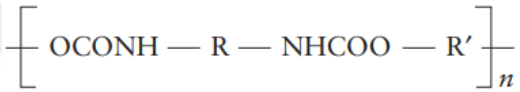
2.1. Poliüretanlar

Üretan, 1849 yılında Wurtz tarafından izosiyanat ve alkol arasındaki reaksiyon sonucu ilk kez sentezlenmiştir. Üretan sentezi Şekil 2.1'de gösterilmektedir [1].



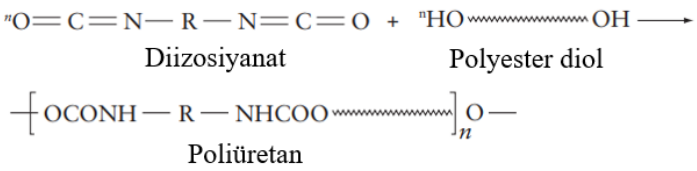
Şekil 2.1 Üretan sentezi [1].

Poliüretanlar, Otto Bayer ve arkadaşları tarafından 1937 yılında ilk kez Almanya'da sentezlenmiştir. Poliüretanlar heterozincirli polimerler olup, genel kimyasal yapısı Şekil 2.2'de gösterilmektedir [1].



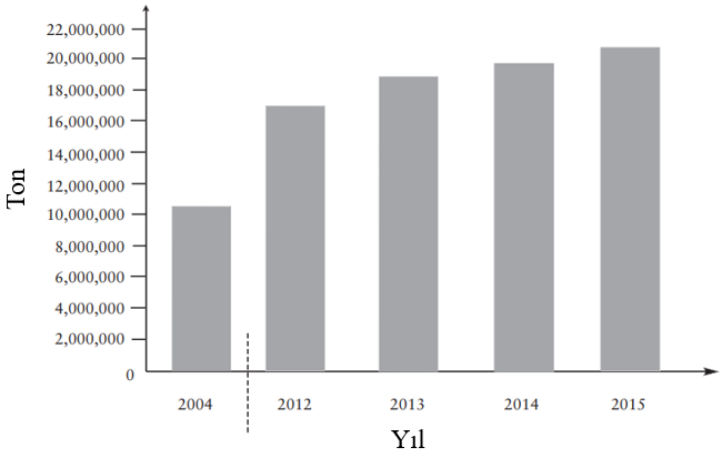
Şekil 2.2 Poliüretanların genel kimyasal yapısı [1].

Bayer, diizosiyanat ve poliester diol olarak isimlendirilen iki hidroksil grubu içeren poliesterin reaksiyonu ile ilk kez poliüretanı sentezlemiştir. İlk poliüretan sentezi Şekil 2.3'de gösterilmektedir [1].



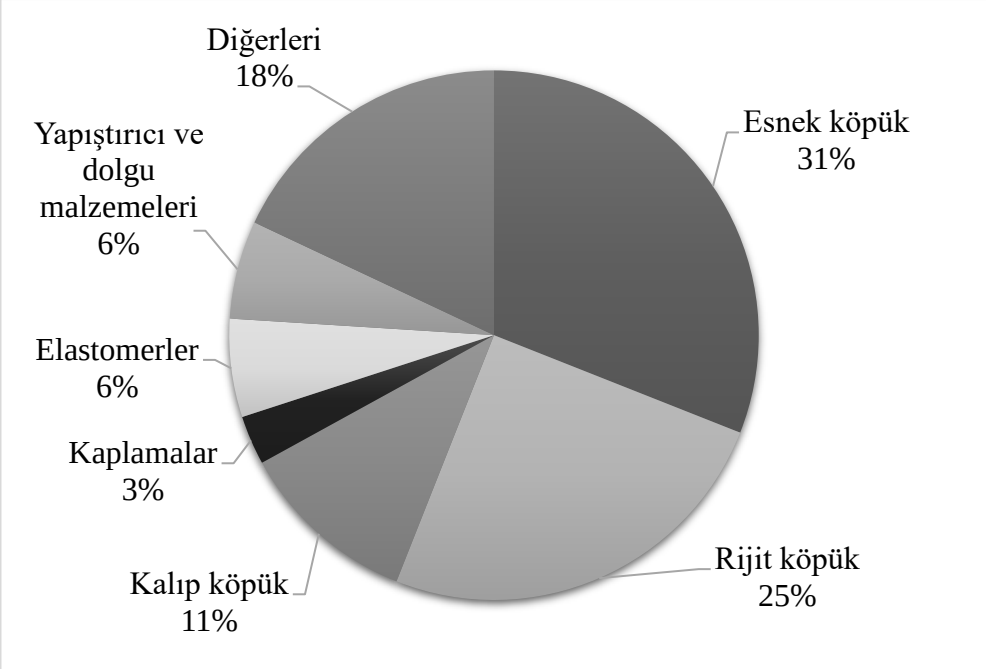
Şekil 2.3 İlk poliüretan sentezi [1].

Günümüzde poliüretanlar günlük yaşam ürünlerinde kullanılan en önemli polimer olup, insanların yaşam kalitesini değiştirmeye devam etmektedir [2]. 2012-2015 yılları arasındaki ton bazında global poliüretan üretim artışı Şekil 2.4'te gösterilmektedir [1].



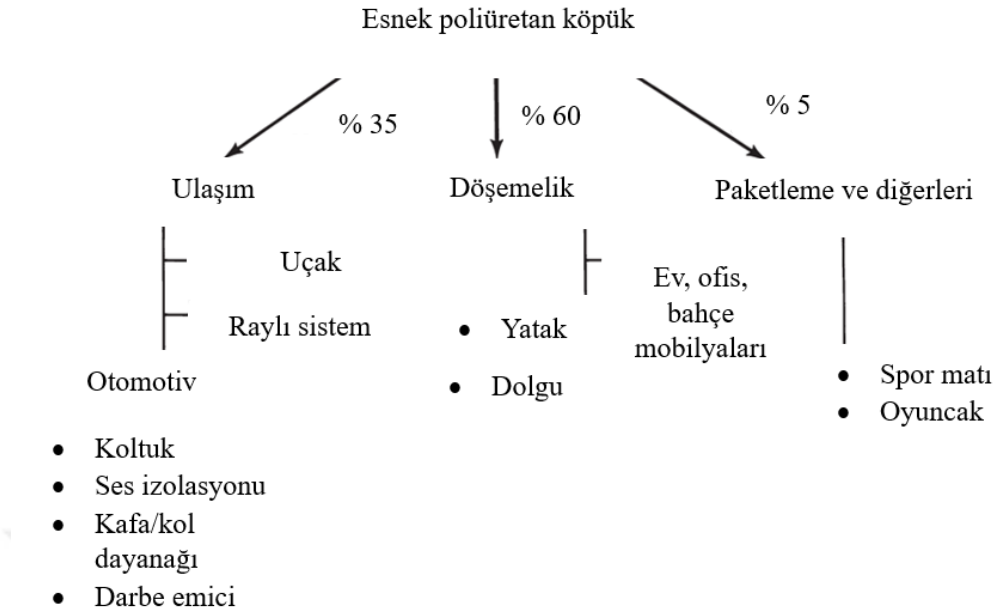
Şekil 2.4 Global poliüretan üretimi [1].

Global poliüretan tüketiminin %67' sini poliüretan köpükler oluşturmaktadır. Şekil 2.5'te 2016 yılına ait global poliüretan tüketimi gösterilmektedir [2].



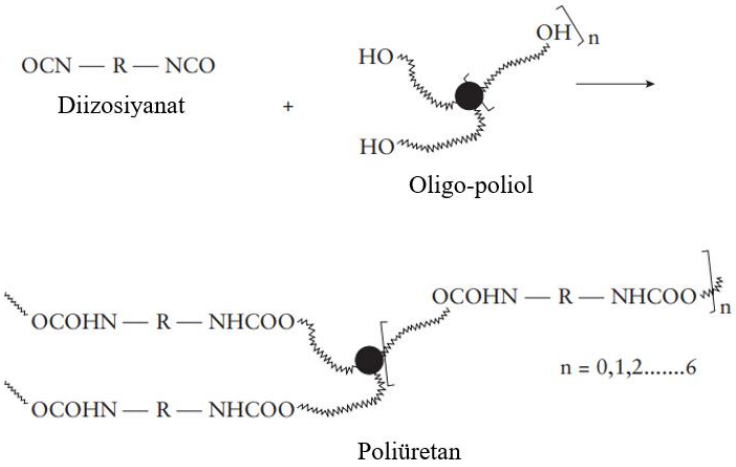
Şekil 2.5 2016 yılına ait global poliüretan tüketimi [2].

Poliüretan köpükler genellikle esnek ve rijit köpükler olarak sınıflandırılmaktadır [2]. 1952 yılında poliizosiyanatların ticari erişebilirliği ve 1954 yılında da esnek poliüretan köpük üretimi başlamıştır. 1967 yılında rijit poliüretan köpükler, yanma direnci ve termal dayanıklılık gibi beklentileri karşılamak üzere satış pazarına girmiştir [3]. Esnek poliüretan köpük uygulama alanları Şekil 2.6'da gösterilmektedir.



Şekil 2.6 Esnek poliüretan köpük uygulama alanları [4].

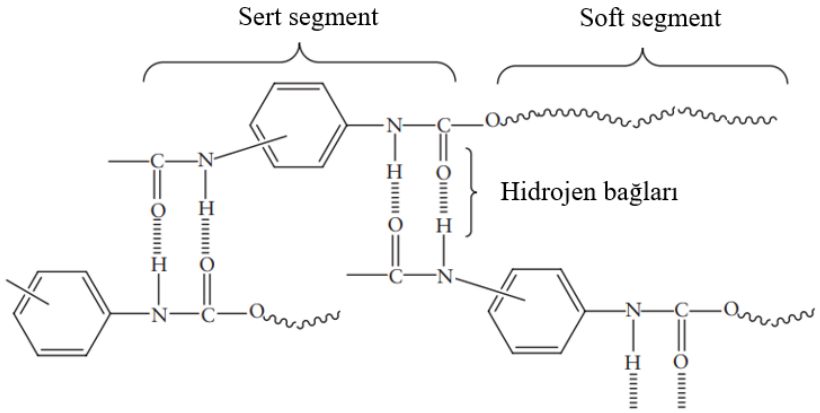
Poliüretanlar çok çeşitli yoğunluklarda ve çok yumuşak formdan çok sert forma değişen sertliklerde üretilen bir polimer grubudur [1]. Esnek ve rijit poliüretan köpüklerin üretim yöntemleri benzerlik göstermesine rağmen köpük özelliklerindeki farklılıklar kullanılan izosiyanat ve poliolün karakteristik farklılıklarından kaynaklanmaktadır [2]. Çaprazbağlı poliüretan sentezinin genel reaksiyonu Şekil 2.7'de gösterilmektedir [1].



Şekil 2.7 Çaprazbağlı poliüretan sentezinin genel reaksiyonu [1].

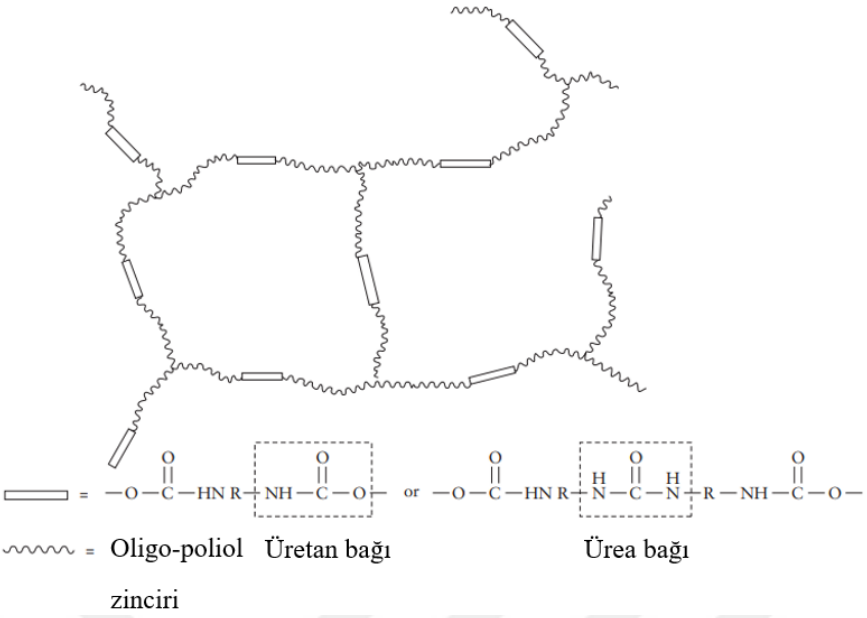
Poliüretan sentezinde kullanılan oligo-poliollerin molekül ağırlığı (M_w) 300-12000 dalton (Da) arasında değişmektedir. Oligo-poliollerin fonksiyonalitesi 2-8 hidroksil grubu/mol arasında değişmektedir. 2-3 hidroksil grubu/mol aralığında düşük

fonksiyonellikteki ve 2000-12000 Da aralığında yüksek molekül ağırlıklı polioller ile elastik poliüretan elde edilmektedir. Tam tersine, 3-8 hidroksil grubu/mol aralığında yüksek fonksiyonellikteki ve 300-1000 Da aralığında düşük molekül ağırlıklı polioller ile rijit çaprazbağlı poliüretan elde edilmektedir. Poliüretan elastomerin üretan bağları sert segmente sebep olurken, yüksek molekül ağırlıklı poliol zincirleri soft segmente sebep olmaktadır. Şekil 2.8'de poliüretan elastomerin sert ve soft segmentleri gösterilmektedir [1].



Şekil 2.8 Poliüretan elastomerin sert ve soft segmentleri [1].

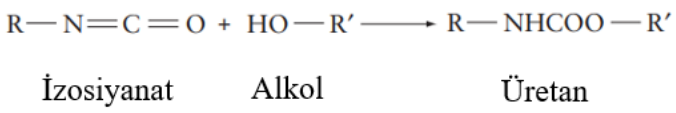
3000-6500 Da aralığında yüksek molekül ağırlıklı ve 2-3 hidroksil grubu/mol aralığında düşük fonksiyonellikteki poliolun diizosiyanat ile reaksiyonu sonucunda düşük çapraz bağlı karakteristik esnek poliüretan köpük yapısı oluşmaktadır. 150-1000 Da aralığında düşük molekül ağırlıklı ve 3-8 hidroksil grubu/mol aralığında yüksek fonksiyonellikteki poliolun diizosiyanat ile reaksiyonu sonucunda yüksek çapraz bağlı karakteristik rijit poliüretan köpük yapısı oluşmaktadır. Şekil 2.9'da esnek poliüretan köpüğün çapraz bağlı yapısı gösterilmektedir [1]. Esnek poliüretan köpük yüksek hacimlerde, 75-160 ˚C sıcaklıkları arasında, 2-4 dakika sürede hızlı bir şekilde oluşmaktadır [5].



Şekil 2.9 Esnek poliüretan köpüğün çapraz bağlı yapısı [1].

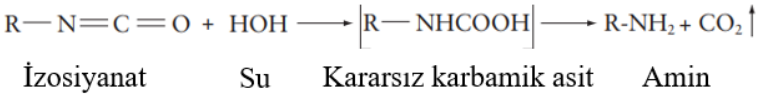
2.2. Poliüretan Köpük Sentez Reaksiyonları

İzosiyanat (-NCO) ve alkol (-OH) arasındaki polimerizasyon reaksiyonu sonucu üretan bağları (-NHCOO) oluşmakta ve ısı açığa çıkmaktadır [4]. İzosiyanat ve alkol arasındaki reaksiyon sonucu üretan oluşumu Şekil 2.10'da gösterilmektedir. Jel reaksiyonunda çok fonksiyonelli bir poliol ve izosiyanatın reaksiyonu sonucunda poliüretan yapısı oluşmaktadır [6].



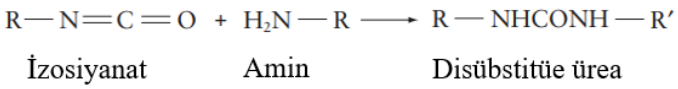
Şekil 2.10 Üretan oluşum reaksiyonu [1].

Poliüretan köpüklerin oluşumu için mutlaka sisteme bir kabarcık ya da gaz girişi olmalıdır. Bu gaz, izosiyanat ve su arasındaki reaksiyon sonucu açığa çıkan karbondioksit (CO_2) gazıdır [4]. Oluşan karbondioksit gazı, poliüretan köpüklerin hücre yapılarının oluşumu için gereklidir. Köpürme (gaz) reaksiyonunda, izosiyanat ve su reaksiyona girerek karbondioksit oluşturmaktadır (Şekil 2.11) [6].



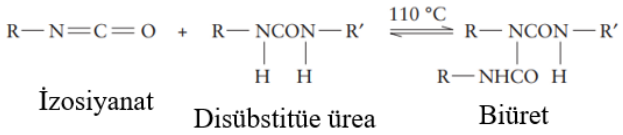
Şekil 2.11 Kararsız karbamik asit ve amin oluşum reaksiyonu [1].

İzosiyanat ve su arasındaki reaksiyon sonucu öncellikle termal olarak kararsız karbamik asit oluşmaktadır. Ortamda bulunan karbamik asit, amin ve karbondioksit gazına ayrışmaktadır. Karbondioksit gazının kabarcıklara difüz etmesi ile çekirdeklenme meydana gelmekte ve poliüretan köpüğün yükselerek oluşumu sağlanmaktadır [4]. Poliüretan köpük üretiminde kimyasal köpürme ajanı olarak, gaz oluşum reaksiyonu vermesi sebebiyle su kullanılmaktadır. Ortamda bulunan izosiyanat ve amin reaksiyona girmekte ve disübstitüe üre oluşmaktadır. Şekil 2.12'de izosiyanat ve amin arasındaki reaksiyon sonucu disübstitüe üre oluşumu gösterilmektedir [1].



Şekil 2.12 Disübstitüe üre oluşum reaksiyonu [1].

110 ˚C ve üstündeki yüksek sıcaklıklarda izosiyanat ve disübstitüe üre arasındaki reaksiyon sonucu aşırı izosiyanat kullanımından kaynaklı çaprazbağlanmaya katkı sağlayan biüret oluşmaktadır (Şekil 2.13) [1].



Şekil 2.13 Biüret oluşum reaksiyonu [1].

2.3. Poliüretan Köpük Hammaddeleri

Poliüretan köpüklerin ana bileşenleri arasında polioller, toluen diizosiyanat ya da metilen difenil diizosiyanat, köpürme ajanı olarak su ya da metilen, amin ve kalay katalistleri bulunmaktadır [6]. Tablo 2.1'de esnek poliüretan köpük üretiminde kullanılan bileşenler gösterilmektedir.

Tablo 2.1 Esnek poliüretan köpük hammaddeleri [4].

Hammadde
Poliol
Su
Silikon
Amin katalisti
Kalay katalisti
İzosiyanat

2.3.1. Köpürme ajanları

Köpürme ajanları, köpüklerde hedeflenen yoğunluk ve yumuşaklığa ulaşmak için kullanılmaktadır. Köpürme ajanları ekzotermik reaksiyonlar sırasında oluşan ısıyı absorbe etmekte, buharlaştırmakta ve poliüretan köpüğün yükselerek yoğunluğunun düşürülmesinde ilave gaz olarak işlev görmektedir. Köpürme ajanları fiziksel ve kimyasal olarak ikiye ayrılmaktadır [4].

2.3.1.1. Fiziksel köpürme ajanları

Kloroflorokarbon, hidroflorokarbon, pentan, izopentan, siklopentan ve sıvı CO_2 fiziksel köpürme ajanları olarak kullanılmaktadır [3].

2.3.1.2. Kimyasal köpürme ajanları

Su ve metilen klorit kimyasal köpürme ajanları olarak kullanılmaktadır. Düşük kaynama noktasına sahip metilen klorit, köpük oluşum reaksiyonları sırasında oluşan sıcaklığı absorplayarak buharlaşmakta ve bu ekstra gazın oluşumu sonucunda düşük yoğunluklu köpük eldesi sağlamaktadır [6].

2.3.2. Su

Şekil 2.11'de gösterildiği gibi izosiyanat ve su arasında köpürme reaksiyonu meydana gelmekte ve bu reaksiyon sonucunda oluşan kararsız karbamik asit bozunarak CO_2 açığa çıkarmakta ve köpüğün yükselmesini sağlamaktadır. Esnek poliüretan köpük üretiminde köpürme ajanı olarak su kullanılmaktadır [4]. Ancak aşırı ısı oluşumu ve

yangın riskini önlemek amacıyla esnek poliüretan köpük sentezinde su kullanım miktarı kısıtlanmaktadır [6].

2.3.3. Yüzey aktif madde

Yüzey geriliminin düşürülmesi, formülasyondaki uyumsuz bileşenlerin bir arada tutulması, kabarcıkların çekirdeklenmesi, incelen hücre duvarlarındaki gerilimin azaltılarak köpüğün yükselmesi gibi işlevleri sebebiyle esnek poliüretan köpük üretiminde çoğunlukla silikon bazlı noniyonik yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır. Ayrıca bu maddeler hücre açılmasına da yardımcı olmaktadır. Optimum silikon konsantrasyonlarında, stabil açık hücreli esnek poliüretan köpük elde edilmektedir. Silikonlar, polisiloksan-polioksialkilen kopolimerleri olarak sınıflandırılmaktadır [4]. Silikonlar, hücre boyutlarını kontrol etmekte ve esnek poliüretan köpük yüzeyinde homojen hücre boyutları sağlamaktadır [6].

2.3.4. Katalizörler

Esnek poliüretan köpükler en az bir katalizör kullanılarak sentezlenmektedir. Amin ve organometalik katalizörler yaygın olarak kullanılmaktadır. İzosiyanat ile hidroksil reaksiyonu sonucu zincir büyümesi ve izosiyat ile su arasındaki köpürme reaksiyonları için optimum denge sağlanmak üzere çeşitli katalizör kombinasyonları kullanılmaktadır. Jel polimere gaz kabarcıkları nüfuz etmesi ve hücre duvarlarının çökme ya da büzülme olmadan yapılarını koruması için polimer oluşum hızı ve gaz oluşum/çıkış hızı dengede olmalıdır. Köpük reaksiyonlarının başarılı bir şekilde tamamlanması ve sentezlenen köpüğün kürlenme aşamasında katalizör oldukça etkilidir [4]. Jel ve köpürme reaksiyonları farklı hızlarda gerçekleşmekle birlikte reaksiyon hızları sıcaklık, katalizör tipi ve katalizör miktarına bağlıdır [6].

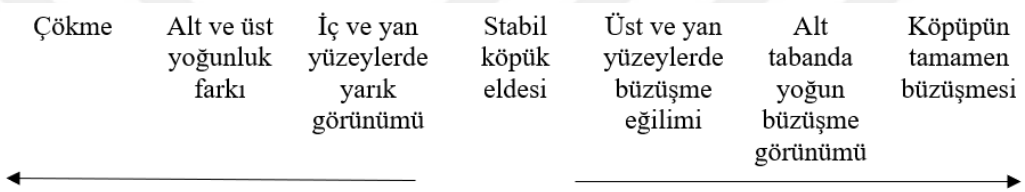
2.3.4.1. Amin katalizörleri

Tersiyer aminler, en çok kullanılan poliüretan köpük katalizörleridir. Çeşitli amin katalizör kombinasyonları, gaz ve jel reaksiyonlarını dengelemek ve köpük oluşumunu kontrol etmekte kullanılmaktadır. Amin katalizörlerin çeşit ve konsantrasyonları krem zamanı, yükselme profili, jel zamanı ve dış yüzeyin kürlenmesi gibi gerekliliklere göre

belirlenmektedir [4]. Amin ve kalay katalizörleri köpük reaksiyonlarını birlikte dengelemekte olup birbirlerinden bağımsız etki etmemektedirler [6].

2.3.4.2. Organometalik Katalizörler

Polimer oluşumu olarak adlandırılan izosiyanat ve poliol arasındaki jel reaksiyonu organometalik katalizörler ile desteklenmektedir. Yaygın olarak kalay bileşikleri kullanılmaktadır. Esnek poliüretan blok köpük üretiminde jel katalizörü olarak kalay oktoat kullanılmaktadır. Ancak bu bileşik su ve tersiyer aminlerin varlığında kolayca hidroliz ve oksitlenmeye uğramaktadır. Şekil 2.14'te kalay konsantrasyonunun artış ve azalışına bağlı olarak poliüretan köpük üzerindeki etkisi gösterilmiştir [4].

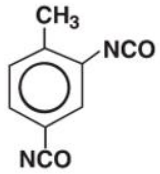


Şekil 2.14 Kalay katalizörünün esnek köpük üzerindeki etkisi [4].

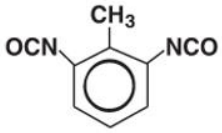
Şekil 2.14'te görüldüğü üzere kalay kullanımının yetersiz olduğu durumlarda çökme, iç ve dış kenarlarda yarıklar; kalay kullanımının aşırı olduğu durumlarda ise üst ve yan yüzeylerde büzüşme eğilimi ve tamamen büzüşme meydana gelmektedir. Köpürme ve jel reaksiyonları arasında başarılı bir denge sağlanamazsa köpük çökme eğilimi göstermektedir [4]. Köpürme reaksiyonu jel reaksiyonundan hızlı ise, polimer oluşan gazı taşımakta zorlanacağından köpükte iç yarıklar ve çökme oluşması muhtemeldir. Ancak jel reaksiyonu köpürme reaksiyonundan hızlı ise, köpük hücrelerinin kapalı olması ve köpüğün çökmesi beklenmektedir [6].

2.3.5. İzosiyanat

Poliol, su ve çapraz bağlayıcıların fonksiyonel grupları ile izosiyanatlardan gelen -NCO grupları reaksiyona girmektedir [4]. Esnek poliüretan köpük üretiminde sıklıkla aromatik toluen diizosiyanat (TDI) ve difenilmetan diizosiyanat (MDI) kullanılmaktadır [6]. Şekil 2.15'te yaygın olarak kullanılan toluen diizosiyanat izomerlerinin kimyasal yapıları gösterilmektedir [4].



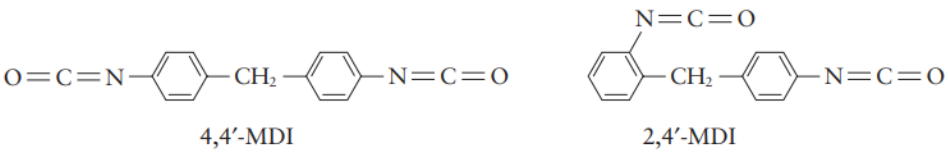
2,4 Toluen diizosiyanat



2,6 Toluen diizosiyanat

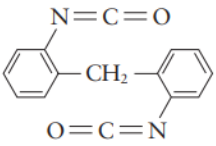
Şekil 2.15 Toluen diizosiyanat izomerleri [4].

TDI genellikle 2,4-toluen diizosiyanat ve 2,6-toluen diizosiyanat izomerlerinin 80:20 ve 65:35 oranlarında karışımı halinde kullanılmaktadır [6]. Yüksek esneklik ve mikro gözenek yapısı gerektiren esnek köpüklerde saf, modifiye ve polimerik olarak sınıflandırılan aromatik MDI çeşitleri kullanılmaktadır. Şekil 2.16'da saf MDI izomerlerinin kimyasal yapıları gösterilmektedir [1].



4,4′-MDI

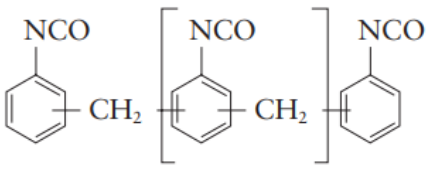
2,4′-MDI



2,2′-MDI

Şekil 2.16 MDI izomerleri [1].

Şekil 2.17'de polimerik MDI kimyasal yapısı gösterilmektedir [1].



Şekil 2.17 Polimerik MDI [1].

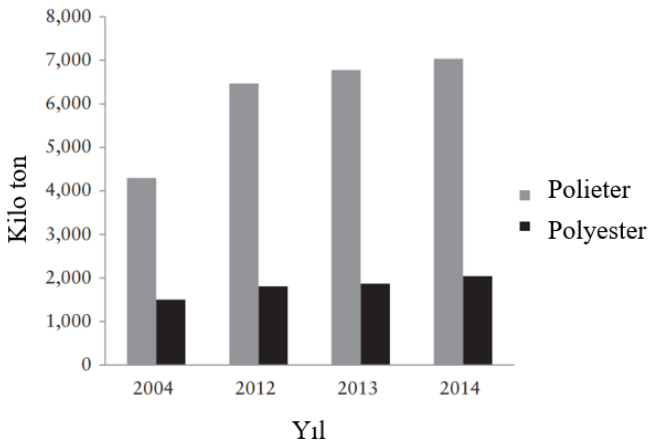
Tablo 2.2'de çeşitli TDI ve MDI ürünlerinin karakteristik özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.2 TDI ve MDI ürünlerinin karakteristik özellikleri [1].

TDI ürünlerinin karakteristik özellikleri		
Özellik	TDI 80/20	TDI 65/35
Fiziksel hal	Sıvı	Sıvı
Molekül ağırlığı (g/mol)	174.16	174.16
Eşdeğer ağırlık (g/OH grup sayısı)	87.08	87.08
MDI ürünlerinin karakteristik özellikleri		
Özellik	Saf MDI	Polimerik MDI
Fiziksel hal	Katı	Sıvı
Molekül ağırlığı (g/mol)	250	>450
Eşdeğer ağırlık (g/OH grup sayısı)	125	>225
Fonksiyonalite (-NCO grup sayısı/mol)	2	2-3

2.3.6. Poliol

Esnek poliüretan köpük üretiminde polieter ve poliester polioller kullanılmaktadır [3]. Şekil 2.18'de 2004-2014 yılları arasında poliüretan köpük üretiminde globalde tüketilen polieter ve poliester poliollerin yıl başına kilo ton miktarları gösterilmektedir [1].



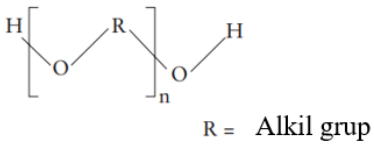
Şekil 2.18 Polieter ve poliester poliollerin global tüketim miktarları [1].

Esnek poliüretan köpük sentezi için ideal poliol özellikleri hidroksil sayısı 160 mg KOH/g'a eşit ya da daha düşük, asit sayısı 2 mg KOH/g'a eşit ya da daha düşük, su içeriği %0.1'e eşit ya da daha düşük, fonksiyonalite 2-3 hidroksil grup sayısı/mol ve molekül ağırlığı 1000-6500 g/mol olarak belirlenmiştir [1]. Blok köpük sentezinde yaygın olarak hidroksil sayısı 46-56 mg KOH/g olan polioller kullanılmaktadır. Polieter ya da poliester polioller açık hücreli poliüretan köpük üretiminde kullanılmaktadırlar.

Poliester polioller daha az esnek köpük yapısı sağlamakla birlikte, polieter polioller daha yumuşak ve konfor odaklı poliüretan köpük yapısı sağlamaktadır [6].

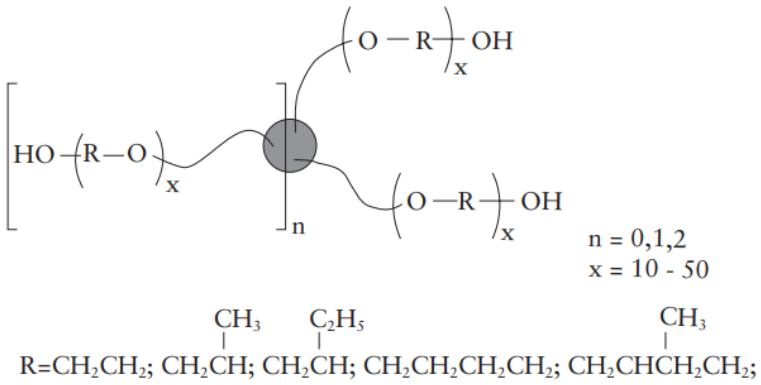
2.3.6.1. Polieter poliol

Polieter polioller 2000-6500 M_w arasında değişen yüksek molekül ağırlıklı, 2-3 hidroksil grup sayısı/mol aralığında düşük fonksiyonelli poliollerdir. Günümüzde üretilen esnek köpüklerin %90'ı polieter poliol bazlıdır. Polieter polioller fonksiyonelliklerine ve kullanılan alkilen oksit türüne bağlı olarak polioksipropilen diol, polioksipropilen triol, polioksipropilen tetrol ve yüksek eşdeğerleri, etilen oksit diol, etilen oksit triol, etilen oksit tetrol ve yüksek eşdeğerleri, etilen-propilen oksit hetero polioller, katı parçacık polimerik fazı içeren aşılanmış ya da kopolimer polioller olarak sınıflandırılmaktadır [4]. Poliüretan köpük üretiminde kullanılan poliollerin %80'i polialkilen oksit polieter poliol bazlıdır. Polialkilen oksit polieter poliollerin tekrarlayan biriminin kimyasal yapısı Şekil 2.19'da gösterilmiştir [1].



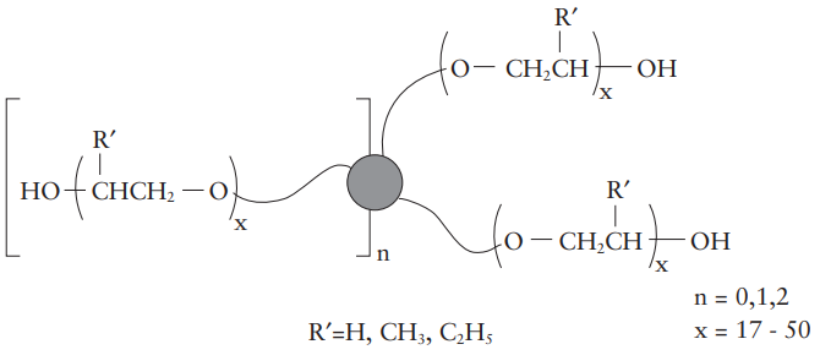
Şekil 2.19 Polieter zincir yapısı [1].

Esnek poliüretan köpük üretiminde 2-3 hidroksil grup/mol fonksiyonalite oligomerik polieter polioller kullanılmaktadır. Oligomerik polieter poliollerin genel kimyasal yapısı Şekil 2.20'de gösterilmektedir [1].



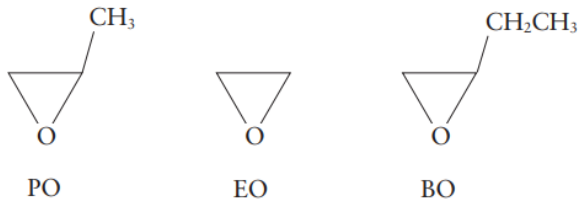
Şekil 2.20 Polieter poliol kimyasal yapısı [1].

Polialkilen oksit polieter poliollerin genel kimyasal yapısı Şekil 2.21'de gösterilmektedir.



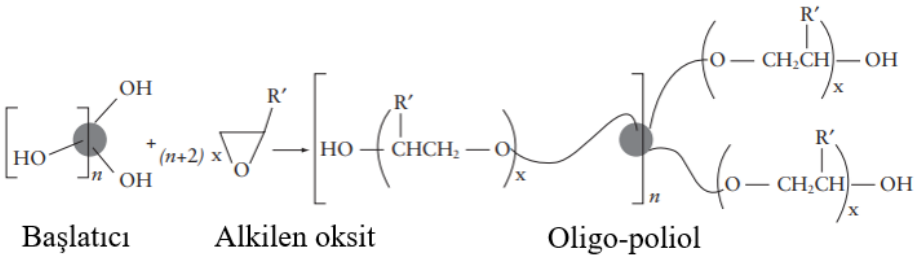
Şekil 2.21 Polialkilen oksit polieter poliol kimyasal yapısı [1].

Polialkilen oksit polioller, alkilen oksit polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Oligo poliol sentezinde propilen oksit (PO), etilen oksit (EO) ve bütilen oksit (BO) yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.22'de polieter poliol sentezinde yaygın olarak kullanılan alkilen oksitlerin kimyasal yapıları gösterilmektedir [1].



Şekil 2.22 Alkilen oksitlerin kimyasal yapıları [1].

Şekil 2.23'te gösterilen alkilen oksit polimerizasyonu, çok fonksiyonlu bir başlatıcı ve katalizör ile başlatılmaktadır.



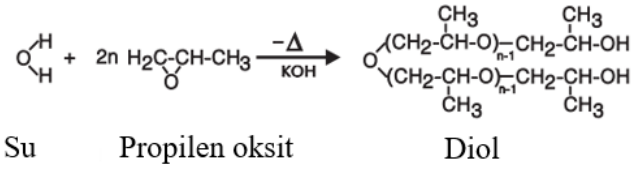
Şekil 2.23 Oligo poliol sentezi [1].

Propilen oksit ve etilen oksit karışımının, başlatıcı olarak gliserin kullanılması ile kopolimerizasyonu sonucu 3000-4000 M_w trioller elde edilmektedir. Elde edilen trioller blok esnek poliüretan köpük sentezinde kullanılmaktadır. [6]. Oligo poliollerin sentezinde kullanılan başlatıcılar ve özellikleri Tablo 2.3'te gösterilmiştir.

Tablo 2.3 Oligo poliollerin sentezinde kullanılan başlatıcılar ve özellikleri [1].

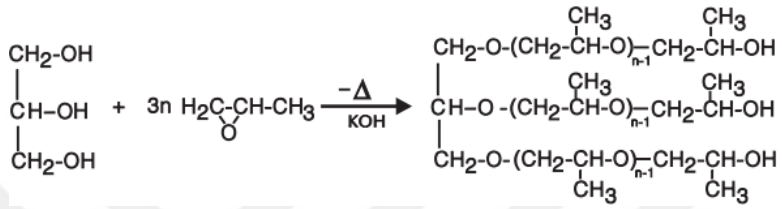
Başlatıcı	**Fonksiyonalite (hidroksil grup sayısı/mol)**	**Kimyasal yapı**	**Molekül ağırlığı (g/mol)**	**OH Sayısı (mg KOH/g)**
Su	2	HOH	18.00	6233.30
Etilen glikol	2	$HOCH_2CH_2OH$	62.00	1807.90
Dietilen glikol	2	$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$	106.00	1057.40
Gliserin	3	$(HOCH_2)_2CHOH$	92.00	1829.00
Trimetilolpropan	3	$CH_3CH_2C(CH_2OH)_3$	134.20	1254.10
Pentaeritritol	4	$C(CH_2OH)_2$	136.15	1648.18

Potasyum hidroksit (KOH) ve DMC yüksek molekül ağırlıklı polieter poliollerin sentezinde kullanılan en önemli katalizörlerdir. Başlatıcı fonksiyonalitesi 2 ise yani 2 aktif hidrojen içermekte ise diol; başlatıcı fonksiyonalitesi 3 ise yani 3 aktif hidrojen içermekte ise alkilen oksit polimerizasyonu sırasında triol elde edilmektedir [4]. Şekil 2.24'te başlatıcı olarak su, propilen oksit ve KOH katalizörü ile diol eldesi gösterilmektedir.



Şekil 2.24 Diol eldesi [4].

Şekil 2.25'te başlatıcı olarak gliserin, propilen oksit ve KOH katalizörü ile triol eldesi gösterilmektedir.

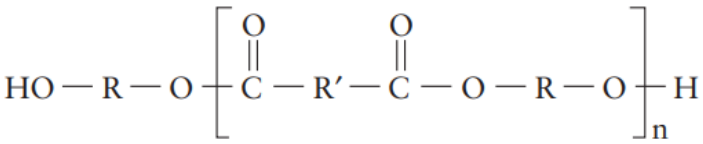


Şekil 2.25 Triol eldesi [4].

Polieter bazlı poliüretan köpükler genellikle mobilya, yatak, yastık, dolgu malzemesi ve halı altı kaplamalarda kullanılmaktadır [6].

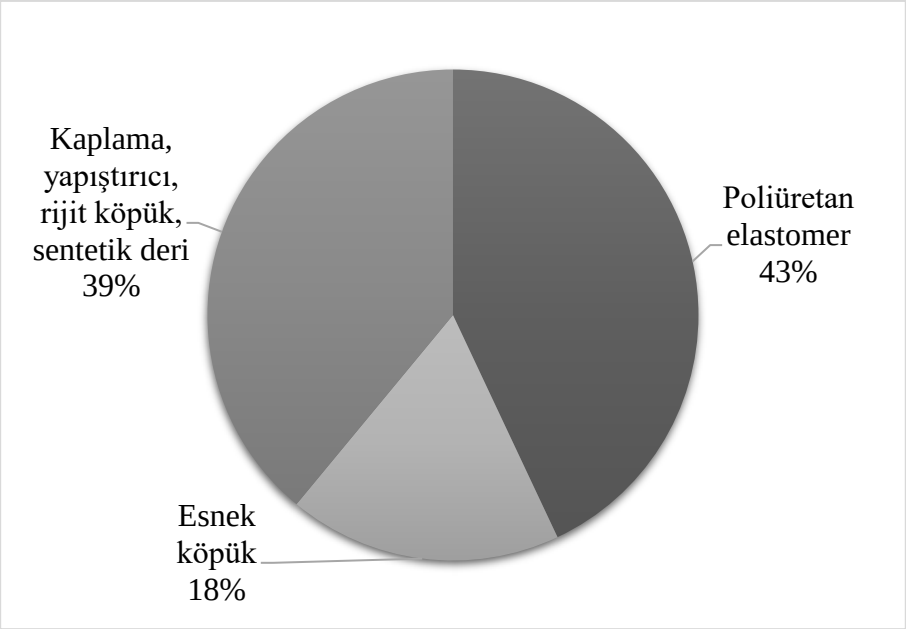
2.3.6.2. Poliester poliol

Poliester polioller, 1000-4000 g/mol aralığında düşük molekül ağırlıklı poliollerdir. Merkezinde ester grupları, uçlarında hidroksil grupları bulunan poliester poliollerin kimyasal yapısı Şekil 2.26'da gösterilmektedir [1].



Şekil 2.26 Poliester poliol kimyasal yapısı [1].

Poliester polioller, polieter poliollerden sonra poliüretan köpük üretiminde kullanılan en önemli ikinci grup oligo-polioller olarak yer almaktadır. Globalde yaklaşık 600000 ton/yıl poliester poliol üretilmekte ve bu da poliüretan köpük üretiminde globalde kullanılan poliollerin %18'ine karşılık gelmektedir [1]. Poliester poliollerin kullanım alanları Şekil 2.27'de gösterilmektedir.

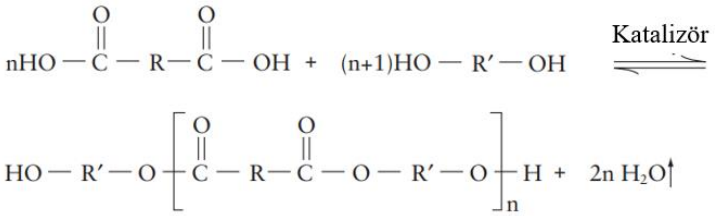


Şekil 2.27 Poliester poliollerin kullanım alanları [1].

Poliester bazlı poliüretan köpükler genellikle omuz vatkası ve gürültü önleme gibi alanlarda kullanılmaktadır [6].

2.3.6.2.1. Poliester poliol sentez yöntemleri

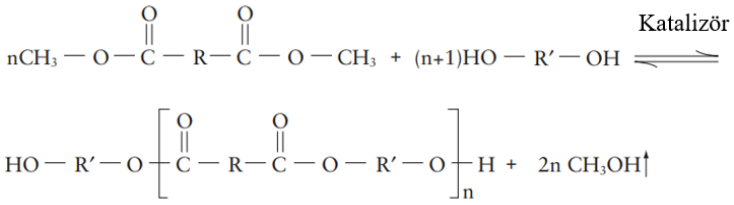
Poliester polioller, dikarboksilik asit ve diollerin reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Şekil 2.28'de gösterilen reaksiyon bir denge reaksiyonudur ve reaksiyon sırasında su çıkışı ile poliester poliol oluşmaktadır.



Şekil 2.28 Poliester poliol oluşum mekanizması [1].

Reaksiyon genellikle hidroksil uç grupları içeren aşırı glikol kullanımı ile sürdürülmektedir. En iyi reaksiyon verimi p-toluen sülfonik asit, kalay bileşikleri, antimon, çinko asetat, titanyum tetrabütiltitanat katalizörleri ile sağlanmaktadır. Diasit ve diollerin polikondenzasyon reaksiyonu sonucu direkt poliester poliol üretimi endüstride en sık kullanılan yöntemdir. Bunun yanı sıra dikarboksilik asitlerin dimetil esterleri ya da dimetil adipat, dimetil tereftalat, dimetil karbonat ve polietilen tereftalat

ile glikollerin reaksiyonu poliester poliollerin üretiminde en sık kullanılan ikinci yöntemdir. Dimetil terefatalat ve glikol ile poliester poliol sentezi Şekil 2.29'da gösterilmiştir [1].



Şekil 2.29 Dimetil terefatalat ve glikol ile poliester poliol sentezi [1].

Poliester poliol üretiminde kullanılan diol ve trioller Tablo 2.4'te gösterilmektedir.

Tablo 2.4 Poliester poliol üretiminde kullanılan diol ve trioller [1].

Diol			
Molekül Ağırlıkları (g/mol)		**Kimyasal Yapı**	**Hidroksil Sayısı (mg KOH/g)**
Etilen glikol	62.07	$HOCH_2CH_2OH$	1807.60
Dietilen glikol	106.12	$(HOCH_2CH_2)_2O$	1057.20
Propilen glikol	76.10	$HOCH_2CH(CH_3)OH$	1474.30
1,4-bütandiol	90.12	$HO(CH_2)_4OH$	1245.00
Triol			
Gliserol	92.10	$(HOCH_2)_2CHOH$	1827.30
Trimetilolpropan	122.00	$(HOCH_2)_3CCH_2CH_3$	1379.50

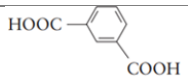
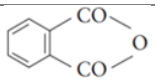
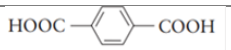
Poliester poliol üretiminde kullanılan alifatik dikarboksilik asitler Tablo 2.5'te gösterilmektedir.

Tablo 2.5 Poliester poliol üretiminde kullanılan dikarboksilik asitler [1].

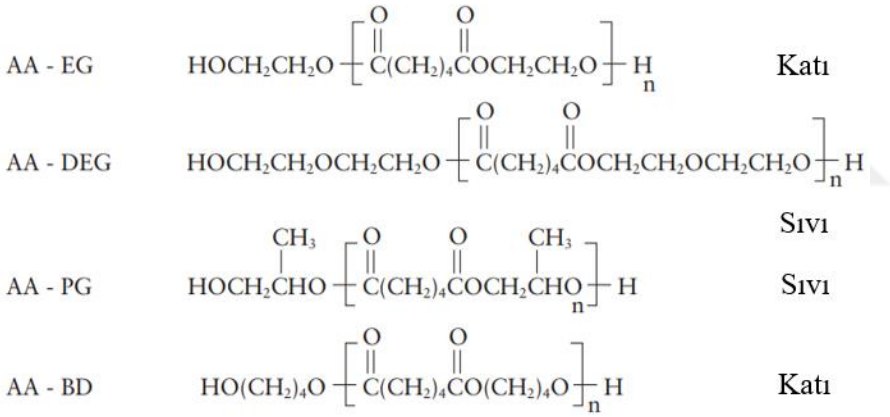
Dikarboksilik asit	**Molekül ağırlığı (g/mol)**	**Kimyasal yapı**	**Asit sayısı (mg KOH/g)**
Adipik asit	146.14	$HOOC(CH_2)_4COOH$	767.78
Glutarik asit	132.12	$HOOC(CH_2)_3COOH$	849.20
Sükkinik asit	118.09	$HOOC(CH_2)_2COOH$	950.10
Sebasik asit	202.00	$HOOC(CH_2)_8COOH$	555.40
Azelaik asit	186.00	$HOOC(CH_2)_7COOH$	603.20

Poliester poliol üretiminde kullanılan aromatik dikarboksilik asitler Tablo 2.6'da gösterilmektedir [1].

Tablo 2.6 Poliester poliol üretiminde kullanılan aromatik dikarboksilik asitler [1].

Dikarboksilik asit	Molekül ağırlığı (g/mol)	Kimyasal yapı	Asit sayısı (mg KOH/g)
İzoftalik asit	166.13		675.30
Ftalik anhidrit	148.12		757.40
Tereftalik asit	166.13		675.30

Adipik asit, poliester poliol üretiminde en sık kullanılan dikarboksilik asit türüdür. Diol ve triolün birlikte kullanımı ile fonksiyonalitesi 2-3 hidroksil grubu/mol aralığında değişen, esnek poliüretan köpük üretiminde kullanılmaya uygun, poliester polioller elde edilmektedir. Adipik asit ve Tablo 2.4'te gösterilen glikollerin reaksiyonu sonucu oluşacak poliester poliollerin kimyasal yapısı ve fiziksel halleri Şekil 2.30'da gösterilmektedir [1].

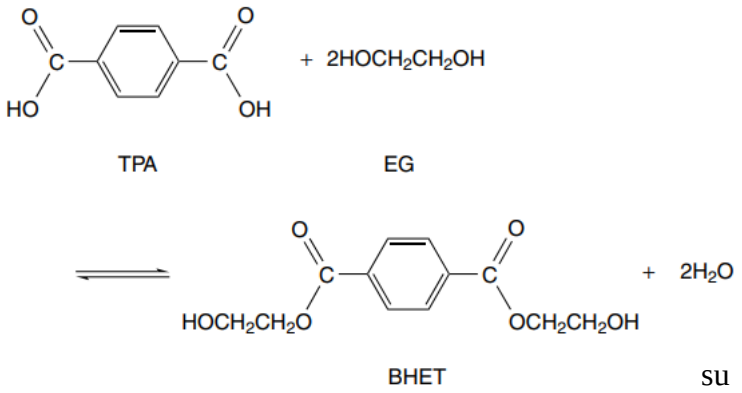


Şekil 2.30 Çeşitli poliester poliollerin kimyasal yapıları [1].

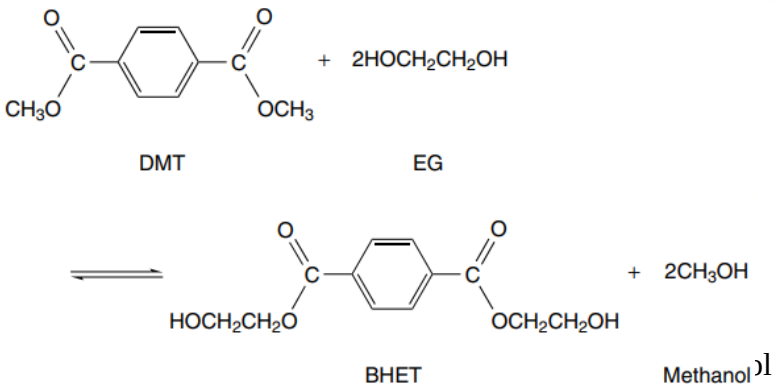
2.4. Polietilen Tereftalat Yapısı ve Sentezi

Polietilen tereftalat (PET), dimetil tereftalat ya da tereftalik asidin etilen glikol ile polikondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenen yarı kristal bir termoplastik polimerdir [7]. Polimerizasyon reaksiyonu, katalizör kullanılarak hızlandırılmaktadır [8]. PET sentezinde, etilen glikol ortamında ve tereftalik asit varlığında esterifikasyon ya da dimetiltereftalat varlığında transesterifikasyon reaksiyonu sonucu öncelikle prepolimerizasyon gerçekleşmektedir. Tereftalik asit (TPA) ve etilen glikol esterifikasyonu 250 ˚C 3-6 bar basınçta katalizör ilavesi olmadan gerçekleştirilmektedir

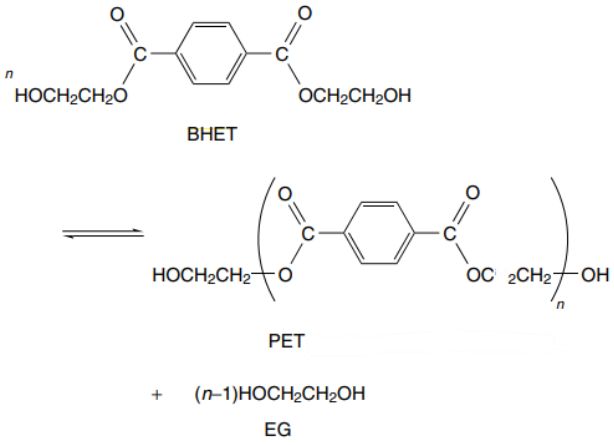
(Şekil 2.31). Dimetiltereftalat (DMT) ve etilen glikol transesterifikasyonu ise 150-200 ˚C'de antimon katalisti ilavesi ile gerçekleştirilmekte ve reaksiyon sırasında yan ürün olarak oluşan metanol distilasyon ile uzaklaştırılmaktadır (Şekil 2.32). Prepolimerizasyon reaksiyonu bir denge reaksiyonu olmakla birlikte reaksiyon sonucunda bihidroksietil tereftalat (BHET) elde edilmektedir. Polikondenzasyon reaksiyonu, 300 ˚C vakum altında EG uzaklaştırılması ve antimon katalizörü ilavesi ile gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.33) [9].



Şekil 2.31 Tereftalik asit ve etilen glikol esterifikasyonu [10].



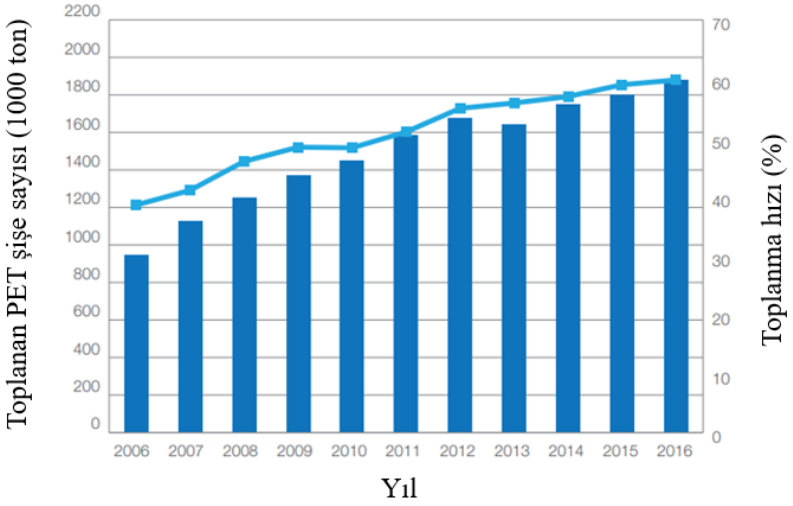
Şekil 2.32 Dimetil tereftalat ve etilen glikol transesterifikasyonu [10].



Şekil 2.33 Polikondenzasyon reaksiyonu [10].

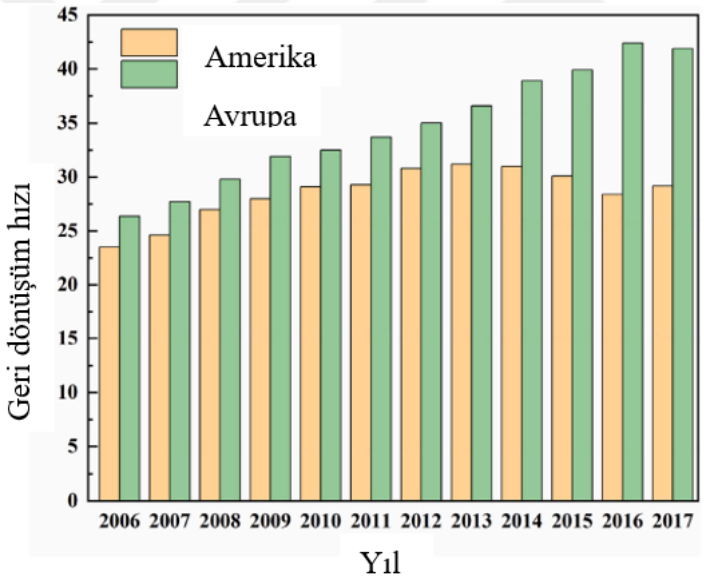
2.5. Polietilen Tereftalat Üretim, Tüketim ve Geri Dönüşüm Oranları

PET kütlece hafif, kararlı, non-toksik ve izolasyon malzemesi olması sebebiyle çeşitli avantajlara sahip bir polimerdir. PET, ambalaj sektöründe ve çoğunlukla şişelerde kullanılmaktadır. 2016 yılında, global ambalaj sektöründe 21.7 milyon metrik ton PET kullanılmıştır. 2016 yılında Avrupa'da satılan su şişelerinin %87.4'ünü PET şişeler oluşturmaktadır. PET şişeler mekanik dayanımı yüksek, şeffaf ve kütlece hafif oluşları sebebiyle ambalaj sektöründe tercih edilmektedirler [8]. Tahminlere dayanılarak 2016 yılında globalde 480 milyardan fazla, 2020 yılında 500 milyar, 2021 yılında ise 583.3 milyar plastik içme şişesi satılmıştır [11]. 2019 yılında 370 milyon ton olarak bildirilen global plastik üretiminin %8'lik kısmını PET oluşturmaktadır. 2025 yılında PET ambalaj sektörüne olan talebin 27.13 milyon ton olması beklenmektedir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan fosil bazlı PET, fosil yakıtların kimyasal parçalanmasından elde edilen etilen glikol (EG) ve tereftalik asitin reaksiyonu sonucu üretilmektedir [12]. PET şişe kullanımından kaynaklanan atıklar sebebiyle sadece çevre sorunları değil aynı zamanda atık yönetimi sorunları meydana gelmektedir. PET şişelerin geri dönüştürülmesi ile ham petrol ve doğal gaz kullanımı azalmakta ve buna bağlı olarak karbondioksit emisyonları da azalmaktadır [13]. Mavi, yeşil ve şeffaf PET şişeler renklerine göre sınıflandırılabilmekte ve bu renkler ayrı ayrı geri dönüştürülebilmektedir. 2006-2016 yılları arasında Avrupa'da geri dönüştürülmek için toplanan PET şişe sayısındaki artış Şekil 2.34'te gösterilmektedir [8].



Şekil 2.34 Avrupa'da geri dönüştürülmek için toplanan PET şişe sayısındaki artış [8].

Şekil 2.35'te 2006-2016 yıllarında arasında Avrupa ve Amerika'da pet ambalaj geri dönüşüm hızındaki artış gösterilmektedir [12].



Şekil 2.35 Avrupa ve Amerika'da pet ambalaj geri dönüşüm hızındaki artış [12].

2.6. Polietilen tereftalat geri dönüşüm yöntemleri

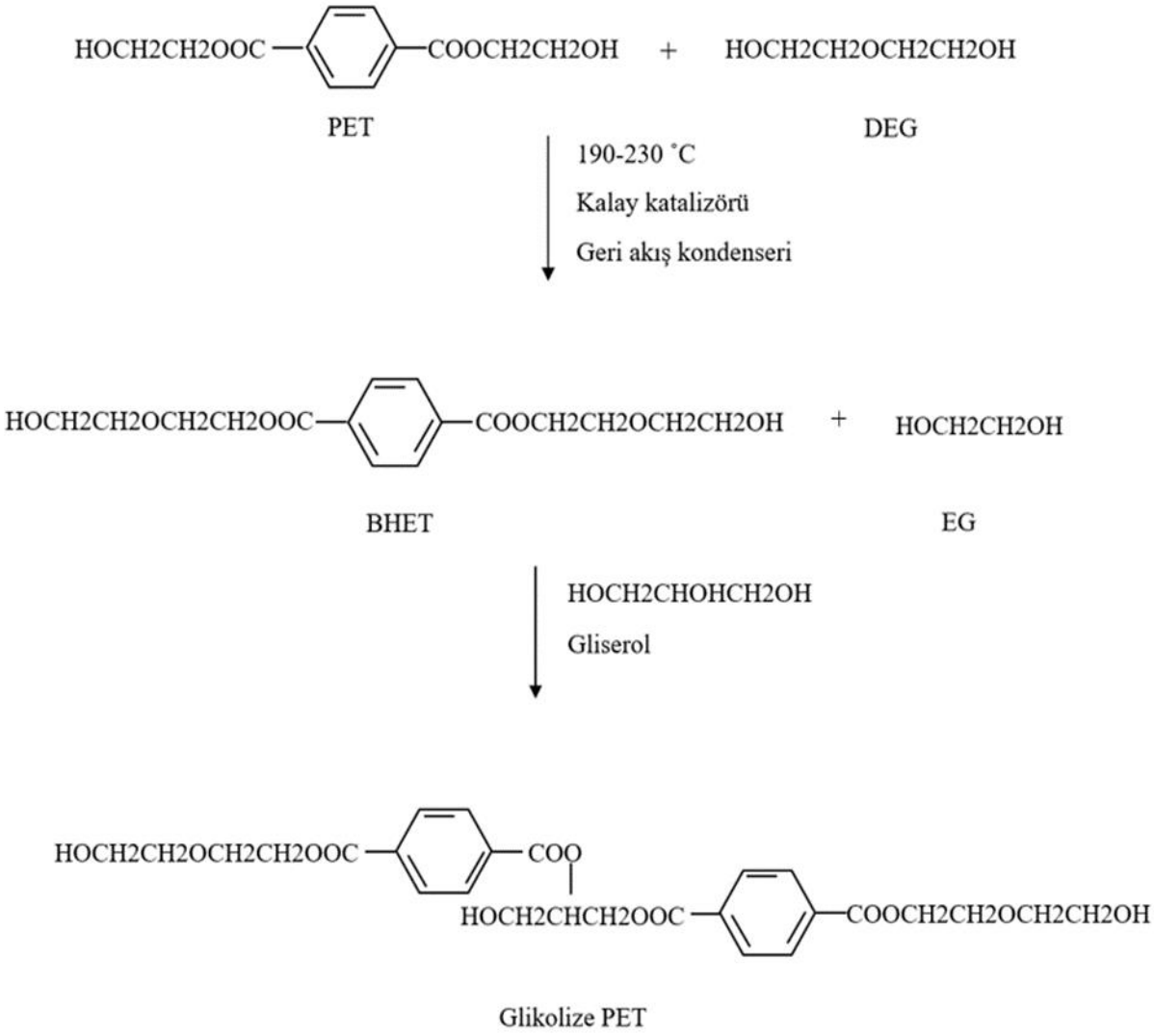
PET, termoplastik olması sebebiyle yüksek sıcaklıklarda kolaylıkla geri dönüştürülebilmektedir [9]. PET geri dönüşüm yöntemleri, fiziksel ve kimyasal olarak ikiye ayrılmıştır [7]. PET şişe atıklarının toplanması, sınıflandırılması (boyut ve renk), yıkanması ve öğütülmesi sonucu fiziksel geri dönüşüm gerçekleştirilmektedir [10]. Kimyasal geri dönüşüm yöntemlerinde ise uzun polimerik zincir, monomer birimlerine

parçalanmakta ve tekrar polimerizasyon reaksiyonu sonucu geri dönüştürülmüş PET materyalleri elde edilmektedir [12]. Kimyasal geri dönüşüm ekonomik, ekolojik ve yeni ürün elde edinimi gibi avantajlarından dolayı fiziksel geri dönüşüme göre daha fazla tercih edilmektedir. Kimyasal geri dönüşüm yöntemleri metanoliz, aminoliz, hidroliz, amonoliz ve glikoliz olarak sınıflandırılmaktadır. Metanoliz yönteminde, PET parçacıkları yüksek basınç ve sıcaklık altında metanol ile solvoliz edilmektedir. Bu yöntemde genellikle çinko asetat, magnezyum asetat ve kobalt asetat katalizörleri kullanılmakta ve ürün olarak etilen glikol ve dimetil tereftalat elde edilmektedir. Elde edilen ürünler kristalizasyon ya da distilasyon ile ayrılmakta ve dimetil terefalat eldesi sağlanmaktadır. Aminoliz yönteminde etanol amin, trietanol amin ve allil amin gibi farklı amin çeşitleri ve katalizör olarak sodyum asetat ve potasyum asetat kullanılmaktadır. Bu yöntemde düşük sıcaklık altında bis 2 hidroksietilen tereftalaamit ürünleri elde edilmektedir [7]. Hidroliz yöntemi alkali, nötr ve asidik ortamlarda gerçekleştirilebilmektedir [14]. Bu yöntemde pet parçacıkları su molekülleri ile yüksek sıcaklık ve basınç altında reaksiyona girmekte ve tereftalik asit ve etilen glikol ürünleri elde edilmektedir [15]. Amonoliz yönteminde PET parçacıkları yüksek sıcaklık altında, çinko asetat katalizörü varlığında/yokluğunda, etilen glikol varlığında amonyak ile reaksiyona girmekte ve tereftalamit ürünleri elde edilmektedir [16]. Glikoliz yönteminde etilen glikol, propilen glikol gibi çeşitli glikoller ve çinko, mangan, kobalt asetat katalizörleri kullanılmaktadır. Bu yöntemde PET parçacıkları yüksek sıcaklık altında bihidroksietilen tereftalat ürünlerine dönüşmektedir [7]. BHET, non-toksik olmakla birlikte glikoliz reaksiyonu sırasında asidik ya da alkali atıksu çıkışı olmamaktadır [12]. Glikoliz yöntemi düşük reaktif girdisi, düşük basınç ve düşük maliyet gibi avantajlarından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Glikoliz yöntemi doymamış poliester reçine, üretan yağ, polimer beton, köpük ve oligoester eldesinde kullanılmaktadır [7].

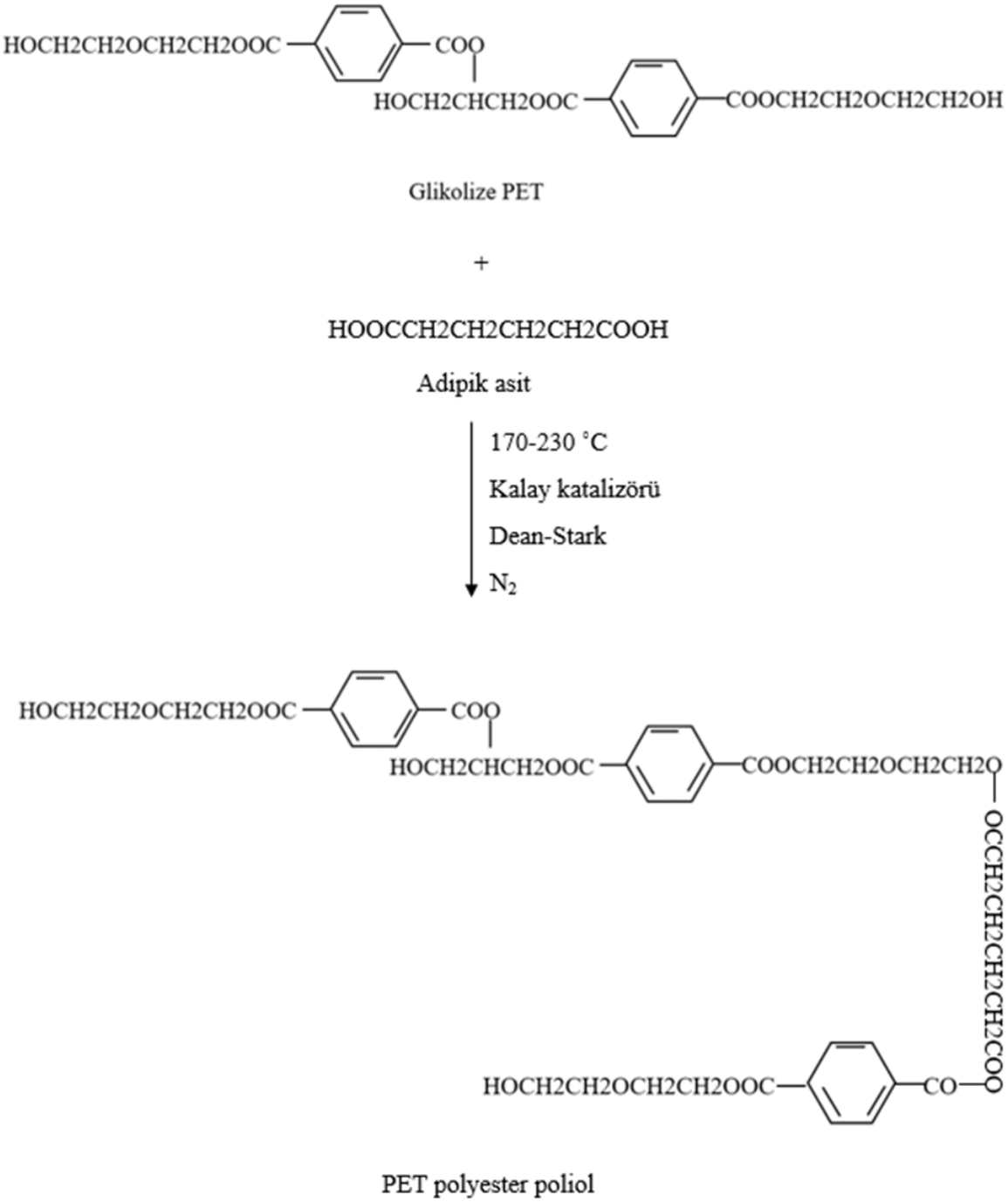
2.7. PET atıklarından poliester poliol sentezi reaksiyon şeması

Glikoliz reaksiyonu, PET polimerinin glikoller ile moleküler depolimerizasyona uğratılmasıdır. Depolimerizasyon sırasında ester bağları kırılmakta ve yerini hidroksil uçlu bir yapı ile değiştirmektedir [17]. Genellikle az miktarda, fonksiyonalitesi ikiden fazla olan çok fonksiyonelli alkollerin poliol içeriğine katılması ile dallanmış yapılar

elde edilmektedir. Gliserol, trimetilol propan ve pentaeritritol bu amaçla poliol içeriğine katılmaktadır. Aşırı glikol kullanımı ile hidroksil uçlu bir yapı elde edilmektedir. Glikoliz reaksiyonu Şekil 2.36'da gösterilmektedir. Glikol:asit mol oranı ile poliolün molekül ağırlığı kontrol edilmektedir Glikolize ürünler poliester poliol sentezinde kullanılmaktadır [18]. PET geri dönüşümü ile elde edilen oligoester yapı ve alifatik diasitlerin reaksiyonu sonucu poliüretan sektörünün hammaddesi oluşmaktadır. Esterifikasyon reaksiyonu bir denge reaksiyonu olmakla birlikte oluşan suyun devamlı uzaklaştırılması ile poliester yapısı oluşmaktadır (Şekil 2.37) [1]. Yüksek sıcaklıklarda ve katalizör varlığında diollerin uzaklaştırılması sonucunda molekül ağırlığı ve viskozitede artış görülmektedir [19].



Şekil 2.36 Glikoliz reaksiyonu.



Şekil 2.37 Esterifikasyon reaksiyonu.

2.8. PET Poliester Poliol Karakterizasyonu

Esnek poliüretan köpük üretiminde kullanılan polieter ya da poliester polioller gibi oligomerik polioller fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla çeşitli karakterizasyon uygulamalarına tabi tutulmaktadır. Başlıca karakterizasyon uygulamaları arasında hidroksil sayısı, fonksiyonalite, eşdeğer ağırlık, molekül ağırlığı, su içeriği, asit sayısı, viskozite ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) bulunmaktadır.

2.8.1. Hidroksil sayısı

Poliüretan köpük oluşumu için izosiyanatlar ile reaksiyona giren oligomerik poliollerin hidroksil uç grupları (OH sayısı) nicel olarak belirlenmektedir. OH sayısı 1 gram numunedeki (mg KOH/g), miligram potasyum hidroksit (KOH) sayısına eşdeğerdir. OH sayısı, asetik anhidrit ya da ftalik anhidrit gibi organik anhidritlerin hidroksil uç grupları ile reaksiyonu sonucu analitik olarak hesaplanmaktadır. Reaksiyonların sonucunda oluşan asidik karboksil grupları eşmolar KOH ile nötralize edilmektedir. Nötralizasyon sırasında tüketilen 1 mol KOH (56110 mg KOH), oligomerik poliolün yapısında bulunan bir hidroksil grubu temsil etmektedir. Oligomerik poliolün OH sayısı hesabı Denklem 2.1'e göre hesaplanmaktadır [1].

$$\text{Hidroksil sayısı} = \frac{\mathrm{f} \times 56110}{\mathrm{M_n}} \qquad (2.1)$$

Denklem 2.1'de görüldüğü üzere hidroksil sayısı (OH), fonksiyonalitenin (f, hidroksil grup sayısı/mol) 56110 mg (1 mol KOH için eşdeğer ağırlık) ile çarpılması ve M_n (sayıca ortalama molekül ağırlığı) değerine bölünmesi ile hesaplanmaktadır [1].

Hidroksil sayısı: Oligomerik poliolün hidroksil sayısı, mg KOH/g

f: Oligomerik poliolün fonksiyonalitesi, hidroksil grup sayısı/mol

56110: 1 mol KOH için eşdeğer ağırlık, mg

M_n: Sayıca ortalama molekül ağırlığı, g/mol

2.8.2. Fonksiyonalite

Fonksiyonalite, oligomerik poliollerin hidroksil grup sayısı/mol değeri olarak ifade edilmektedir. Fonksiyonalite hesabı, oligomerik poliolün sayıca ortalama molekül ağırlığının belirlenmesine bağlıdır. Sayıca ortalama molekül ağırlığının belirlenmesinde düşük molekül ağırlıklı bileşikler (M_w <10000 Da) için buhar basınç osmometresi ya da jel geçirgenlik kromotografisi (GPC) kullanılmaktadır. Denklem 2.2'de fonksiyonalite hesabı gösterilmektedir [1]. Molekül ağırlığı sabit iken poliol fonksiyonalitesinin artması sonucunda köpük sertliği artmakta; kopma uzaması ve kopma direnci azalmaktadır [6].

$$f = \frac{M_n \times \text{hidroksil sayısı (OH)}}{56.110} \tag{2.2}$$

Fonksiyonellikleri farklı iki oligomerik poliol karışımının fonksiyonalite hesabı Denklem 2.3'te gösterilmektedir [1].

$$f_e = \frac{(f_1 \times n_1) + (f_2 \times n_2)}{(n_1 + n_2)} \tag{2.3}$$

Denklem 2.3'te görüldüğü üzere birinci oligomerik poliolün fonksiyonalitesi (f_1, hidroksil grup sayısı/mol) ile birinci oligomerik poliolün molü (n_1, g/mol) çarpılır ardından ikinci oligomerik poliolün fonksiyonalitesi (f_2, hidroksil grup sayısı/mol) ile ikinci oligomerik poliolün molü (n_2, g/mol) çarpılır, toplanır ve birinci oligomerik poliolün molü (n_1, g/mol) ile ikinci oligomerik poliolün mol (n_2, g/mol) toplamına bölünerek fonksiyonellikleri farklı iki poliol karışımının eşdeğer fonksiyonalitesi hesaplanmaktadır [1].

f_e: eşdeğer fonksiyonalite, (hidroksil grup sayısı/mol)

f_1: birinci oligomerik poliolün fonksiyonalitesi, hidroksil grup sayısı/mol

f_2: ikinci oligomerik poliolün fonksiyonalitesi, hidroksil grup sayısı/mol

n_1: birinci oligomerik poliolün molü, g/mol

n_2: ikinci oligomerik poliolün molü, g/mol

2.8.3. Eşdeğer ağırlık

Bir eşdeğer ağırlıktaki oligomerik poliol ile aynı eşdeğer ağırlıktaki diizosiyanat reaksiyona girmektedir. Eşdeğer ağırlık (E_W), 1 mol KOH için eşdeğer ağırlığın (56110 mg) hidroksil sayısına bölünmesi ile Denklem 2.4'te gösterildiği gibi hesaplanmaktadır [1]. Poliolün eşdeğer ağırlığının artması sonucunda, köpük kopma uzaması ve kopma direnci artmakta iken poliol reaktivitesi azalmaktadır [6].

$$\text{Eşdeğer ağırlık} = \frac{M_n}{f} = \frac{f \times 56110}{\text{hidroksil sayısı}} = \frac{56110}{\text{hidroksil sayısı}} \qquad (2.4)$$

f: Oligomerik poliolün fonksiyonalitesi, hidroksil grup sayısı/mol

56110: 1 mol KOH için eşdeğer ağırlık, mg

M_n: Sayıca ortalama molekül ağırlığı, g/mol

Hidroksil sayısı: Oligomerik poliolün hidroksil sayısı, mg KOH/g

2.8.4. Molekül ağırlığı

Oligomerik poliolün molekül ağırlığı, fonksiyonalite ve eşdeğer ağırlığın ağırlığın çarpılması ile Denklem 2.5'te gösterildiği gibi hesaplanmaktadır [4].

$$\text{Molekül ağırlığı} = f \times \text{eşdeğer ağırlık} \qquad (2.5)$$

Mw: kütlece ortalama molekül ağırlığı, g/mol

f: fonksiyonalite, hidroksil grup sayısı/molEşdeğer ağırlık: g/OH grup sayısı

2.8.5. Su içeriği

Oligomerik poliolün yapısında kimyasal olarak bağlanmamış, serbest su içeriği Karl Fischer Metodu ile belirlenmektedir [1].

2.8.6. Asit sayısı

Poliüretan köpük oluşumunu olumsuz etkilememesi amacıyla oligomerik poliollerin asit sayısı kontrol edilmektedir. Asit sayısı, oligomerik poliolde bulunan asidik grup

miktarıdır. Asit sayısı, bir gram numunede bulunan asidik grup sayısını nötralize etmek için kullanılan miligram KOH miktarı olarak ifade edilmektedir. Genellikle poliüretan köpük sentezinde kullanılan oligomerik poliollerin maksimum asit sayısının 0.05-0.1 mg KOH/g olması istenmektedir. Poliester poliollerin ise maksimum asit sayısının 2 mg KOH/g olması kabul edilmektedir [1].

2.8.7. Viskozite

Oligomerik poliollerin viskoziteleri özel olup genellikle oda sıcaklığında ya da 40-60 ˚C arasında ve sıvı halde iken Brookfield Viskozimetresi ile ölçülmektedir [13].

2.8.8. FTIR

FTIR spektroskopisi, kimyasal bileşenlerin çeşitli bağ yapıları kalitatif ve kantitatif olarak açıklamaktadır. FTIR spektroskopisi ile genellikle 4000-400 cm^{-1} dalga boyları arasında ölçüm yapılmaktadır [20].

2.8.9. NMR

Yaygın olarak kullanılan nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) ile karbon ve hidrojen atomları bulunmaktadır [6].

2.9. Esnek Poliüretan Köpük Karakterizasyonu

Esnek poliüretan köpükler fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yoğunluk, sertlik, deformasyon, kopma mukavemeti, kompa uzama, elastikiyet, hava geçirgenlik, FTIR, optik mikroskop ve SEM (taramalı elektron mikroskobu) gibi karakterizasyon testlerine tabii tutulmaktadır.

2.9.1. Yoğunluk

Yoğunluk testinde esnek poliüretan köpük numuneleri ölçeklendirilmekte ve tartılmaktadır. Yoğunluk birimi numunenin kütlesinin numunenin hacmine bölünmesi sonucu $pounds/foot^3$ ya da kg/m^3 olarak ifade edilmektedir [4].

2.9.2. Sertlik testi

Esnek poliüretan köpük numunelerine yük mukavemetlerinin belirlenmesi amacıyla sertlik testi uygulanmaktadır. Köpük numunesi plaka üstüne yerleştirilmekte, köpük

numunesinin üstüne 323 cm^2 alana sahip dairesel bir girinti takılmakta ve köpük numunesi %75 sapma değerinde iki kez sıkıştırılmak üzere ön koşullandırılmaktadır. Köpük numunesi altı dakika serbest bırakılmakta, uygulunan kuvvet ve girinti mesafesi verileri kaydedilmektedir. Köpük numunesinde oluşan girinti değeri (%), köpük numunesine uygulanan kuvvet azaltıldığında azalmakta, köpük numunesine uygulanan kuvvet arttırıldığında artmaktadır. Bu fark histerisis olarak adlandırılmakta ve yük boşaltma kuvveti, yük kuvvetinin yüzdesi olarak ifade edilmektedir. Histerisis, kuvvet uygulanması suretiyle deformasyona uğrayan köpük numunesinin absorpladığı enerjinin ölçülmesidir [4].

2.9.3. Deformasyon testi

Deformasyon testinde, köpük numuneleri metal plakalar arasına yerleştirilmekte ve numunelerin orijinal boyutları %50, %70 ve %90 oranlarında sıkıştırılmaktadır. Köpük numuneleri 22 saat 70 ˚C'de sıkıştırılmakta ve ardından plakaklar açılarak 30 dk dinlendirilmektedir. Yüzde deformasyon değeri Denklem 2.6 ile hesaplanmaktadır [4].

$$\%\ \text{Deformasyon} = \frac{t_o - t_f}{t_o} \times 100\% \qquad (2.6)$$

t_o: sıkıştırılmamış orijinal numune kalınlığı, mm

t_f: sıkıştırılmış ve 30 dakika dinlendirilmiş numune kalınlığı, mm

2.9.4. Kopma mukavemeti testi

Poliüretan köpük numunesinin uygulanan gerilime karşılık gösterdiği kuvvet ölçülerek elastikiyeti belirlenmektedir. Köpük numuneleri genellikle köpek kemiği şeklinde kesilmekte ve kopana kadar sabit bir hızda çekilmektedir. Kopma noktasındaki ölçülen kuvvet, genellikle kilopascal ile ifade edilen kopma mukavemeti değeridir [4].

2.9.5. Kopma uzama testi

Kopma uzama, köpük numunesinin orijinal uzunluğunun yüzdesi olarak ölçülen maksimum uzaması olarak ifade edilmektedir [4].

2.9.6. Elastikiyet testi

Çelik bir bilye köpük numunesi üzerine belirli bir yükseklikten bırakılmakta ve bilyenin numune üzererinde yükseldiği nokta ölçülmektedir.

2.9.7. Hava geçirgenlik testi

Köpük numuneleri eşit kalınlıkta kestirilmekte ve köpük numunesinin açıklık ya da gözenek yapısı hakkında bilgi veren bir hız değeri elde edilmektedir.

2.9.8. SEM

Elektron emisyonuna bağlı olarak çalışan SEM ile numune boyutları 300000 kat büyütülmektedir [21]. SEM ile hücre sayısı, boşluk ve hücre boyutu gibi hücre özellikleri analiz edilmektedir [22].

2.9.9. Optik mikroskop

Optik mikroskop genellikle bir veya iki lens içermekte ve ışığa bağlı çalışmaktadır. Işığın kırınımı sonucunda lensler görüntüleri büyütmektedir. Optik mikroskop ile orijinal boyut 400 ila 1000 kat arasında büyütülmektedir. Boyutu küçültülmüş ve inceltilmiş numuneler gerçek renklerinde analiz edilmektedir [21].

Kaynak Taraması

Boyadzhiev ve arkadaşları, PET parçacıklarından dallanmış aromatik poliester poliol sentezi çalışmışlardır. Belirli miktarda dietilen glikol ve dibütiltin dilaurat (DBTL) katalizörü reaktöre eklenmiş ve karışım azot altında 165 ˚C'ye ısıtılmıştır. İstenilen sıcaklığa ulaşıldığında adipik asit ilave edilmiş, sıcaklık 220 ˚C'ye yükseltilmiş ve su çıkışı gözlenmiştir. Su çıkışı azaldığında dietilen glikol, gliserol ve belirli miktarda PET parçacıkları reaktöre eklenmiştir. Reaksiyon 250 ˚C'de 4.5 saat devam ettirilmiş ve önceden hesaplanan miktarda monoetilen glikol çıkışı gözlenmiştir. Elde edilen aromatik poliester poliol filtrelenmiştir. Hidroksil sayısı 240 mg KOH/g ve kütlece %12 adipik asit içeren, hidroksil sayısı 320 mg KOH/g ve kütlece %6 adipik asit içeren, hidroksil sayısı 240 mg KOH/g ve kütlece %16 adipik asit içeren, hidroksil sayısı 380 mg KOH/g ve adipik asit içermeyen poliollerin içeriğindeki %1 ila %12 arasında değişen gliserol miktarının viskoziteye etkileri incelenmiştir. Artan gliserol miktarına bağlı olarak poliol viskozitelerinde artış görülmüştür. Poliol içeriğindeki gliserol miktarının artmasına bağlı olarak fonksiyonalite 2.03-2.15 hidroksil grup sayısı/mol arasında değişmektedir. Saf ve polimerik MDI ile aromatik poliester poliol bazlı 50 kg/m^3 ve 130 kg/m^3 yoğunluklarında rijit poliüretan köpükler kalıpta sentezlenmiştir. Köpüklerin 120 ve 150 ˚C sıcaklıklarındaki boyutsal değişimleri, sertlik ve elastikiyet değerleri analiz edilmiştir [23].

Rossi ve arkadaşları, PET parçacıklarından esnek poliüretan köpük sentezi çalışmışlardır. PET parçacıkları ve trietilen glikol (molce 1:2.8), geri akış kondensatörü varlığında reaktöre ilave edilmiş ardından sıcaklık 180 ˚C'ye yükseltilmiştir. Sıcaklık 230 ˚C olana dek 10 ˚C arttırılarak reaksiyon devam ettirilmiştir. Sıcaklık 230 ˚C'ye ulaştığında sisteme azot girişi başlatılmıştır. Yaklaşık 4 saat sonra PET parçacıkları gözle görülmeyecek şekilde parçalanmıştır. Sonraki aşama olan poliester poliol sentezi için glikolize PET 150 ˚C'ye ısıtılmış, adipik asit ve pentaeritritol sisteme eklenmiştir. 160 ˚C'de 1 saat karıştırılmış, 180 ˚C'ye ısıtılmış ve distilat toplanmaya başlanmıştır. Sıcaklık 230 ˚C olana dek 10 ˚C arttırılarak reaksiyon devam ettirilmiştir. Asit değeri 1-5 mg KOH/g olana dek reaksiyon 230 ˚C'de devam ettirilmiştir. GPC analiz sonuçlarına göre başlangıçta ortalama molekül ağırlığı 700 g/mol iken yaklaşık 5 saat sonra 467 g/mol olarak ölçülmüştür. Sentezlenen poliolün viskozitesi 230 P, OH sayısı 80 mg

KOH/g ve asit sayısı 3 mg KOH/g olarak ölçülmüştür. TDI ile 30 kg/m^3 yoğunluğunda açık hücreli rijit yapıda poliüretan köpük sentezlenmiştir. [24].

Vitkauskienė ve arkadaşları, endüstriyel polietilen tereftalat atıklarının glikoliz ile bihidroksietilen tereftalat ve aromatik poliester poliole dönüştürülmesini çalışmışlardır. PET:EG (molce 1:10) ve 1 gram kobalt asetat katalizörü, geri akış kondensatörü ve azot altında reaktöre ilave edilmiştir. Glikoliz reaksiyonu 4 saat 190 ˚C'de devam ettirilmiştir. Ardından soğutulmuş ve beyaz kristalin macun kıvamında glikoliz ürünü elde edilmiştir. Glikoliz ürünü, reaksiyona girmeyen etilen glikol ve katalizörün uzaklaştırılması için saf su ile yıkanmıştır. 100 ˚C'ye ısıtılmış ve süzülmüştür. Filtrat ve BHET ayrılmış, BHET ve oligomerler 48 saat 40 ˚C'de fırında kurutulmuştur. Filtrat, 48 saat 4 ˚C'de buzdolabında bekletilmiştir. Değişen miktarlarda adipik asit ve gliserol varlığında ya da yokluğunda PET atıklarından aromatik poliester poliol sentezlenmiştir. Azot altında 2.1 mol dietilen glikol ve 2 damla dibütiltin dilaurat reaktöre eklenmiş, reaktör 180 ˚C'ye ısıtılmıştır. 20 dakika sonra 220 ˚C'ye yükseltilmiş ve 1.1 mol PET atıkları eklenmiştir. Sıcaklık 230-250 ˚C'ye yükseltilmiş, reaksiyon yaklaşık 4 saat devam ettirilmiştir. APP kodlu ürün elde edilmiştir. Gliserol ve adipik asit içermeyen APP kodlu ürün viskoz ve amorf bir yapıda olup, oda sıcaklığında 28 gün sonra beyaz kristalin macun kıvamına gelmiştir. Aynı reaksiyon APP1 koduyla kütlece %6.5 adipik asit ve %7.5 gliserol varlığında, APP2 koduyla kütlece %2-12 gliserol varlığında gerçekleştirilmiştir. APP3 koduyla PET:DEG mol oranı 1:1.8 alınarak kütlece %1 gliserol ve %16 adipik asit varlığında gerçekleştirilmiştir. APP, APP1 ve APP2 kodlu ürünlerin gliserol miktarlarının viskoziteye etkileri incelenmiştir. APP3 kodlu ürün farklı derişimlerde DBTL, kalay 2 etilhekzanoat ve tetrabütiltitanat katalizörleri ile sentezlenmiş ve bu katalizörlerin viskoziteye olan etkileri incelenmiştir. APP kodlu ürünün hidroksil sayısı 290-430 mg KOH/g arasında viskozitesi ise 3000-38000 mPas arasında değişmektedir. APP1 kodlu ürünün APP2 kodlu ürüne göre kristallenmeye daha dirençli olduğu görülmüştür. APP2 kodlu ürünün içerğndeki gliserol miktarı arttıkça viskozite değerinde artış görülmüştür. APP3 kodlu ürünün asit sayısı 0.4 mg KOH/g, hidroksil sayısı 250-260 mg KOH/g, viskozitesi 6000-6500 mPas olarak ölçülmüştür. DBTL katalizörü içeren APP3 kodlu ürünün krisallenmeye karşı daha dirençli olduğu görülmüştür [25].

Luo ve arkadaşları, PET atıkları ve ham gliserolden poliol ve poliüretan sentez ve karakterizasyonu çalışmışlardır. Metanol, su ve tuzları uzaklaştırmak amacıyla ham gliserol, sülfürik asit ilavesi ile iyileştirilmiştir. PET:DEG (molce 1:2) ve PET kütlesine oranla % 0.5 titanyum izopropoksit reaktöre eklenmiş, azot altında 230 ˚C'ye ısıtılmıştır. Glikoliz reaksiyonu azot altında 230 ˚C'de 4 saat sürdürülmüş ve soğutmaya alınmıştır. Sıcaklık 200 ˚C'ye ulaştığında kütlece farklı oranlarda iyileştirilmiş ham gliserol, PET, DEG (G:DEG-PET, 30:70, 70:30, 50:50, 100:0) ve ekstra % 0.1 titanyum izopropoksit reaktöre ilave edilmiştir. Reaksiyon 3 saat 200 ˚C'de vakum altında devam ettirilmiştir. Pol-30, Pol-50, Pol-70 ve Pol-100 kodlu PET bazlı polioller elde edilmiştir. Poliollerin asit sayıları 0.18, 0.22, 0.25 ve 0.50 mg KOH/g; hidroksil sayıları 282.6, 374.6, 439.6 ve 328.5 mg KOH/g; 25 ˚C viskoziteleri 4994, 1810, 764 ve 658 cP; molekül ağırlıkları 1132, 931, 824 ve 881 Da olarak ölçülmüştür. Pol-30, Pol-50, Pol-70, Pol-100 ve polimerik MDI ile 25.1, 27.8, 29.5 ve 28.1 kg/m^3 yoğunluklarında yarı-esnek poliüretan köpükler sentezlenmiş, köpüklerin termal ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Sırasıyla köpüklerin sertlik değerleri 86.4, 133.5, 179.5 ve 153.3 kPa olarak ölçülmüştür [26].

Ngo ve arkadaşları, poliüretan sentezi için atık poliesterlerin düşük molekül ağırlıklı poliollere dönüşümünü çalışmışlardır. 10 gram BHET ya da PET, 100 ml DEG ve 10 mg çinko asetat katalizörü reaktöre ilave edilmiş, azot altında 8 saat 190 ˚C'de karıştırılmıştır. BHET transesterifikasyonu ya da PET glikolizi sonrası etilen glikol ve aşırı DEG 190 ˚C'de uzaklaştırılmıştır. Aynı reaksiyon diol uzaklaştırımı sırasında oligomerizasyon geciktirici olarak etilendiamintetraasetik asit (EDTA) eklenerek tekrarlanmıştır. EDTA eklenmesi sonucu sıvı poliester poliol elde edilmiştir. EDTA eklenmediğinde ise katı poliester poliol elde edilmiştir. Elde edilen poliester polioller ve MDI ile azot altında, 4 saat 60 ˚C'de poliüretan prepolimerler sentezlenmiştir. EDTA içermeyen BHET ile sentezlenen katı poliester poliol 1179 M_w, EDTA içermeyen PET ile sentezlenen katı poliester poliol 788 M_w, EDTA içeren BHET ile sentezlenen sıvı poliester poliol 359 M_w ve EDTA içeren PET ile sentezlenen sıvı poliester poliol 364 M_w [19].

Vaidya ve arkadaşları, poliüretan sentezi için poliester poliol çalışmışlardır. Glikoliz reaksiyonu kütlece %0.5 çinko asetat katalizörü varlığında EG:PET oranı sırasıyla kütlece 62.5:37.5 (GPET-4), 50:50 (GPET-5), 37.5:62.5 (GPET-6) alınarak 170-200 ˚C

arasında gerçekleştirilmiştir. Glikoliz reaksiyonu sonrasında serbest glikoller uzaklaştırılmıştır. Serbest glikoller uzaklaştırılmadan önceki hidroksil değerleri sırasıyla 610, 870 ve 1070 mg KOH/g iken serbest glikoller uzaklaştırıldıktan sonraki hidroksil değerleri sırasıyla 374, 402 ve 440 mg KOH/g olarak ölçülmüştür. Poliester poliol sentezi kütlece %0.1 p-toluen sülfonik asit katalizörü varlığında GPET-6 kodlu ürüne sırasıyla 68.2 g, 73 g ve 78.7 g adipik asit ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. Poliesterifikasyon reaksiyonu 3 saat 170 ˚C'de ardından 200 ˚C'de sürdürülmüştür. Reaksiyon sonucu oluşan su devamlı uzaklaştırılmıştır. GPET-6 kodlu 2400-24000 cp arasında değişen düşük viskoziteli, GPET-4 ve GPET-5 kodlu oda sıcaklığında katı formda poliester polioller elde edilmiştir [18].

Chaudhary ve arkadaşları, poliester poliol sentezi için mikrodalga destekli polietilen tereftalat glikolizi çalışmışlardır. Glikoliz reaksiyonunda EG, DEG, PEG200, PEG600, PEG1000 ve PEG1500 glikolleri kullanılmıştır. Glikoliz reaksiyonu kütlece %0.5 çinko asetat katalizörü varlığında PET:glikol mol oranları 1:2, 1:4, 1:6 alınarak gerçekleştirilmiştir. Ardından reaksiyon 30 dakika mikrodalga reaktörde sürdürülmüştür. Reaksiyona girmeyen PET parçacıkları süzülmüştür. Başka bir denemede ise diole ilave olarak kütlece %3-30 oranlarında üç fonksiyonlu gliserol ilave edilmiştir. DEG, PEG200, PEG600, PEG1000 ve PEG1500 ile sentezlenen poliollerin molekül ağırlıkları sırasıyla 456, 995, 2025, 3078 ve 4080 g/mol; hidroksil sayıları 410, 250, 110.3, 86.4 ve 32 mg KOH/g ölçülmüştür. Sentezlenen polioller ve MDI ile sırasıyla 82.1, 132.4, 167.1, 172.1 ve 185.3 kg/m3 yoğunluklarında poliüretan köpükler sentezlenmiştir. Poliüretan köpüklerin sertlik değerleri sırasıyla 232.4, 212.3, 11.9, 5.9 ve 5.1 kPa olarak ölçülmüştür [27].

Orkun Karaman yüksek lisans tez çalışmasında, polietilen tereftalattan poliester poliol sentezi çalışmıştır. İlk aşamada gerekli miktarda PET ve diol reaktöre eklenmiş, 170 ˚C'ye ısıtılmış ve katalizör ilavesinin ardından sıcaklık 220 ˚C'ye çıkarılmıştır. Katalizör olarak tetraizopropil titanat, tetraizobütil titanat ve mangan asetat kullanılmıştır. Diol olarak farklı oranlarda DEG, dipropilen glikol, polietilen glikol, monoetilen glikol, 1,4 bütandiol, trietilen glikol ve 1,6 hekzandiol kullanılmıştır. Bazı denemelerde sisteme değişen miktarlarda trietanolamin, gliserin, mısır yağı, soya yağı ve penta eritritol gibi tri/tetraol ilavesi yapılmıştır. Yaklaşık 2 saat sonra 0.1 mbar basınçta vakum başlatılmış monoetilen glikol alınmıştır. İkinci aşama olan

esterifikasyon reaksiyonu yoksa eğer sistem soğutmaya alınmıştır. Esterifikasyon reaksiyonu için reaktör 100 ˚C'ye soğutulmuş ve diasit ilave edilmiş, 220 ˚C'ye ısıtılmış, su çıkışı durduğunda 0.1 mbar basınçta vakum başlatılmıştır. Diasit olarak farklı oranlarda ftalik anhidrit ve akrilik asit kullanılmıştır. Sentezlenen poliester poliollerin hidroksil sayısı 220-439.5 mg KOH/g aralığında, asit sayısı 1-3 mg KOH/g aralığında, viskozitesi 720-9600 cP aralığında ölçülmüştür [28].

Ahmet Turan yüksek lisans tez çalışmasında, rijit poliüretan köpüklerde kullanılmak üzere polietilen tereftalat atıklarından poliol sentezi çalışmıştır. Reaktöre 250 g DEG, 62.5 g PET atıkları eklenmiş, sıcaklık 240-250 ˚C'ye çıkartılmış, PET parçacıklarının erimesinin ardından 2-4 damla tetraizopropiltitanat eklenmiş ve reaksiyon 2 saat daha devam ettirilmiştir. Ardından reaktör 120 ˚C'ye soğutulmuş ve 7-12 mmHg'da vakum başlatılmış, 110-135 ml distilat toplanmıştır [29].

Aiga Ivdre doktora tez çalışmasında, rijit poliüretan köpükler için geri dönüştürülmüş polietilen tereftalat ve yenilenebilir hammaddelerden poliester poliol sentezi çalışmıştır. Herhangi bir katkı maddesi olmadan kolza yağı ve PET parçacıkları, tall yağı ve PET parçacıkları ve son olarak gliserol ve adipik asit katkılı kolza yağı ve PET parçacıklarından polioller sentezlenmiştir. 1:2.9 mol oranında kolza yağı:trietanolamin, kütlece %0.15 çinko asetat tartılmış ve 170 ˚C'de 1 saat transesterifikasyon gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık 230 ˚C'ye yükseltilmiştir. PET, DEG ve kütlece %0.5 çinko asetat katalizörü eklenmiştir. Reaksiyon aynı sıcaklıkta 4 saat sürdürülmüş ve herhangi bir katkı maddesi olmadan kolza yağı ve PET parçacıkları ile poliester poliol sentezlenmiştir. Bir diğer sentezde DEG 190 ˚C'ye ısıtılmış, çinko asetat ve gliserol eklenmiştir. 30 dakika sonra adipik asit ve 1 saat sonra PET eklenmiştir. Glikoliz reaksiyonu 240-250 ˚C'de 3 saat sürdürülmüştür. Ardından glikoliz ürününe 1:1 mol olacak şekilde kolza yağı:trietanolamin transesterifikasyon ürünü eklenmiş, 180 ˚C'de 1 saat karıştırılmış ve poliester poliol sentezlenmiştir. Bir diğer sentezde ise tall yağı 175 ˚C'de argon altında ısıtılmış, trietanolamin eklenmiş ve esterifikasyon reaksiyonu 4-5 saat sürdürülmüştür. Asit değeri 5 mg KOH/g oluncaya dek vakum uygulanmıştır. Sıcaklık 210 ˚C'ye yükseltilmiş, önceden 70 ˚C'ye ısıtılmış çinko asetat ve DEG ilave edilmiştir. PET parçacıkları 30 dakika arayla ilave edilmiştir. Reaksiyon 235 ˚C'de 4 saat sürdürülmüş ve poliester poliol sentezlenmiştir. Poliollerin hidroksil sayısı 193-520 mg KOH/g aralığında, asit sayısı 1.2-6.2 mg KOH/g aralığında, su içeriği %0.07-0.38

aralığında ve viskozitesi 250-3130 cP aralığında ölçülmüştür. Polimerik MDI ve sentezlenen poliester polioller ile 40-45 kg/m3 yoğunluklarında rijit poliüretan köpükler sentezlenmiş ve fiziksel testler uygulanmıştır [30].

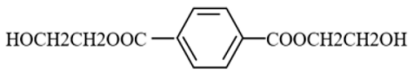
Irena Vıtkauskıenė doktora tez çalışmasında, polietilen tereftalat atıklarının kimyasal geri dönüşümü ile aromatik poliester poliol sentezi, poliol özellikleri ve kullanım alanlarını çalışmıştır. İlk aşamada PET parçacıkları, etilen glikol ile kobalt asetat katalizörü varlığında 190 ˚C'de geri akış kondensatörü altında glikoliz edilmiştir. Kobalt asetat katalizörü varlığında PET:EG mol oranı 1:1, 1:0.5 ve katalizörsüz PET:EG mol oranı 1:1 alınarak reaksiyon sürelerinin BHET verimine etkisi incelenmiştir. Elde edilen BHET ürününün, PET ya da diğer aromatik poliesterlerin üretiminde kullanılması önerilmiştir. İkinci aşamada PET atıklarından aromatik poliester poliol sentezlenmiştir. 1 kodlu sentezde herhangi bir katkı maddesi olmaksızın PET:DEG mol oranı 1:1.83 alınmış, 2 kodlu sentezde %1 adipik asit eklenmiş, 3 kodlu sentezde %1 gliserol eklenmiş, 4 kodlu çalışmada %1 adipik asit ve %1 gliserol eklenmiştir. Poliester poliollerin beyaz kristalin macun kıvamını alma süreleri sırasıyla 15, 20, 27 ve 21 gün olarak gözlenmiştir. Viskoziteleri 21-52 Pa.s, hidroksil sayıları 242-345 mg KOH/g, asit sayıları ise 0.85-1.95 mg KOH/g olarak ölçülmüştür. Poliollerin kristallenmesini azaltmak için ilk çalışmada %6.5 adipik asit ve %7.5 gliserol, ikinci çalışmada adipik asit olmaksızın %2-12 gliserol eklenmiştir. Bunun sonucunda kristallenmeye karşı dayanıklılığı 60-140 gün arasına yükselmiştir. Son çalışmada ise %16 adipik asit ve %1 gliserol eklenmiştir. Bu çalışmada farklı katalist tür ve miktarlarının, viskozite ve kristallenmeye etkileri incelenmiştir. Poliollerin hidroksil sayıları 250-260 mg KOH/g, asit sayıları 0.4 mg KOH/g ve viskoziteleri 6-6.5 Pas arasında ölçülmüştür. Sentezlenen polioller ve MDI ile rijit poliüretan-poliizosiyonürat köpükler sentezlenmiş ve mekanik özellikleri test edilmiştir [31].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Malzemeler

PET parçacıklarının glikoliz ile en küçük birimlerine (bihidroksietiltereftalat) parçalanması ve esterifikasyon ile pet poliester poliole dönüşümü iki aşamalı deney sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Deney sisteminin ilk aşaması olan glikoliz reaksiyonunda kullanılan malzemeler ve kimyasal özellikleri Tablo 3.1'de gösterilmektedir.

Tablo 3.1 Glikoliz reaksiyonunda kullanılan malzemeler ve kimyasal özellikleri.

Malzeme Adı	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Fiziksel Hal	Kimyasal Yapı
DEG	106.12	Sıvı	HOCH2CH2OCH2CH2OH
PET	192	Katı	
G	92.09	Sıvı	HOCH2CHOHCH2OH

Deney sisteminin ikinci aşaması olan esterifikasyon reaksiyonunda kullanılan malzemeler ve kimyasal özellikleri Tablo 3.2'de gösterilmektedir.

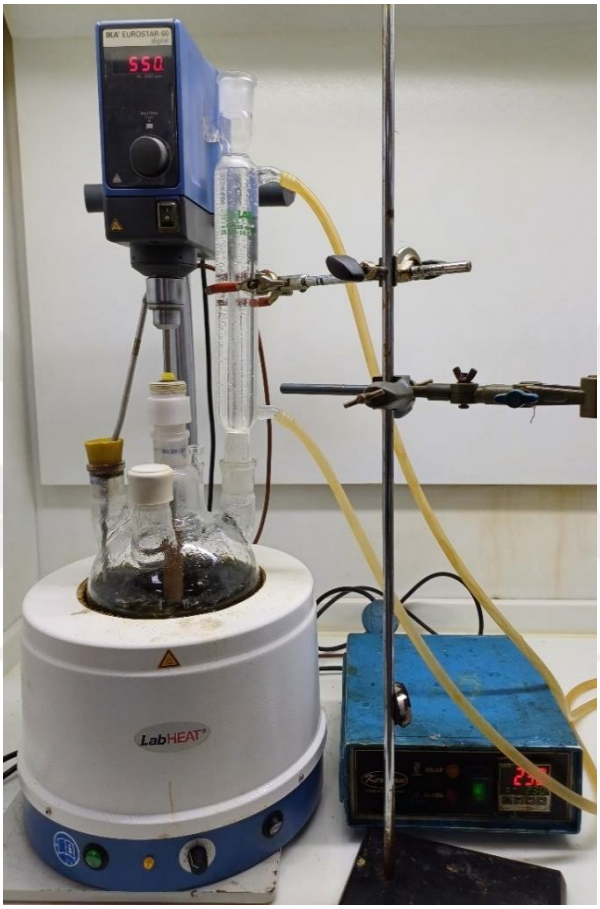
Tablo 3.2 Esterifikasyon reaksiyonunda kullanılan malzemeler ve kimyasal özellikleri.

Malzeme Adı	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Fiziksel Hal	Kimyasal Yapı
AA	146.14	Katı	HOOCCH2CH2CH2CH2COOH

3.2. Deney Sistemi

3.2.1. Glikoliz reaksiyonu

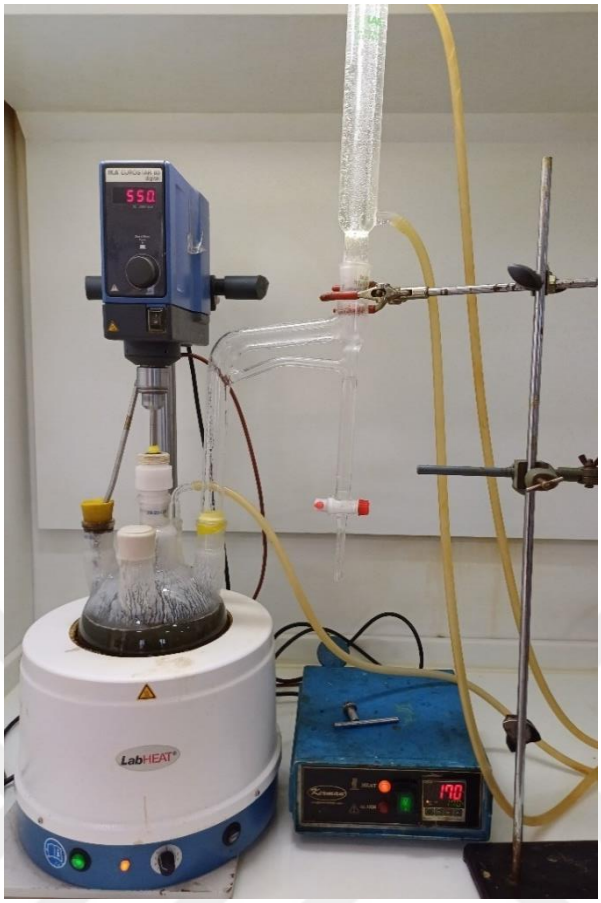
Glikoliz reaksiyonu sistemi Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Sistemde 2 L hacimli cam reaktör, karıştırıcı, geri akış kondensatörü, ısıtıcı ve ısı probu kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Glikoliz reaksiyonu sistemi.

3.2.2. Esterifikasyon reaksiyonu

Esterifikasyon reaksiyonu sistemi Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Sistemde 2 L hacimli cam reaktör, karıştırıcı, geri akış kondensatörü, dean-stark aparatı, ısıtıcı, ısı probu ve azot besleyici aparat kullanılmıştır.



Şekil 3.2 Esterifikasyon reaksiyonu sistemi.

3.2.3. Vakum

Glikoliz ve esterifikasyon reaksiyonlarından sonra elde edilen PET poliester poliole vakum uygulanmış ve nihai ürün haline getirilmiştir. Vakum sistemi Şekil 3.3'te gösterilmektedir. Vakum sisteminde 2 L hacimli cam reaktör, karıştırıcı, geri akış kondensatörü, 90 ˚C eğimli adaptör, ısıtıcı, ısı probu, azot besleyici aparat, vakum pompası, gaz yıkama şişesi, şişe başlığı ve basınç ölçer manometre kullanılmıştır.



Şekil 3.3 Vakum sistemi.

3.3. Deney Yöntemi

Geri akış kondensatörü varlığında 2 L hacimli reaktöre dietilen glikol ilave edilmiş ve reaktör sıcaklığı 150 ˚C oluncaya dek 10 ˚C/dk hızında arttırılmıştır. Kalay katalizörü ve PET parçacıkları ilavesinin ardından sıcaklık düşüşü görülmüş ve tekrar 150 ˚C'ye gelinceye kadar sistem 500 rpm hızında karışmaya devam etmiştir. Reaktör sıcaklığı 190 ˚C oluncaya dek 10 ˚C/dk hızında arttırılmıştır. 190 ˚C sıcaklığında 1 saat kaldıktan sonra sıcaklık 10 ˚C/saat hızında arttırılmıştır. Yaklaşık 4-5 saat sonra 230 ˚C'de gliserol ilave edilmiş ve reaksiyon 2 saat daha sürdürüldükten sonra soğutmaya alınmış ve sistem kapatılmıştır. Ertesi gün reaktör 150 ˚C oluncaya dek 10 ˚C/dk hızında ısıtılmış ve geri akış kondensatörü çıkartılarak dean-stark aparatı takılmıştır. Kalay ve adipik asit ilavesinin ardından sıcaklık düşüşü görülmüş ve 150 ˚C'ye gelinceye kadar sistem 500 rpm hızında karışmaya devam etmiştir. Reaktör sıcaklığı 170 ˚C oluncaya dek 10 ˚C/dk hızında arttırılmış, azot beslemesi verilmiş ve reaksiyon 170 ˚C'de 3 saat devam ettirilmiştir. Reaksiyon sırasında oluşan su sistemden uzaklaştırılmış ve belirli aralıklarla toluen ilavesi yapılmıştır. Reaktör sıcaklığı 230 ˚C oluncaya dek 10 ˚C/saat hızında arttırılmış ve istenilen asit değeri ölçüldüğünde sistem soğutmaya alınarak kapatılmıştır. Ertesi gün vakum düzeneği kurulmuş, yaklaşık 4 saat 230 ˚C 0.6 bar basınçta azot altında vakum uygulanmış ve sistem soğutmaya alındıktan sonra kapatılmıştır.

3.4. PET Poliester Poliol Bazlı Esnek Poliüretan Köpük Sentezi

Farklı sektörlerde kullanılan 15, 23, 28, 30, 32, 35 ve 50 kg/m^3 yoğunluklu esnek poliüretan köpükler iki grup halinde SAFAŞ Saf Plastik SAN. TİC. A.Ş. nde sentezlenmiştir. İlk grup esnek poliüretan köpükler, poliol bazında kütlece %20 PET poliester poliol içermektedir. İkinci grup esnek poliüretan köpükler, poliol bazında kütlece %30 PET poliester poliol içermektedir. Hammaddeler belirlenen miktarda ve sırada tartılmış, 1800 rpm'de 1 dakika karıştırılmış ardından 16 cm*21 cm*21 cm boyutlarında açık kalıba dökülmüştür. Yaklaşık 1 gün oda sıcaklığında bekletildikten sonra farklı boyutlarda kestirilmiş ve fotoğraflanmıştır.

3.5. PET Poliester Poliol Karakterizasyonu

3.5.1. Hidroksil sayısı

PET poliester poliollerin hidroksil sayıları ASTM E 1899-02 standardına göre hesaplanmıştır. Balon jojeye 10 ml tetrabütil amonyum hidroksit (TBAOH) tartılmış, 100 ml'ye izopropil alkol ile tamamlanarak 0.1 mol/L TBAOH titrantı hazırlanmıştır. Balon jojeye 10 ml p-toluensülfonil (TSI) tartılmış, 250 ml'ye akrilonitril (ACN) ile tamamlanarak TSI çözeltisi hazırlanmıştır. Gerekli miktarda numune tartılmış, 10 ml ACN eklenmiş, 20 ml TSI çözeltisi eklenmiş ve 5 dk karıştırılmış, 0.5 ml saf su eklenmiş ve 1 dk karıştırılmış ardından 40 ml ACN eklenmiş ve titrasyon başlatılmıştır. Hidroksil sayısı Denklem 3.1'de gösterildiği gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Hidroksil Sayısı} = \frac{(V_2 - V_1) \times 56.1 \times 0.1}{W} \qquad (3.1)$$

V_2: İkinci dönüm noktasına kadar olan titrant tüketimi, ml

V_1: Birinci dönüm noktasına kadar olan titrant tüketimi, ml

56.1: Potasyum hidroksitin (KOH) molekül ağırlığı, g/mol

0.1: TBAOH titrantı konsantrasyonu, mol/L

W: Numune miktarı, g

3.5.2. Asit sayısı

ASTM D 4662'ye göre etanol-toluen çözeltisi için balon jojeye 125 ml toluen ve 125 ml etanol tartılmış ve karıştırılmıştır. Balon jojede 1.47 g KOH tartılmış, 250 ml'ye metanol ile tamamlanmış ve 0.1 mol/L KOH titrantı hazırlanmıştır. Gerekli miktarda numune erlene tartılmış, 50 ml etanol-toluen çözeltisi eklenmiş, 6 damla fenolftalein indikatörü eklenmiş ve titrasyon başlatılmıştır. PET poliester poliollerin asit sayısı Denklem 3.2'de gösterildiği gibi hesaplanmıştır.

$$Asit\ Sayısı = \frac{V \times 56.1 \times 0.1}{W} \tag{3.2}$$

V: Dönüm noktasına kadar olan titrant tüketimi, ml

56.1: Potasyum hidroksitin (KOH) molekül ağırlığı, g/mol

0.1: KOH titrantı konsantrasyonu, mol/L

W: Numune miktarı, g

3.5.3. Su içeriği

Gerekli miktarda numune tartılmış, Karl Fischer yönetmi ile PET poliester poliollerin su yüzdeleri ASTM D 4672 standardına göre ölçülmüştür.

3.5.4. Viskozite

PET poliester poliol numuneleri 22-23 ˚C sıcaklığına getirilmiş, beklenen viskozite değerine göre gerekli spindle ve hız değeri seçilerek Brookfield LV Viskozimetre cihazında ASTM D 4878 standardına göre viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.5.5. FTIR

PET poliester numunelerinin glikoliz, esterifikasyon ve vakum sonrası bağ yapıları Bruker FTIR Spektrometresinde incelenmiştir.

3.6. Esnek Poliüretan Köpük Karakterizasyonu

PET poliester poliol bazlı farklı türlerdeki esnek poliüretan köpüklerin ISO 845'e göre yoğunluk, ISO 2439'a göre sertlik, ISO 1856'ya göre deformasyon, ASTM D 3574'e göre elastikiyet, ISO 1798'e göre kopma uzama ve kopma direnci testleri, ASTM D 3574-G'ye göre hava geçirgenliği testi, FTIR ve optik mikroskop analizleri SAFAŞ Saf Plastik SAN. TİC. A.Ş. nde gerçekleştirilmiştir. Standart esnek poliüretan köpük ve PET poliester poliol bazlı esnek poliüretan köpüklere SEM analizi yapılarak gözenek boyutları karşılaştırılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. PET Poliester Poliol

Aynı formülasyona sahip tekrarlı 7 adet deney kurulmuştur. Deneylerden iki tanesinde, (2 ve 7 numaralı deneylerde) vakum sırasında geri kazanılan DEG kullanılmıştır. Tablo 4.1'de PET poliester poliollerin vakum öncesi ve vakum sonrası hidroksil sayıları karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Tablo 4.1 PET poliester poliollerin vakum öncesi ve vakum sonrası hidroksil sayıları.

PET Poliester Poliol Numuneleri	Vakum Öncesi Hidroksil Sayısı (mg KOH/g)	Vakum Sonrası Hidroksil Sayısı (mg KOH/g)
PET pol-1	333.84	142.00
PET pol-2	270.49	165.32
PET pol-3	276.43	164.89
PET pol-4	303.00	183.00
PET pol-5	386.72	172.19
PET pol-6	332.17	179.17
PET pol-7	324.74	142.46

Tablo 4.1'de elde edilen verilere göre PET poliester poliollerin vakum öncesi ortalama OH değeri 318.19 mg KOH/g iken vakum sonrası ortalama OH değeri 164.14 mg KOH/g olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.1'de görülen 7 tekrarlı deneyin vakum öncesi OH sayıları arasındaki farklılıkların glikoliz deneyi sırasında PET parçacıklarının BHET monomerine dönüşüm verimi ve esterifikasyon deneyi sırasında BHET monomerlerinin PET poliester poliole dönüşüm verimi ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Vakum sonrası OH sayıları arasındaki farklılıkların ise vakum öncesindeki dönüşüm verimleriyle bağlantılı olarak geri kazanılan DEG miktarı yani vakum verimi ile ilgili olduğu düşünülmektedir. PET poliester poliollerin asit sayıları Denklem 3.2'ye göre hesaplanmıştır. Tablo 4.2'de PET poliester poliollerin vakum öncesi ve vakum sonrası asit sayıları karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Tablo 4.2 PET poliester poliollerin vakum öncesi ve vakum sonrası asit sayıları.

PET Poliester Poliol Numuneleri	Vakum Öncesi Asit (mg KOH/g)	Vakum Sonrası Asit (mg KOH/g)
PET pol-1	1.52	2.88
PET pol-2	1.34	1.66
PET pol-3	1.03	3.41
PET pol-4	1.30	2.77
PET pol-5	0.90	2.52
PET pol-6	1.21	3.00
PET pol-7	1.22	1.82

Tablo 4.2'de elde edilen verilere göre PET poliester poliollerin vakum öncesi ortalama asit sayısı 1.21 mg KOH/g iken vakum sonrası ortalama asit sayısı 2.58 mg KOH/g olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.2'de görülen 7 tekrarlı deneyin vakum öncesi asit sayıları arasındaki farklılıkların esterifikasyon deneyi sırasında BHET monomerleri ile adipik asitlerin reaksiyon verimine bağlı olarak oluşan serbest asit sayılarıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. Vakum sonrası asit sayıları arasındaki farklılıkların ise vakum öncesindeki reaksiyon verimleriyle bağlantılı olarak geri kazanılan DEG miktarı ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Vakum sırasında geri kazanılan DEG miktarı arttıkça, vakum öncesine göre asit sayısının arttığı düşünülmektedir.Tablo 4.3'te PET poliester poliollerin vakum öncesi ve vakum sonrası su içeriği karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Tablo 4.3 PET poliester poliollerin vakum öncesi ve vakum sonrası su içeriği.

PET Poliester Poliol Numuneleri	Vakum Öncesi Su İçeriği (%)	Vakum Sonrası Su İçeriği (%)
PET pol-1	0.08	0.04
PET pol-2	0.17	0.09
PET pol-3	0.08	0.07
PET pol-4	0.09	0.05
PET pol-5	0.20	0.08
PET pol-6	0.11	0.08
PET pol-7	0.16	0.08

Tablo 4.3'te elde edilen verilere göre PET poliester poliollerin vakum öncesi ortalama su içeriği %0.12 iken vakum sonrası ortalama su içeriği %0.07 olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.3'te görülen 7 tekrarlı deneyin vakum öncesi su yüzdeleri arasındaki farklılıkların esterifikasyon deneyi sırasında açığa çıkan su miktarı ve açığa çıkan suyun

deney sırasında azot ve toluen ile uzaklaştırılma verimiyle ilgili olduğu düşünülmektedir. Vakum sonrası su yüzdeleri arasındaki farklılıkların ise vakum öncesinde sistemde bulunan suyun uzaklaştırılma verimiyle bağlantılı olarak vakum sırasında geri kazanılan su miktarı ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Tablo 4.4'te PET poliester poliollerin vakum sonrası 22-23 ˚C arasında ölçülen viskozite değerleri verilmektedir.

Tablo 4.4 PET poliester poliollerin vakum sonrası viskozite değerleri.

PET Poliester Poliol Numuneleri	Vakum Sonrası Viskozite (Cp)
PET pol-1	4739
PET pol-2	5075
PET pol-3	2513
PET pol-4	2861
PET pol-5	4094
PET pol-6	4234
PET pol-7	16000

Tablo 4.4'te elde edilen verilere göre PET poliester poliollerin vakum sonrası ortalama viskozite değeri 5073 cp olarak ölçülmüştür. Tablo 4.4'te görülen 7 tekrarlı deneyin vakum sonrası viskozite değerleri arasındaki farklılıkların vakum sırasında geri kazanılan DEG miktarı ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Her poliol için geri kazanılan DEG miktarı farklı olmakla birlikte PET poliester poliollerin viskoziteleri vakum öncesine kıyasla artış göstermektedir. Vakum sırasında geri kazanılan DEG miktarı arttıkça PET poliester poliolün viskozitesinde artış görülmektedir. PET poliester poliollerin fonksiyonaliteleri Denklem 2.3'e göre teorik olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.5'te PET poliester poliollerin vakum öncesi ve vakum sonrası fonksiyonaliteleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Tablo 4.5 PET poliester poliollerin vakum öncesi ve vakum sonrası fonksiyonaliteleri.

PET Poliester Poliol Numuneleri	Vakum Öncesi Fonksiyonalite (hidroksil grup sayısı/mol)	Vakum Sonrası Fonksiyonalite (hidroksil grup sayısı/mol)
PET pol-1	2.07	2.09
PET pol-2	2.07	2.07
PET pol-3	2.07	2.07
PET pol-4	2.07	2.08
PET pol-5	2.07	2.09
PET pol-6	2.07	2.08
PET pol-7	2.07	2.10

Tablo 4.5'te elde edilen verilere göre PET poliester poliollerin vakum sonrası ortalama fonksiyonalite değeri 2.08 hidroksil grup sayısı/mol olarak hesaplanmıştır. Vakum sırasında geri kazanılan DEG miktarı arttıkça vakum sonrası fonksiyonalite değeri artmaktadır. PET poliester poliollerin eşdeğer ağırlıkları Denklem 2.4'e göre teorik olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.6'da PET poliester poliollerin vakum öncesi ve vakum sonrası eşdeğer ağırlıkları karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Tablo 4.6 PET poliester poliollerin vakum öncesi ve vakum sonrası eşdeğer ağırlıkları.

PET Poliester Poliol Numuneleri	Vakum Öncesi Eşdeğer Ağırlık (g/hidroksil grup sayısı)	Vakum Sonrası Eşdeğer Ağırlık (g/hidroksil grup sayısı)
PET pol-1	168.35	395.14
PET pol-2	174.14	340.06
PET pol-3	180.52	342.13
PET pol-4	184.77	306.61
PET pol-5	145.09	325.86
PET pol-6	168.91	313.16
PET pol-7	172.78	393.86

PET poliester poliollerin vakum öncesi eşdeğer ağırlıkları 170.65 g/hidroksil grup sayısı iken, vakum sonrası eşdeğer ağırlıkları 345.26 g/hidroksil grup sayısı olarak hesaplanmıştır. Denklem 2.4'de görüldüğü üzere hidroksil sayısı arttıkça eşdeğer ağırlık azalırken, hidroksil sayısı azaldıkça eşdeğer ağırlık artmaktadır. PET poliester poliollerin molekül ağırlıkları Denklem 2.5'e göre teorik olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.7'de PET poliester poliollerin vakum öncesi ve vakum sonrası molekül ağırlıkları karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Tablo 4.7 PET poliester poliollerin vakum öncesi ve vakum sonrası molekül ağırlıkları.

PET Poliester Poliol Numuneleri	Vakum Öncesi Molekül Ağırlığı (g/mol)	Vakum Sonrası Molekül Ağırlığı (g/mol)
PET pol-1	348.48	825.84
PET pol-2	360.47	703.92
PET pol-3	373.69	708.21
PET pol-4	382.47	637.75
PET pol-5	300.34	681.04
PET pol-6	349.66	651.38
PET pol-7	357.66	827.11

PET poliester poliollerin vakum öncesi molekül ağırlıkları 353.25 g/mol iken, vakum sonrası molekül ağırlıkları 719.32 g/mol olarak hesaplanmıştır. Denklem 2.5'te görüldüğü üzere fonksiyonalite ve eşdeğer ağırlık azaldıkça molekül ağırlığı azalırken, fonksiyonalite ve eşdeğer ağırlık arttıkça molekül ağırlığı artmaktadır. Tablo 4.8'de PET poliester poliollere vakum uygulanması sonucu geri kazanılan DEG ve toplam reaktan miktarları verilmektedir.

Tablo 4.8 Geri kazanılmış DEG miktarları.

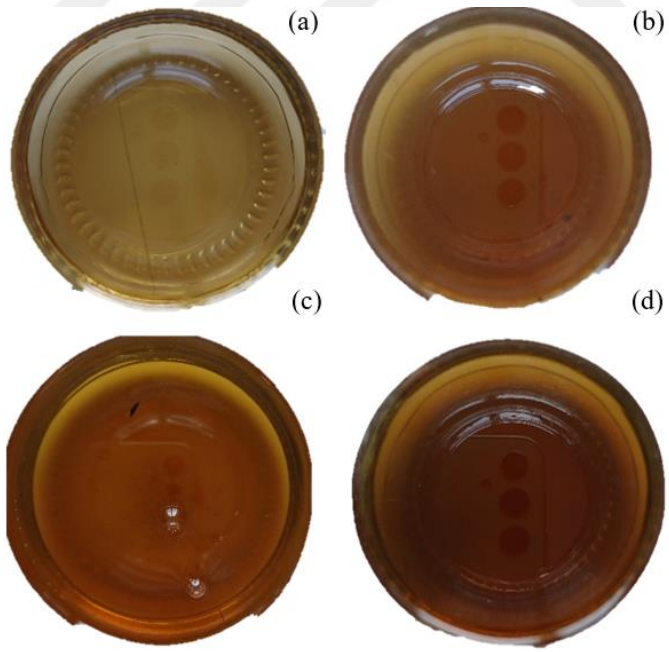
PET Poliester Poliol Numuneleri	Geri kazanılmış DEG (ml)	Toplam Reaktan Miktarı (ml)
PET pol-1	121	900
PET pol-2	65	900
PET pol-3	50	750
PET pol-4	65	750
PET pol-5	250	1800
PET pol-6	194	1800
PET pol-7	300	1800

Tablo 4.9'da esterifikasyon deneyleri sırasında toplanan distilat (su) ve toplam reaktan miktarları gösterilmektedir.

Tablo 4.9 Esterifikasyon deneyleri sırasında toplanan distilat (su) miktarları.

PET Poliester Poliol Numuneleri	Distilat (ml)	Toplam Reaktan Miktarı (ml)
PET pol-1	79	900
PET pol-2	89	900
PET pol-3	73	750
PET pol-4	75	750
PET pol-5	146	1800
PET pol-6	147	1800
PET pol-7	154	1800

Aynı reaktan miktarına sahip PET poliester poliollere vakum uygulanması sonucu farklı miktarlarda DEG eldesinin, vakum verimi ve reaksiyon verimleri ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Sentezlenen PET poliester poliollerin renkleri altın renginden kehribar rengine kadar değişmektedir. Şekil 4.1'de sentezlenen PET poliester poliollerin vakum öncesindeki renkleri açıktan koyuya doğru gösterilmektedir.



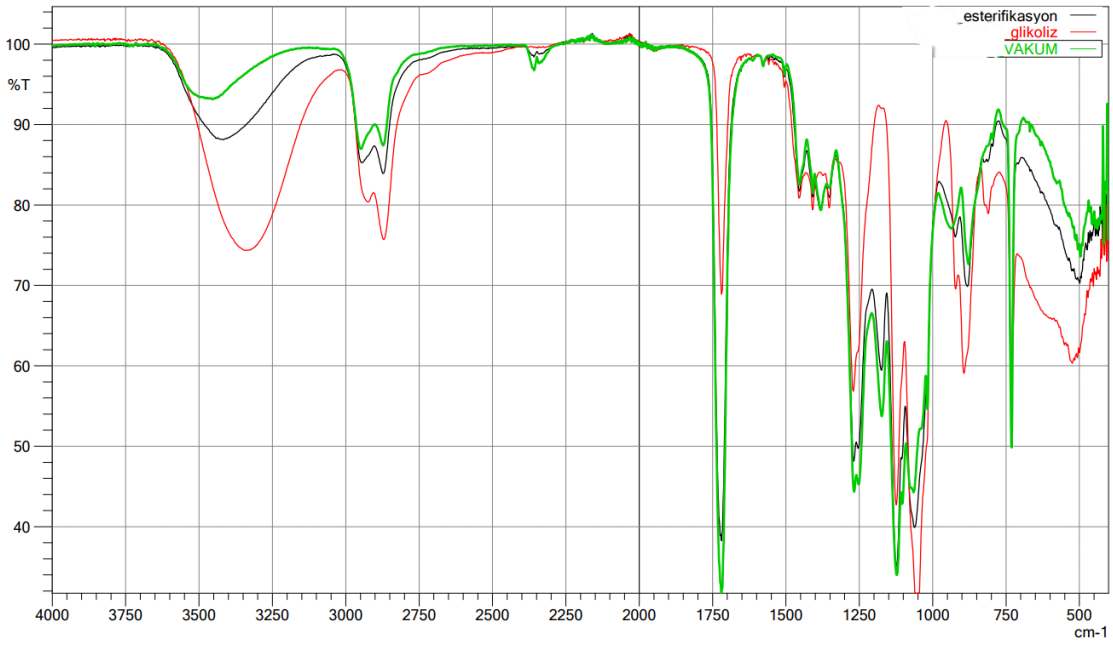
Şekil 4.1 Açık renkten koyu renge PET poliester polioller: PET Pol-7 (a), PET Pol-6 (b), PET Pol-8 (c), PET Pol-5 (d).

PET poliester poliollere vakum uygulanması sonucu rengi Şekil 4.2'de görüldüğü gibi koyulaşmaktadır.



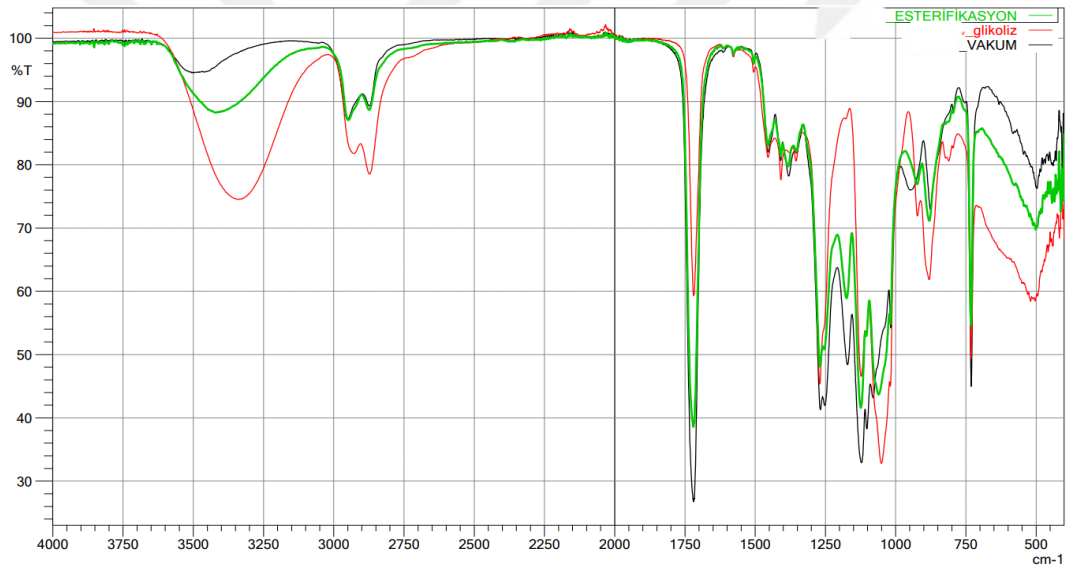
Şekil 4.2 Vakum sonrası PET poliester poliolün rengi.

Şekil 4.1'de görülen renk farklılıklarının PET parçacık numunelerinin mavi-şeffaf renk oranlarının farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.3'te glikoliz, esterifikasyon ve vakum sonrası sentezlenen PET poliester poliolün FTIR analizi gösterilmektedir.



Şekil 4.3 PET poliester poliol FTIR analizi.

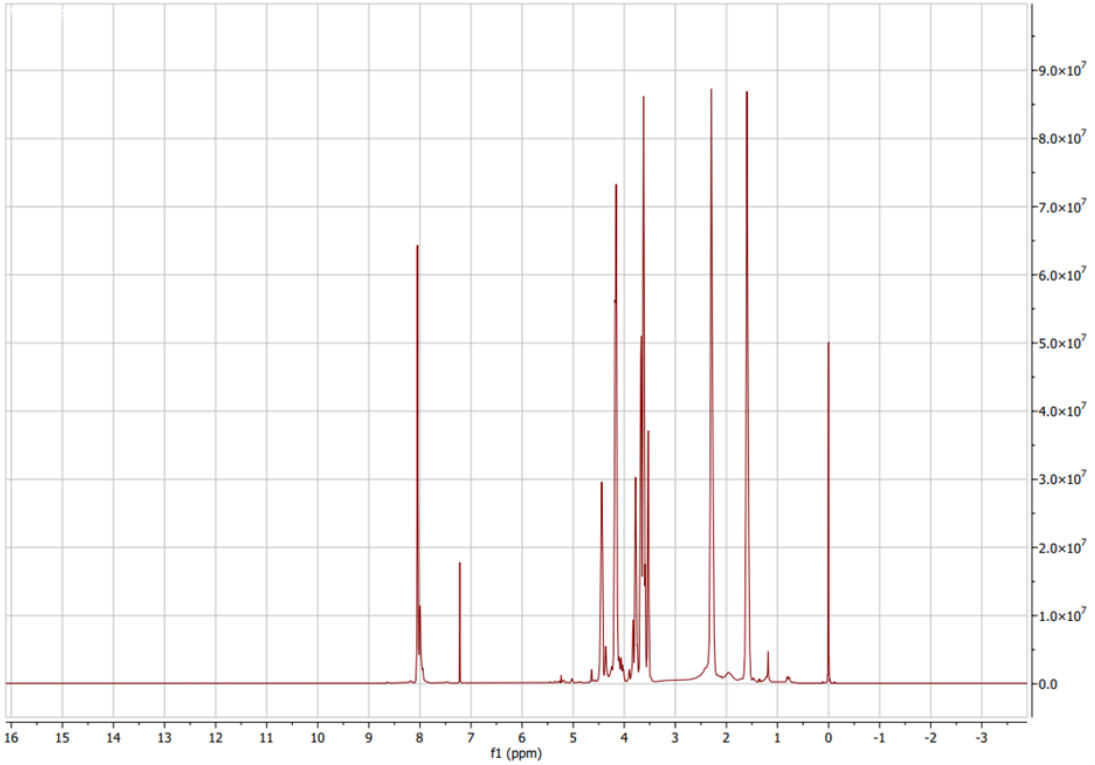
Şekil 4.3'te 3493.74 cm^{-1} dalga boyunda dietilen glikol ve gliserolden kaynaklı -OH piki [32], 2948.29-2872.22 cm^{-1} dalga boyları arasında poliol zincirlerinin yapısında bulunan tekrarlayan $-CH_2$ yapılarından kaynaklı -CH pikleri [32], 1719.60 cm^{-1}'de PET yapısında bulunan ester bağından kaynaklı C=O piki [33], 1267.45 cm^{-1}'de PET poliester poliolün yapısında bulunan aromatik esterden kaynaklı C-O piki [32], 730.61 cm^{-1}'de PET yapısında bulunan aromatik benzen halkasından kaynaklı -CH piki [33] görülmüştür. Glikoliz, esterifikasyon ve vakum sonrası PET poliester poliolün 3493.74 cm^{-1} dalga boyunda görülen -OH pikinin azaldığı, 1719.60 cm^{-1}'de görülen ester pikinin arttığı görülmüştür. Şekil 4.4'te glikoliz, esterifikasyon ve vakum sonrası geri kazanılmış dietilen glikoller ile sentezlenen PET poliester poliolün FTIR analizi gösterilmektedir.



Şekil 4.4 Geri kazanılmış dietilen glikoller ile sentezlenen PET poliester poliolün FTIR analizi.

Şekil 4.4'te 3505.23 cm^{-1} dalga boyunda dietilen glikol ve gliserolden kaynaklı -OH piki [32], 2951.17-2873.65 cm^{-1} dalga boyları arasında poliol zincirlerinin yapısında bulunan tekrarlayan $-CH_2$ yapılarından kaynaklı -CH pikleri [32], 1720.60 cm^{-1}'de PET yapıısnda bulunan ester bağından kaynaklı C=O piki [33], 1267.45 cm^{-1}'de PET poliester poliolün yapısında bulunan aromatik esterden kaynaklı C-O piki [32], 730.61 cm^{-1}'de PET yapısında bulunan aromatik benzen halkasından kaynaklı -CH piki [33] görülmüştür.

Glikoliz, esterifikasyon ve vakum sonrası PET poliester poliolün 3505.23 cm^{-1} dalga boyunda görülen -OH pikinin azaldığı, 1720.60 cm^{-1}'de görülen ester pikinin arttığı görülmüştür. Şekil 4.5'te vakum sonrası PET poliester poliolün NMR analizi verilmektedir.



Şekil 4.5 Vakum sonrası PET poliester poliolün NMR analizi.

Şekil 4.5'te görülen vakum sonrası PET poliester poliolün NMR spekturumunda 8 ppm PET içeriğindeki aromatik -CH halkalarını [19], 3.7-4.2 ppm aralığındaki pikler DEG içeriğindeki -OH gruplarını [34], 3.5-3.65 ppm DEG içeriğindeki $-CH_2$ gruplarını [34], 4.4 ppm gliserol içeriğindeki -CH grubunu [35], 1.6-2.4 ppm aralığındaki pikler adipik asit içeriğindeki $-CH_2$ gruplarını temsil etmektedir [34].

4.2. Esnek Poliüretan Köpük

Poliol bazında kütlece %20 PET poliester poliol içeren 15-20, 23-20, 28-20, 30-20, 32-20 ve 35-20 kodlu esnek poliüretan köpüklerin formülasyon tablosu Tablo 4.10'da gösterilmektedir.

Tablo 4.10 Poliol bazında kütlece %20 PET poliester poliol bazlı esnek poliüretan köpük formülasyon tablosu.

Poliüretan Köpük Numune Kodları	15-20	23-20	28-20	30-20	32-20	35-20
PET Poliester Poliol (gram)	20	20	20	20	20	20
Polieter Poliol (gram)	70	80	80	80	80	80
Polieter Poliol (gram)	10	-	-	8	-	-
Su (gram)	5.15-5.20	3.15-3.20	3.40-3.45	3.10-3.15	2.85-2.90	2.65-2.70
Silikon (gram)	1.85-1.90	1.20-1.25	0.95-1.00	0.90-0.95	0.95-1.00	0.85-0.90
Amin (gram)	0.24-0.26	0.26-0.28	0.12-0.14	0.15-0.17	0.17-0.19	0.22-0.24
Kalay (gram)	0-0.10	0-0.12	0-0.08	0-0.08	0-0.08	0-0.08
Metilen (gram)	9-10	6-7	-	-	-	-
İzosiyanat (gram)	69-71	45-47	50-52	46-48	43-45	39-41
İndeks	114	108	114	113	112	107

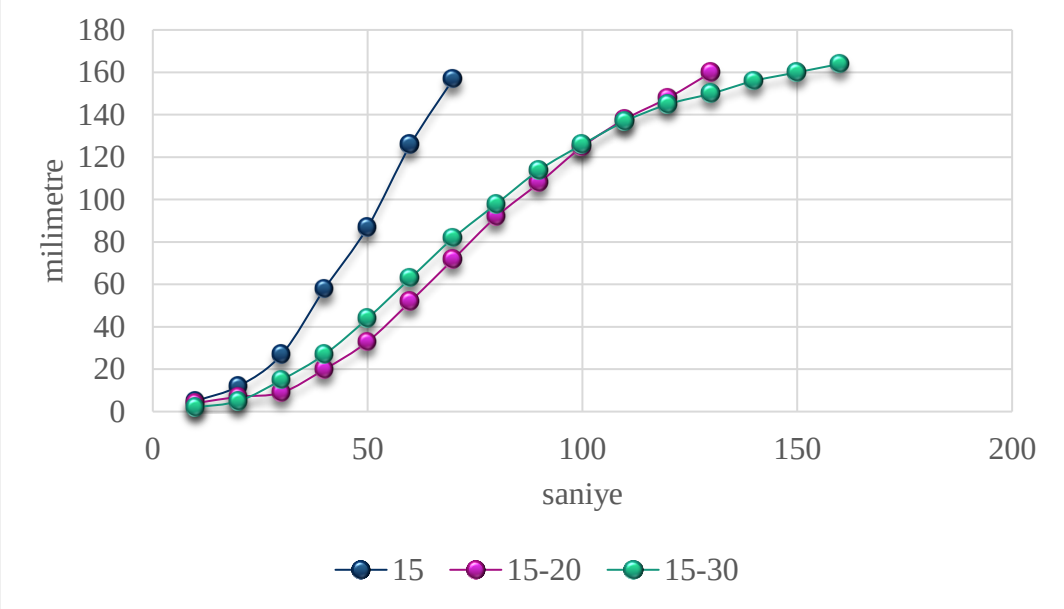
Poliol bazında kütlece % 30 PET poliester poliol içeren 15-30, 23-30, 28-30, 30-30, 32-30 ve 35-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin formülasyon tablosu Tablo 4.11'de gösterilmektedir.

Tablo 4.11 Poliol bazında kütlece %30 PET poliester poliol bazlı esnek poliüretan köpük formülasyon tablosu.

Poliüretan Köpük Numune Kodları	15-30	23-30	28-30	30-30	32-30	35-30
PET Poliester Poliol (gram)	30	30	30	30	30	30
Polieter poliol (gram)	70	70	70	70	70	70
Su (gram)	5.15-5.20	3.15-3.20	3.40-3.45	3.10-3.15	2.85-2.90	2.65-2.70
Silikon (gram)	1.95-2.00	1.26-1.28	0.95-1.00	0.95-1.00	0.95-1.00	0.85-0.90
Amin (gram)	0.25-0.27	0.27-0.29	0.13-0.15	0.18-0.20	0.20-0.21	0.20-0.24
Kalay (gram)	0-0.06	0-0.05	0-0.06	0-0.06	0-0.06	0-0.05
Metilen (gram)	8-9	5-6	-	-	-	-
İzosiyanat (gram)	70-72	46-48	57-59	47-49	44-46	41-43
İndeks	114	108	114	113	112	107

15, 15-20 ve 15-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin yükselme profilleri Tablo 4.12'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.12 15, 15-20 ve 15-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin zamana karşılık yükselme profilleri.



PET poliester poliolün reaktif etki göstermesi sebebiyle 15 kodlu köpüklerde PET poliester poliol kullanım miktarı arttıkça, var olan katalistlerin kullanım miktarı pozitif ve negatif yönde değişmektedir. Bu sebeple, Tablo 4.12'ye göre 15 kodlu esnek poliüretan köpük 160 milimetre yüksekliğe 70 saniyede ulaşırken, 15-20 kodlu köpük 130 saniyede, 15-30 kodlu köpük 160 saniyede ulaşmaktadır. Şekil 4.6'da 15-30 kodlu esnek poliüretan köpük üst ve yan yüzey görünümleri verilmektedir.



Şekil 4.6 15-30 kodlu esnek poliüretan köpük üst ve yan yüzey görünümleri.

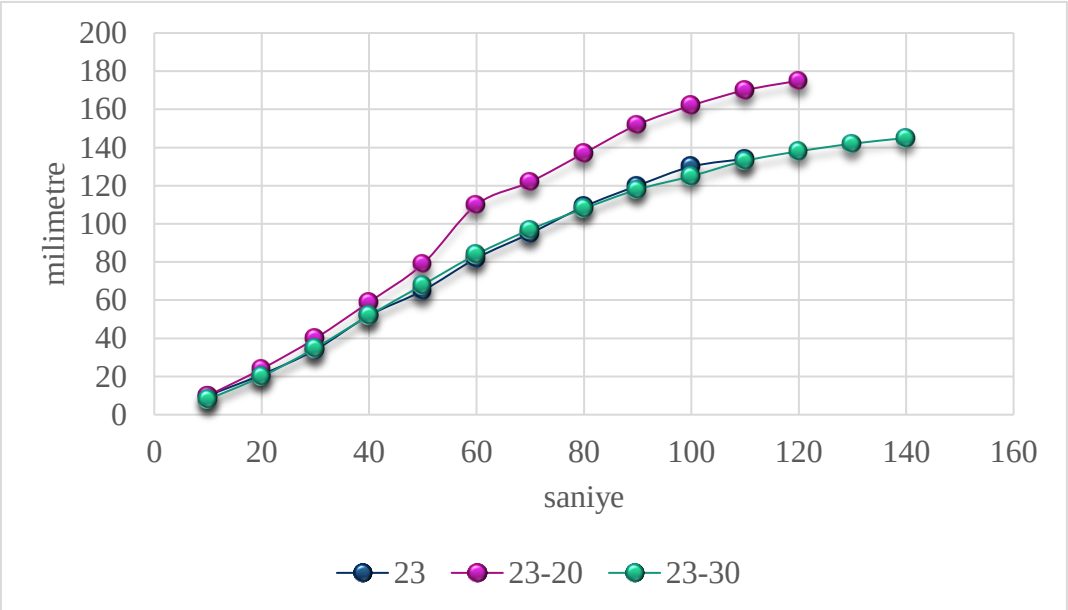
Şekil 4.7'de 15, 15-20 ve 15-30 kodlu esnek poliüretan köpük iç kesitleri görülmektedir.



Şekil 4.7 15, 15-20 ve 15-30 kodlu esnek poliüretan köpük iç kesitleri.

23, 23-20 ve 23-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin yükselme profilleri Tablo 4.13'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.13 23, 23-20 ve 23-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin zamana karşılık yükselme profilleri.



23, 23-20 ve 23-30 kodlu esnek poliüretan köpükler istenilen fiziksel özellikler doğrultusunda değişen miktarlarda katalist içermektedirler. Bu sebeple Tablo 4.13'e göre 23 ve 23-30 kodlu esnek poliüretan köpükler eşdeğer artışlarla 133 milimetre yüksekliğe 110 saniyede ulaşmaktadır. Ardından 23-30 kodlu köpük 30 saniye daha yükselmeye devam ederek 145 milimetreye ulaşmıştır. 23-20 kodlu köpük ise 175 milimetre yüksekliğe 120 saniyede ulaşmıştır. Şekil 4.8'de 23-30 kodlu esnek poliüretan köpük üst ve yan yüzey görünümleri verilmektedir.



Şekil 4.8 23-30 kodlu esnek poliüretan köpük üst ve yan yüzey görünümleri.

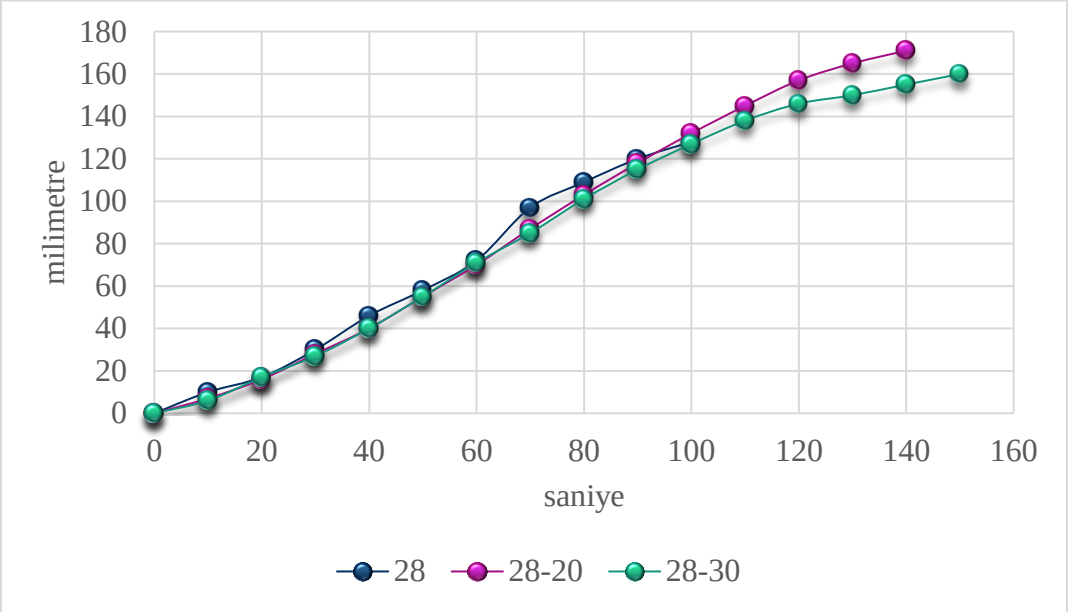
Şekil 4.9'da 23, 23-20 ve 23-30 kodlu esnek poliüretan köpük iç kesitleri görülmektedir.



Şekil 4.9 23, 23-20, 23-30 kodlu esnek poliüretan köpük iç kesitleri.

28, 28-20 ve 28-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin yükselme profilleri Tablo 4.14'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.14 28, 28-20 ve 28-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin zamana karşılık yükselme profilleri.



Standart 28 kodlu köpük, 28-20 ve 28-30 kodlu köpükler değişen miktarlarda PET poliester poliol ve katalist içermektedirler. PET poliester poliol ve katalist oranının uyum göstermesi sebebiyle Tablo 4.14'te 28, 28-20 ve 28-30 kodlu esnek poliüretan köpükler eşdeğer artışlarla 127 milimetre yüksekliğe 110 saniyede ulaşmaktadır. Ancak standart 28 kodlu köpüğün aksine 28-20 kodlu köpük 30 saniye daha yükselmeye devam ederek 171 milimetreye ulaşırken, 28-30 kodlu köpük 40 saniye daha yükselmiş ve 160 milimetreye ulaşmıştır. Şekil 4.10'da 28-30 kodlu esnek poliüretan köpük üst ve yan yüzey görünümleri verilmektedir.



Şekil 4.10 28-30 kodlu esnek poliüretan köpük üst ve yan yüzey görünümleri.

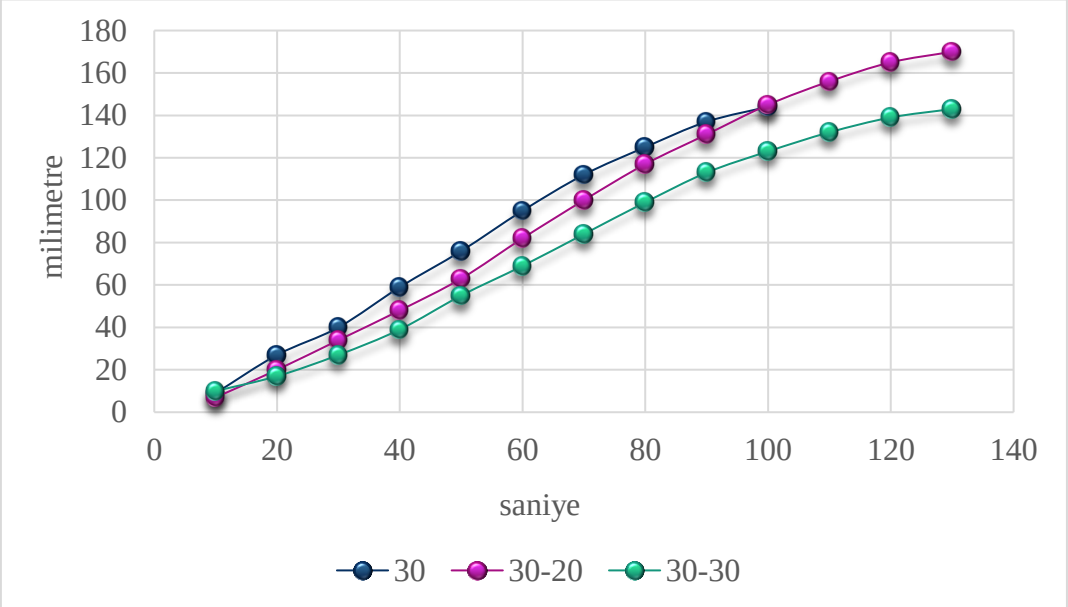
Şekil 4.11'de 28, 28-20 ve 28-30 kodlu esnek poliüretan köpük iç kesitleri görülmektedir.



Şekil 4.11 28, 28-20 ve 28-30 kodlu esnek poliüretan köpük iç kesitleri.

30, 30-20 ve 30-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin yükselme profilleri Tablo 4.15'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.15 30, 30-20 ve 30-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin zamana karşılık yükselme profilleri.



İstenilen fiziksel özellikleri sağlamak amacıyla değişen PET poliester poliol miktarı doğrultusunda katalist miktarı da değişmektedir. Bu sebeple Tablo 4.15'te 30 kodlu esnek poliüretan köpük 145 milimetre yüksekliğe 100 saniyede ulaşırken, 30-20 kodlu köpük 170 milimetre yüksekliğe 130 saniyede, 30-30 kodlu köpük ise 143 milimetre

yüksekliğe 130 saniyede ulaşmaktadır. Şekil 4.12'de 30-30 kodlu esnek poliüretan köpük üst ve yan yüzey görünümleri verilmektedir.



Şekil 4.12 30-30 kodlu esnek poliüretan köpük üst ve yan yüzey görünümleri.

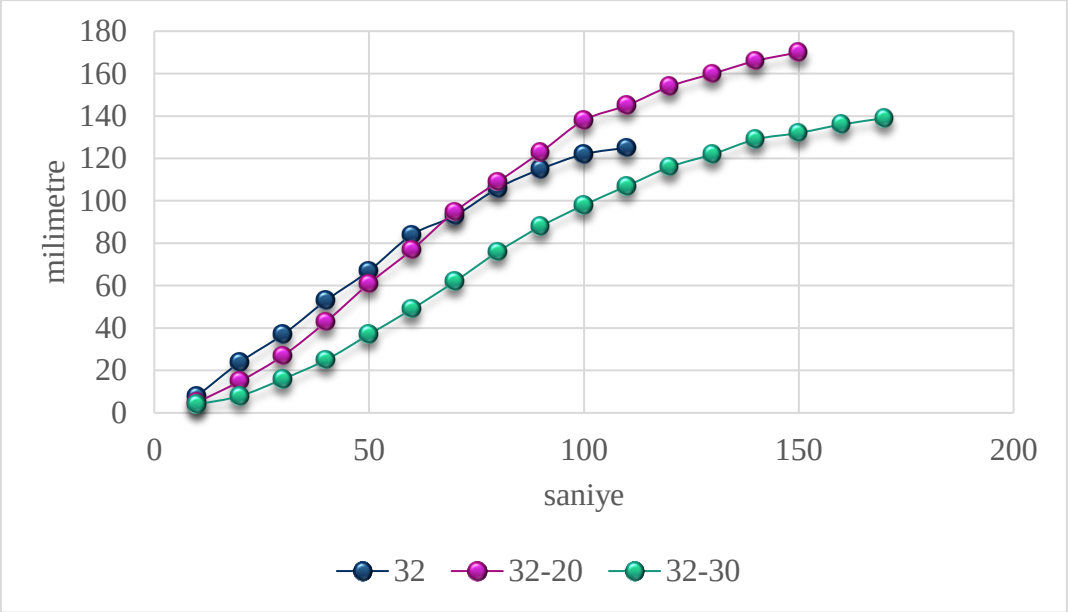
Şekil 4.13'te 30, 30-20 ve 30-30 kodlu esnek poliüretan köpük iç kesitleri görülmektedir.



Şekil 4.13 30, 30-20 ve 30-30 kodlu esnek poliüretan köpük iç kesitleri.

32, 32-20 ve 32-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin yükselme profilleri Tablo 4.16'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.16 32, 32-20 ve 32-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin zamana karşılık yükselme profilleri.

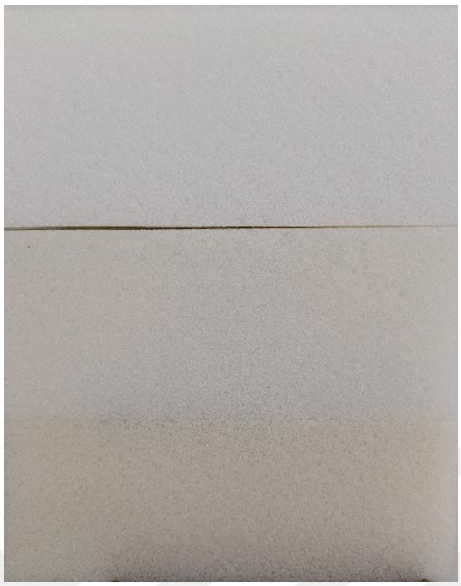


İstenilen fiziksel özellikleri sağlamak amacıyla değişen PET poliester poliol miktarı doğrultusunda katalist miktarı da değişmektedir. Bu sebeple Tablo 4.16'da 32 kodlu esnek poliüretan köpük 125 milimetre yüksekliğe 110 saniyede ulaşırken, 32-20 kodlu köpük 170 milimetre yüksekliğe 150 saniyede, 32-30 kodlu köpük ise 139 milimetre yüksekliğe 170 saniyede ulaşmaktadır. Şekil 4.14'te 32-30 kodlu esnek poliüretan köpük üst ve yan yüzey görünümleri verilmektedir.



Şekil 4.14 32-30 kodlu esnek poliüretan köpük üst ve yan yüzey görünümleri.

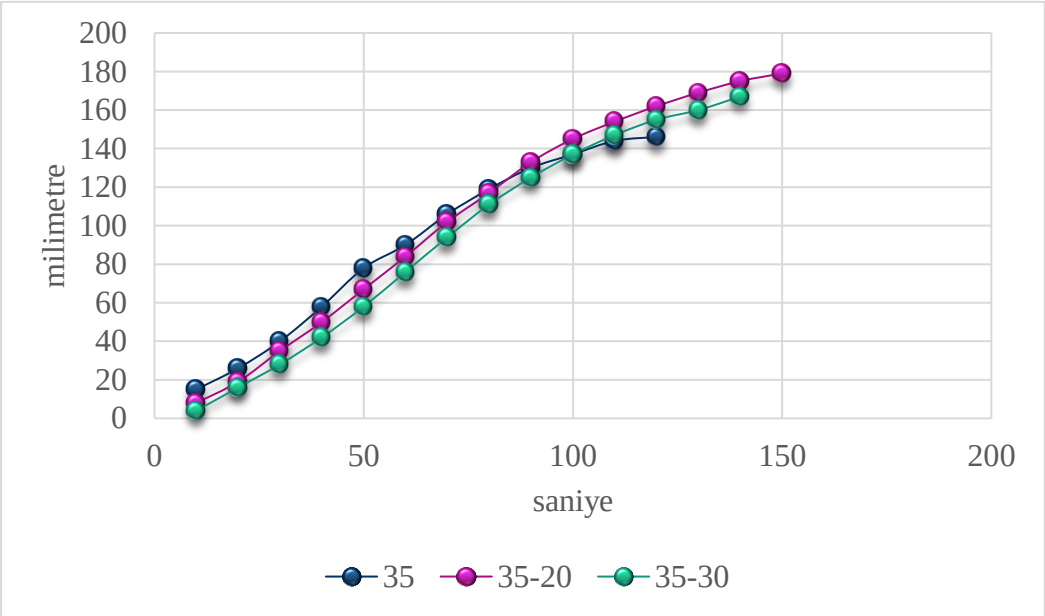
Şekil 4.15'te 32, 32-20 ve 32-30 kodlu esnek poliüretan köpük iç kesitleri görülmektedir.



Şekil 4.15 32, 32-20, 32-30 kodlu esnek poliüretan köpük iç kesitleri.

35, 35-20 ve 35-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin yükselme profilleri Tablo 4.17'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.17 35, 35-20 ve 35-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin zamana karşılık yükselme profilleri.

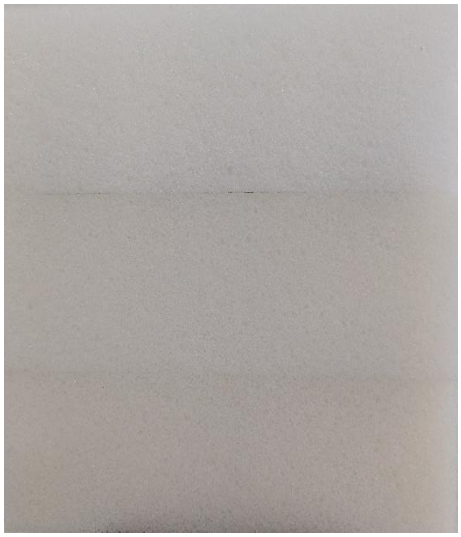


Değişen PET poliester poliol ve katalist miktarlarının uyum göstermesi sebebiyle Tablo 4.17'de standart 35 kodlu esnek poliüretan köpük, 35-20 ve 35-30 kodlu köpükler benzer hızlarda artış göstererek 120 saniyede 155 milimetre yükselmişlerdir. Ancak 35-20 kodlu köpük 30 saniye daha yükselerek 179 milimetreye, 35-30 kodlu köpük ise 20 saniye daha yükselerek 167 milimetreye ulaşmıştır. Şekil 4.16'da 35-30 kodlu esnek poliüretan köpük üst ve yan yüzey görünümleri verilmektedir.



Şekil 4.16 35-30 kodlu esnek poliüretan köpük üst ve yan yüzey görünümleri.

Şekil 4.17'de 35, 35-20 ve 35-30 kodlu esnek poliüretan köpük iç kesitleri görülmektedir.



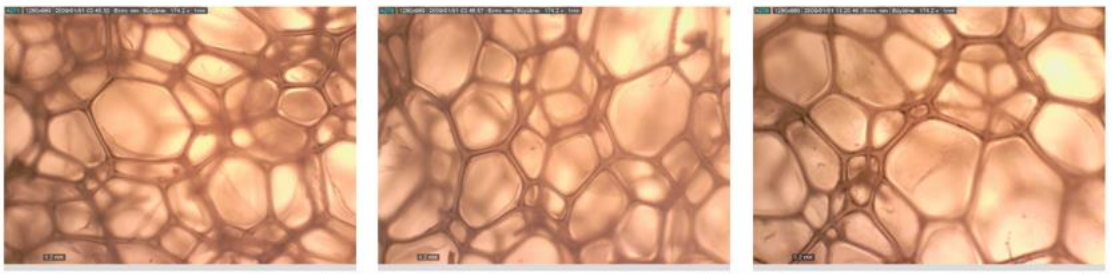
Şekil 4.17 35, 35-20, 35-30 kodlu esnek poliüretan köpük iç kesitleri.

Şekil 4.18’de 50 ve 50-30 kodlu esnek poliüretan köpük iç kesitleri görülmektedir.



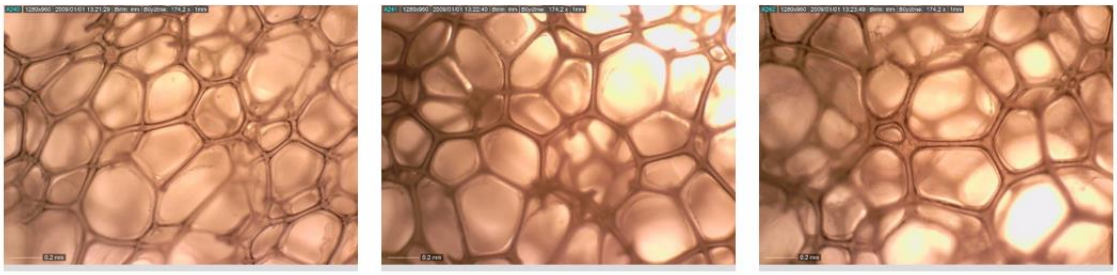
Şekil 4.18 50 ve 50-30 kodlu esnek poliüretan köpük iç kesitleri.

15, 15-20 ve 15-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin gözenek yapıları Şekil 4.19’da gösterilmektedir.



Şekil 4.19 Esnek poliüretan köpüklerin gözenek yapıları: 15 (a), 15-20 (b), 15-30 (c).

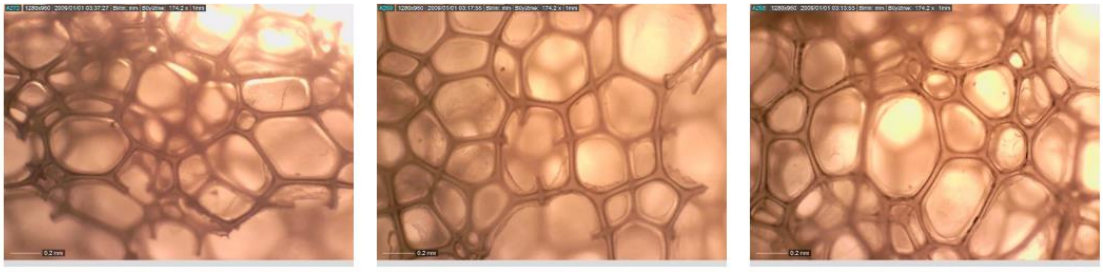
23, 23-20 ve 23-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin gözenek yapıları Şekil 4.20’de gösterilmektedir.



(a) (b) (c)

Şekil 4.20 Esnek poliüretan köpüklerin gözenek yapıları: 23 (a), 23-20 (b), 23-30 (c).

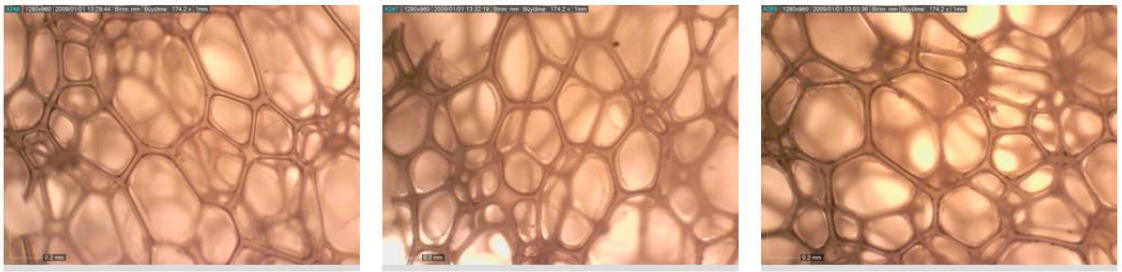
28, 28-20 ve 28-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin gözenek yapıları Şekil 4.21'de gösterilmektedir.



(a) (b) (c)

Şekil 4.21 Esnek poliüretan köpüklerin gözenek yapıları: 28 (a), 28-20 (b), 28-30 (c).

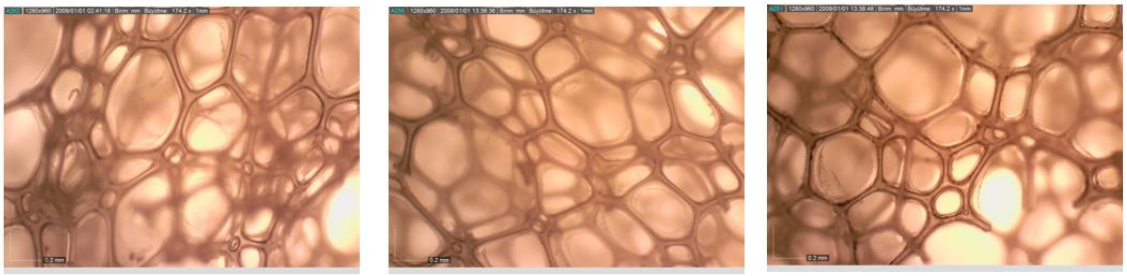
30, 30-20 ve 30-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin gözenek yapıları Şekil 4.22'de gösterilmektedir.



(a) (b) (c)

Şekil 4.22 Esnek poliüretan köpüklerin gözenek yapıları: 30 (a), 30-20 (b), 30-30 (c).

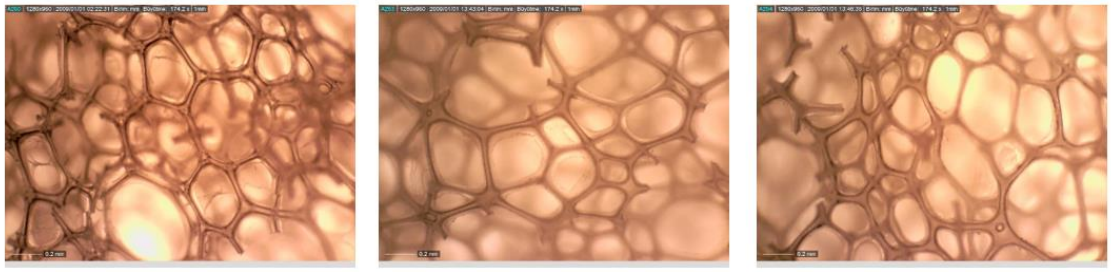
32, 32-20 ve 32-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin gözenek yapıları Şekil 4.23'te gösterilmektedir.



(a) (b) (c)

Şekil 4.23 Esnek poliüretan köpüklerin gözenek yapıları: 32 (a), 32-20 (b), 32-30 (c).

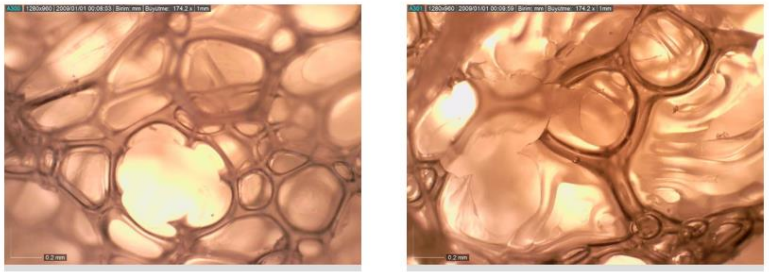
35, 35-20 ve 35-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin gözenek yapıları Şekil 4.24'te gösterilmektedir.



(a) (b) (c)

Şekil 4.24 Esnek poliüretan köpüklerin gözenek yapıları: 35 (a), 35-20 (b), 35-30 (c).

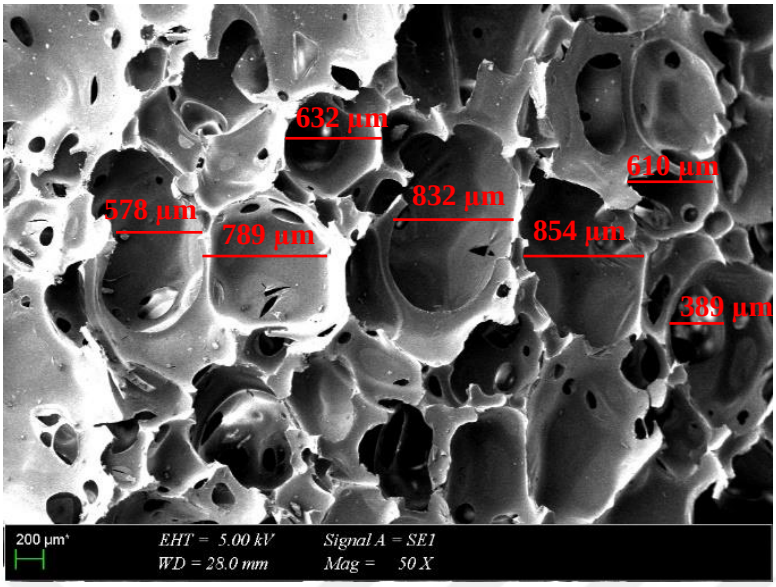
50 ve 50-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin gözenek yapıları Şekil 4.25'te gösterilmektedir.



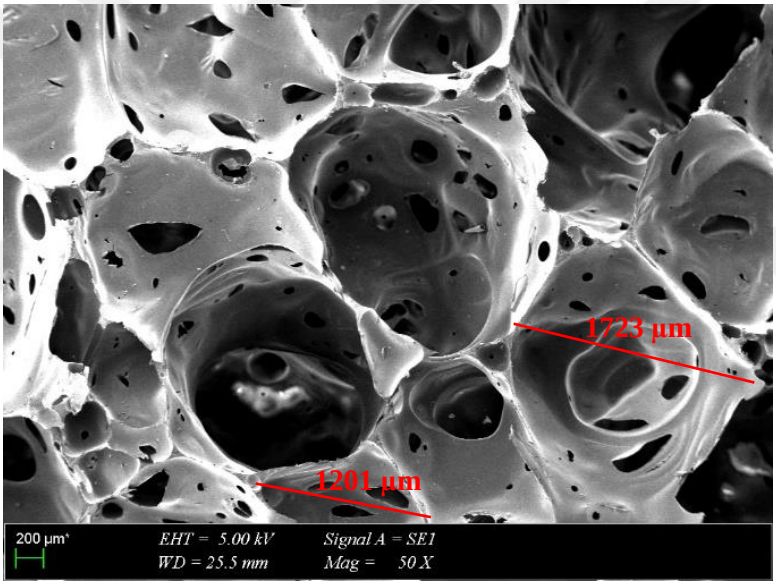
(a) (b)

Şekil 4.25 Esnek poliüretan köpüklerin gözenek yapıları: 50 (a), 50-30 (b).

Şekil 4.26'da 50 kodlu ve Şekil 4.27'de 50-30 kodlu esnek poliüretan köpük hücrelerinin SEM analizi gösterilmektedir.



Şekil 4.26 50 kodlu esnek poliüretan köpük SEM analizi.



Şekil 4.27 50-30 kodlu esnek poliüretan köpük SEM analizi.

Standart, poliol bazında kütlece %20 ve %30 PET poliester poliol içeren esnek poliüretan köpüklerin yoğunluk testi sonuçları Tablo 4.18'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.18 Esnek poliüretan köpüklerin yoğunluk analiz sonuçları.

Kod	Standart Esnek Poliüretan Köpük Yoğunlukları (kg/m3)	Kod	Kütlece %20 PET Poliester Poliol İçeren Esnek Poliüretan Köpük Yoğunlukları (kg/m3)	Kod	Kütlece %30 PET Poliester Poliol İçeren Esnek Poliüretan Köpük Yoğunlukları (kg/m3)
15	15.97	15-20	16.69	15-30	16.65
23	24.87	23-20	24.13	23-30	23.44
28	28.33	28-20	28.51	28-30	27.32
30	29.97	30-20	29.41	30-30	26.66
32	34.62	32-20	31.20	32-30	32.79
35	36.19	35-20	32.65	35-30	34.01

Tablo 4.18'e göre 15-20, 23-20, 28-20 ve 30-20 kodlu esnek poliüretan köpükler standart köpüklerle karşılaştırıldığında yoğunluk değerlerinde maksimum ±0.72 kg/m^3 bir değişme görülmüştür. PET poliester poliol ve katalist miktarlarının birbiriyle dengede olduğu ve sentezlenen esnek poliüretan köpüklerin hacim başına düşen kütle oranlarının korunduğu görülmektedir. Tablo 4.16'ya 32-20 ve 35-20 kodlu esnek poliüretan köpükler standart köpüklerle karşılaştırıldığında yoğunluk değerlerinde 3.42 kg/m^3 ve 3.54 kg/m^3'lük bir azalma görülmüştür. Köpüklerde istenilen fiziksel özelliklerin sağlanması amacıyla değiştirilen katalist ve silikon miktarlarının ve PET poliester poliolün denge sağlayamadığı ve bunun sonucunda yoğunluk değerlerinde farklar görülmektedir. Standart, poliol bazında kütlece %20 ve %30 PET poliester poliol içeren esnek poliüretan köpüklerin sertlik testi sonuçları Tablo 4.19'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.19 Esnek poliüretan köpüklerin sertlik testi sonuçları.

Kod	Standart Esnek Poliüretan Köpük Sertlik Değerleri (N)	Kod	Kütlece %20 PET Poliester Poliol İçeren Esnek Poliüretan Köpük Sertlik Değerleri (N)	Kod	Kütlece %30 PET Poliester Poliol İçeren Esnek Poliüretan Köpük Sertlik Değerleri (N)
15	111.439	15-20	127.060	15-30	124.600
23	119.139	23-20	88.460	23-30	102.590
28	200.551	28-20	212.130	28-30	138.790
30	202.406	30-20	223.050	30-30	124.340
32	205.009	32-20	164.830	32-30	125.300
35	177.599	35-20	126.130	35-30	106.573

Tablo 4.19'a göre 15-20, 28-20 ve 30-20 kodlu esnek poliüretan köpüklerin sertlik değerlerinde 11.579-20.644 N aralığında bir artış görülmüştür. PET poliester poliol aromatik yapısı sebebiyle katalist dengesinin sağlandığı esnek poliüretan köpüklere sertlik katmaktadır. Tablo 4.18'e göre 23-20, 32-20 ve 35-20 kodlu esnek poliüretan köpüklerin sertlik değerlerinde 30.679-51.469 N aralığında bir azalma görülmüştür. PET poliester poliolün aromatik yapısına rağmen, istenilen fiziksel özelliklerin sağlanması amacıyla değiştirilen katalist miktarları sebebiyle esnek poliüretan köpüklerin sertlik değerlerinde azalma görülmektedir. Standart, poliol bazında kütlece %20 ve %30 PET poliester poliol içeren esnek poliüretan köpüklerin deformasyon testi sonuçları Tablo 4.20'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.20 Esnek poliüretan köpüklerin deformasyon testi sonuçları.

Kod	Standart Esnek Poliüretan Köpük Deformasyon Değerleri (%)	Kod	Kütlece %20 PET Poliester Poliol İçeren Esnek Poliüretan Köpük Deformasyon Değerleri (%)	Kod	Kütlece %30 PET Poliester Poliol İçeren Esnek Poliüretan Köpük Deformasyon Değerleri (%)
15	19.69	15-20	28.39	15-30	17.40
23	9.18	23-20	17.33	23-30	26.00
28	5.15	28-20	13.30	28-30	11.69
30	10.81	30-20	13.82	30-30	8.30
32	17.00	32-20	18.29	32-30	10.53
35	4.00	35-20	9.79	35-30	10.85

Tablo 4.20'de tüm esnek poliüretan köpük numunelerinin deformasyon değerlerinde %1.29-8.7 arasında bir artış görülmektedir. PET poliester poliol geri dönüşüm prosesi ile elde edilmesi sebebiyle polieter poliole kıyasla deformasyona kısmen daha az dayanıklı olduğu düşünülmektedir. Standart, poliol bazında kütlece %20 ve %30 PET poliester poliol içeren esnek poliüretan köpüklerin elastikiyet testi sonuçları Tablo 4.21'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.21 Esnek poliüretan köpüklerin elastikiyet testi sonuçları.

Kod	**Standart Esnek Poliüretan Köpük Elastikiyet Değerleri (%)**	**Kod**	**Kütlece %20 PET Poliester Poliol İçeren Esnek Poliüretan Köpük Elasikiyet Değerleri (%)**	**Kod**	**Kütlece %30 PET Poliester Poliol İçeren Esnek Poliüretan Köpük Elasikiyet Değerleri (%)**
15	32	15-20	32	15-30	26
23	41	23-20	37	23-30	27
28	38	28-20	25	28-30	32
30	30	30-20	28	30-30	44
32	43	32-20	34	32-30	44
35	46	35-20	41	35-30	47

Tablo 4.21'de tüm esnek poliüretan köpük numunelerinin elastikiyet değerlerinde %0-13 arasında bir azalma görülmektedir. PET poliester poliol düşük molekül ağırlığı ve yüksek hidroksil sayısı sebebiyle polieter poliole kıyasla esnek poliüretan köpüklerde kısmen daha az elastikiyet sağlamaktadır. Standart, poliol bazında kütlece %20 ve %30 PET poliester poliol içeren esnek poliüretan köpüklerin kopma-uzama testi sonuçları Tablo 4.22'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.22 Esnek poliüretan köpüklerin kopma-uzama testi sonuçları.

Kod	Standart Esnek Poliüretan Köpük Kopma-Uzama Değerleri (%)	Kod	Kütlece %20 PET Poliester Poliol İçeren Esnek Poliüretan Köpük Kopma-Uzama Değerleri (%)	Kod	Kütlece %30 PET Poliester Poliol İçeren Esnek Poliüretan Köpük Kopma-Uzama Değerleri (%)
15	208.81	15-20	206.73	15-30	158.01
23	278.81	23-20	246.78	23-30	185.25
28	199.96	28-20	239.24	28-30	108.06
30	285.00	30-20	257.78	30-30	120.37
32	210.71	32-20	239.54	32-30	144.46
35	286.10	35-20	133.94	35-30	108.60

Standart, poliol bazında kütlece %20 ve %30 PET poliester poliol içeren esnek poliüretan köpüklerin kopma direnci testi sonuçları Tablo 4.23'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.23 Esnek poliüretan köpüklerin kopma direnci testi sonuçları.

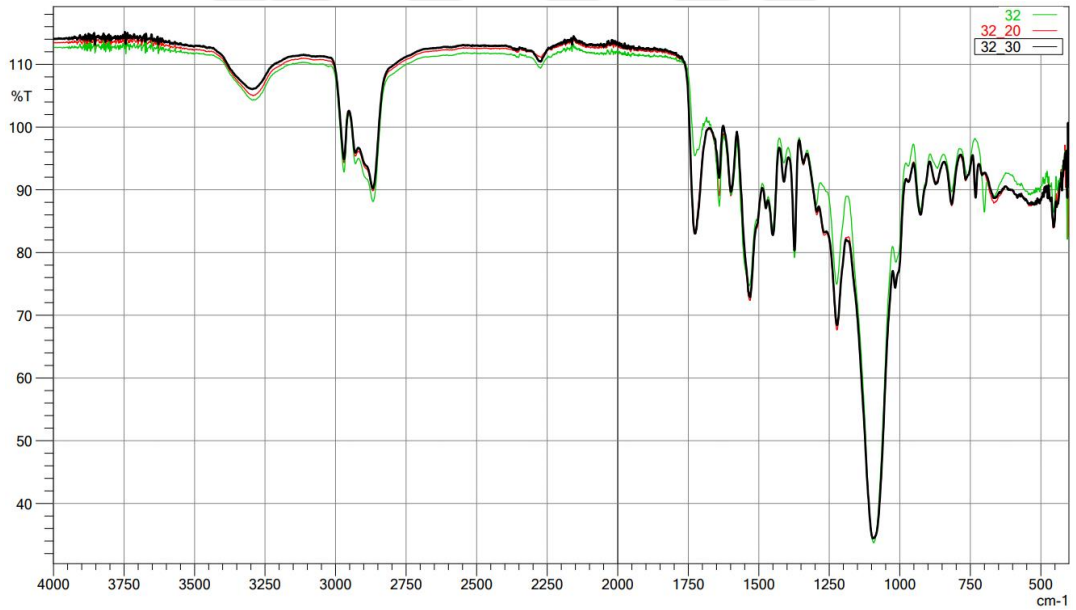
Kod	Standart Esnek Poliüretan Köpük Kopma Direnci Değerleri (N/mm^2)	Kod	Kütlece %20 PET Poliester Poliol İçeren Esnek Poliüretan Köpük Kopma Direnci Değerleri (N/mm^2)	Kod	Kütlece %30 PET Poliester Poliol İçeren Esnek Poliüretan Köpük Kopma Direnci Değerleri (N/mm^2)
15	0.070	15-20	0.096	15-30	0.070
23	0.060	23-20	0.080	23-30	0.070
28	0.074	28-20	0.130	28-30	0.060
30	0.110	30-20	0.130	30-30	0.080
32	0.080	32-20	0.090	32-30	0.070
35	0.080	35-20	0.050	35-30	0.050

Standart, poliol bazında kütlece %20 ve %30 PET poliester poliol içeren esnek poliüretan köpüklerin hava geçirgenliği testi sonuçları Tablo 4.24'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.24 Esnek poliüretan köpüklerin hava geçirgenliği testi sonuçları.

Kod	Standart Esnek Poliüretan Köpük Hava Geçirgenliği Değerleri (dm^3/dk)	Kod	Kütlece %20 PET Poliester Poliol İçeren Esnek Poliüretan Köpük Hava Geçirgenliği Değerleri (dm^3/dk)	Kod	Kütlece %30 PET Poliester Poliol İçeren Esnek Poliüretan Köpük Hava Geçirgenliği Değerleri (dm^3/dk)
15	26.51	15-20	61.50	15-30	9.90
23	44.38	23-20	83.85	23-30	42.03
28	64.56	28-20	28.73	28-30	69.39
30	28.92	30-20	32.26	30-30	89.26
32	53.35	32-20	69.31	32-30	85.91
35	24.34	35-20	60.80	35-30	67.12

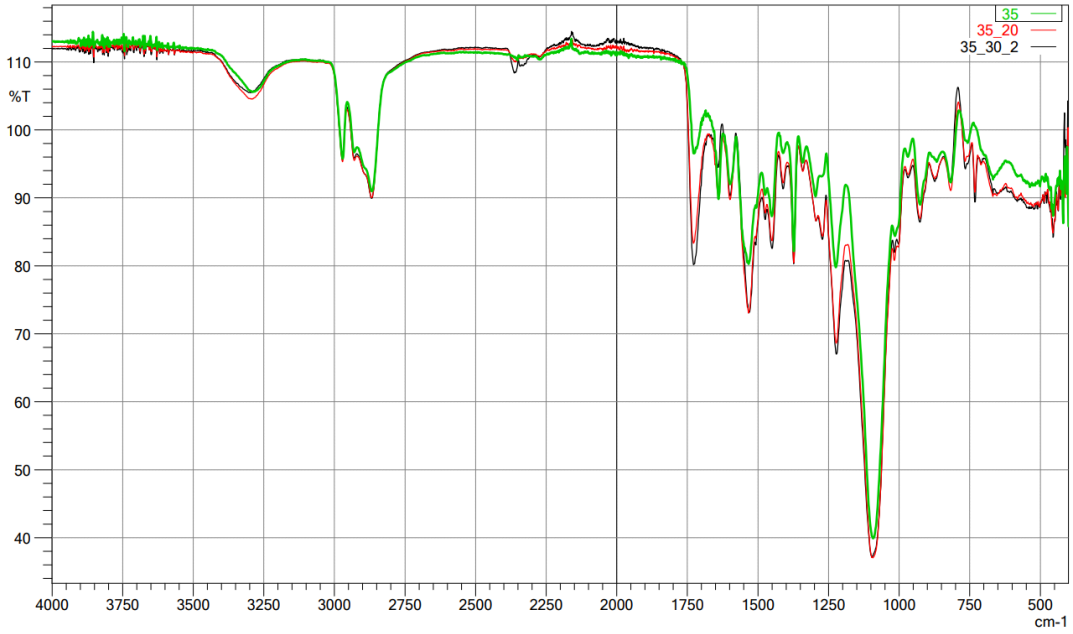
32, 32-20 ve 32-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin FTIR analizleri Şekil 4.28'de gösterilmektedir.



Şekil 4.28 32, 32-20 ve 32-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin FTIR analizleri.

Şekil 4.28'de 3292.79 cm^{-1} dalga boyunda PET poliester poliol ve polieter poliollerden kaynaklı -OH piki [36], 3292.79 cm^{-1} dalga boyunda üretan bağlarından kaynaklı -NH piki [37], 2969.83-2867.91 cm^{-1} dalga boyları arasında poliol zincirlerinin yapısında bulunan tekrarlayan $-CH^2$ yapılarından kaynaklı -CH pikleri [38], 2273.66 cm^{-1}'de izosiyanat kaynaklı N=C=O piki [37], 1725.34 cm^{-1}'de PET poliester poliolden kaynaklı C=O piki [36], 1640.65 cm^{-1}'de ürea ve üretan bağlarından kaynaklı C=O piki

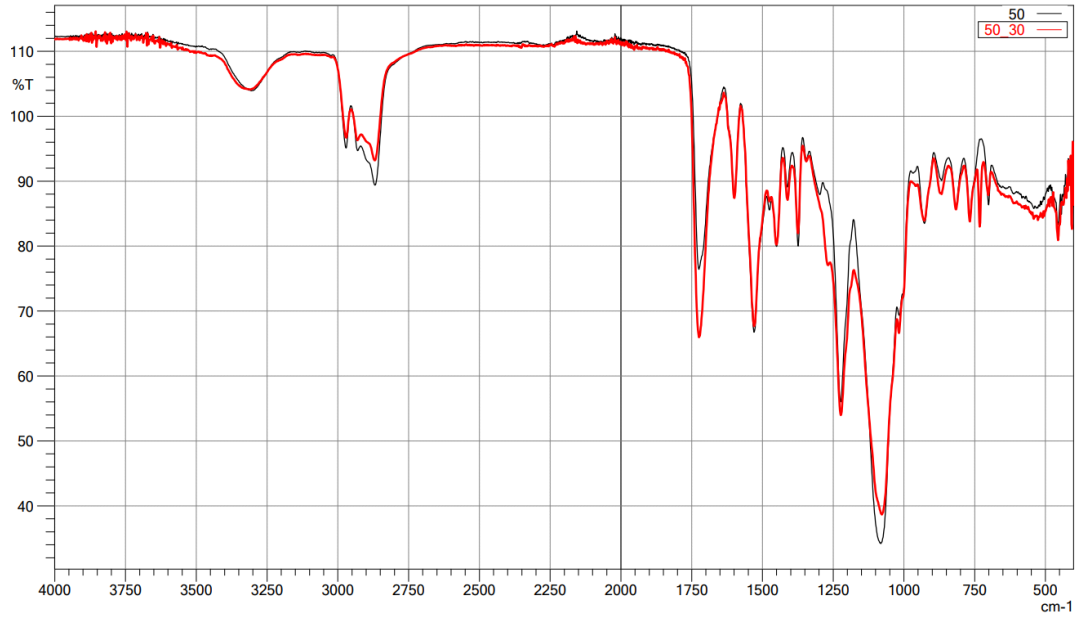
[22], 1599.03 cm^{-1}'de üre bağlarından kaynaklı -NH piki [22], 1530.13 cm^{-1}'de üre ve üretan bağlarından kaynaklı -CN piki [22], 1093 cm^{-1}'de polieter poliolden kaynaklı C-O-C piki [36], 730.61 cm^{-1}'de PET poliester poliolde bulunan aromatik benzen halkasından kaynaklı -CH piki [33] görülmüştür. 32, 32-20 ve 32-30 kodlu esnek poliüretan köpükler karşılaştırıldığında, köpük içeriğindeki PET poliester poliol miktarı arttıkça 1725.34 cm^{-1}'de görülen ester pikinin arttığı görülmüştür. 35, 35-20 ve 35-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin FTIR analizleri Şekil 4.29'da gösterilmektedir.



Şekil 4.29 35, 35-20 ve 35-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin FTIR analizleri.

Şekil 4.29'da 3297.09 cm^{-1} dalga boyunda PET poliester poliol ve polieter poliollerden kaynaklı -OH piki [36], 3297.09 cm^{-1} dalga boyunda üretan bağlarından kaynaklı -NH piki [37], 2971.26-2867.91 cm^{-1} dalga boyları arasında poliol zincirlerinin yapısında bulunan tekrarlayan $-CH_2$ yapılarından kaynaklı -CH pikleri [38], 2362.65 cm^{-1}'de izosiyanat kaynaklı N=C=O piki [37], 1728.21 cm^{-1}'de PET poliester poliolden kaynaklı C=O piki [36], 1640.65 cm^{-1}'de üre ve üretan bağlarından kaynaklı C=O piki [22], 1599.03 cm^{-1}'de üre bağlarından kaynaklı -NH piki [22], 1530.13 cm^{-1}'de üre ve üretan bağlarından kaynaklı -CN piki [22], 1098 cm^{-1}'de polieter poliolden kaynaklı C-O-C piki [38], 732.05 cm^{-1}'de PET poliester poliolde bulunan aromatik benzen halkasından kaynaklı -CH piki [33] görülmüştür. 35, 35-20 ve 35-30 kodlu esnek poliüretan köpükler karşılaştırıldığında, köpük içeriğindeki PET poliester poliol miktarı

arttıkça 1728.21 cm^{-1}'de görülen ester pikinin arttığı görülmüştür. 50 ve 50-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin FTIR analizleri Şekil 4.30'da gösterilmektedir.



Şekil 4.30 50 ve 50-30 kodlu esnek poliüretan köpüklerin FTIR analizleri.

Şekil 4.30'da 3330.11 cm^{-1} dalga boyunda PET poliester poliol ve polieter poliollerden kaynaklı -OH piki [36], 3330.11 cm^{-1} dalga boyunda üretan bağlarından kaynaklı -NH piki [37], 2969.83-2869.35 cm^{-1} dalga boyları arasında poliol zincirlerinin yapısında bulunan tekrarlayan $-CH_2$ yapılarından kaynaklı -CH pikleri [38], 1723.91 cm^{-1}'de PET poliester poliolden kaynaklı C=O piki [36], 1599.03 cm^{-1}'de ürea bağlarından kaynaklı -NH piki [22], 1530.13 cm^{-1}'de ürea ve üretan bağlarından kaynaklı -CN piki [22], 1067.98 cm^{-1}'de polieter poliolden kaynaklı C-O-C piki [38], 732.05 cm^{-1}'de PET poliester poliolde bulunan aromatik benzen halkasından kaynaklı -CH piki [33] görülmüştür. 50 ve 50-30 kodlu esnek poliüretan köpükler karşılaştırıldığında, köpük içeriğindeki PET poliester poliol miktarı arttıkça 1723.91 cm^{-1}'de görülen ester pikinin arttığı görülmüştür.

5. SONUÇ

PET poliester poliollerin vakum sonrası asit sayıları 1.66-3.41 mg KOH/g arasında, hidroksil sayıları 142.00-183.00 mg KOH/g arasında, su içerikleri %0.04-%0.09 arasında, viskoziteleri 2513-16000 cP arasında, fonksiyonaliteleri 2.07-2.10 hidroksil grup sayısı/mol arasında, molekül ağırlıkları 637.75-827.11 g/mol arasında değişmektedir. PET poliester poliol piyasadaki muadil ürünlerle karşılaştırıldığında asit sayısı, hidroksil sayısı, su içeriği, viskozite, fonksiyonalite ve molekül ağırlığı gibi karakteristik özelliklerin birbirine çok yakın ya da benzer olduğu görülmüştür. Bu sebeple PET poliester poliol, hem esnek poliüretan köpük sentezinde kullanım için gerekli şartları sağlamış hem de poliester poliolde olması gereken karakteristik özellikleri sağlamıştır. Ancak istenilen özelliklere göre PET poliester poliole uygulanan vakumun süresi uzatılarak ya da kısaltılarak asit sayısı, hidroksil sayısı, su içeriği, viskozite, fonksiyonalite ve molekül ağırlığı gibi değerler azaltılabilmekte ya da arttırılabilmektedir. Denklem 2.3'te açıklandığı üzere glikoliz reaksiyonu sırasında DEG ve gliserol mol oranlarından birinin arttırılması veya azaltılmasıyla istenilen fonskiyonalitede PET poliester polioller elde edilebilmektedir. PET poliester poliol sentezinde sırasıyla glikoliz ve esterifikasyon reaksiyonları uygulanmış, her iki reaksiyon için de kalay katalizörü kullanılmıştır. Reaksiyonların başarıyla tamamlanması sebebiyle katalizör seçiminin uygun olduğu düşünülmektedir. Vakum öncesinde altın renginden kehribar rengine değişen tonlarda PET poliester polioller elde edilmekte ve bu renk farklılıklarının deney süreleri, azot miktarı, azot verilme süreleri ve PET parçacıklarının değişen şeffaf-mavi oranlarından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Ortamdan uzaklaştırılan DEG sebebiyle vakum sonrasında ise koyu kahverengi renkte PET poliester poliol edilmektedir. Vakum öncesi ve sonrasında PET poliester poliollerden numune alınmış ve sentez üstünden 9 ay geçmesine rağmen herhangi bir faz ayrımı ya da çökme görülmemiş olup stabil ürün eldesi sağlanmıştır. Standart ve PET poliester poliol içeren esnek poliüretan köpüklerde renk farkı görülmektedir. Esnek poliüretan köpüklerin iç kesit analizlerinde görüldüğü üzere köpük içeriğindeki PET poliester poliol miktarı arttıkça, esnek köpüğün rengi beyazdan bej rengine değişmektedir. PET poliester poliol içeren esnek poliüretan köpüklerin iç kesit, yan ve üst yüzey görünümleri incelendiğinde çökme, yarık, büzüşme ve ufalanma gibi olumsuz fiziksel özelliklere rastlanmamıştır. Standart ve PET poliester poliol içeren

esnek poliüretan köpüklerin optik mikroskop analizleri karşılaştırıldığında hücre yapılarında belirgin bir farklılık ve bozulma görülmemiştir. Şekil 4.17'de görüldüğü üzere 50 ve 50-30 kodlu esnek poliüretan köpükler karşılaştırıldığında gözenek boyutlarının büyüdüğü gözlenmiştir. PET poliester poliolün 50 kodlu standart köpükte kullanılan polieter poliol ve silikon ile farklı bir etkileşime girmesinden kaynaklı gözenek boyutlarının büyüdüğü düşünülmektedir. Şekil 4.27'de görülen 50-30 kodlu köpüğe ait SEM analizi bunu doğrulamaktadır. NMR spektrumu ve FTIR spektrumları birbiri ile uyum içerisinde olup, PET poliester poliol bağ yapılarının ve sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini doğrulamaktadır. Standart ve PET poliester poliol içeren esnek poliüretan köpük FTIR analizleri karşılaştırıldığında PET poliester poliol miktarı arttıkça ester pikinin büyüdüğü görülmüştür. Bu tez çalışmasında poliol bazında kütlece %20 ve %30 PET poliester poliol ile esnek poliüretan köpük sentezi gerçekleştirilmiştir. Ancak gerekli koşullar sağlandığında bu oranın arttırılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Ionescu, M. (2016) Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, 2nd Edition., Smithers Rapra Technology, Shawbury, United Kingdom.

[2] Gama, N., Ferreira, A. and Barros-Timmons, A. (2018) Polyurethane Foams: Past, Present, and Future. Materials, 11(10), p.1841.

[3] Dutta, A.S. (2018) Polyurethane Foam Chemistry, In S. Thomas, Ed.; Recycling of Polyurethane Foams. Elsevier, pp.17–27.

[4] Herrington, R., Hock, K., Autenrieth, R. and Al, E. (1997) Flexible polyurethane foams. Midland, Dow Chemical.

[5] Hilyard, N.C. and Cunningham, A. (1994) Low Density Cellular Plastics, Chapman & Hall.

[6] Defonseka, C. (2013) Practical guide to flexible polyurethane foams, Smithers Rapra Technology, Shrewsbury, Shropshire, United Kingdom.

[7] Mardanov, A. (2020) Waste PET Recycling and Production of Polyols, State Oil Company of Azerbaijan Republic Baku Higher Oil School.

[8] Welle, Dr.F. (2018) The Facts about PET. PETCORE EUROPE Conference 2018, 07-08 February, Belgium.

[9] Nisticò, R. (2020) Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. Polymer Testing, 90, p.106707.

[10] Cornell, D.D. (2003) Recycling Polyesters by Chemical Depolymerization. In J. Scheirs, Ed., Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters. John Wiley & Sons, Ltd, pp.565–590.

[11] Hamade, R., Hadchiti, R. and Ammouri, A. (2020) Making the Environmental Case for Reusable PET Bottles. 17th Global Conference on Sustainable Manufacturing, 9- 11 October, Shangai, China.

[12] Xin, J., Zhang, Q., Huang, J., Huang, R., Jaffery, Q.Z., Yan, D., Zhou, Q., Xu, J. and Lu, X. (2021) Progress in the catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate. Journal of Environmental Management, 296, p.113267.

[13] Choudhary, K., Sangwan, K.S. and Goyal, D. (2019) Environment and economic impacts assessment of PET waste recycling with conventional and renewable sources of energy. Procedia CIRP. 26th CIRP Life Cycle Engineering (LCE) Conference. 7- 9 May, USA.

[14] Sinha, V., Patel, M.R. and Patel, J.V. (2008) Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review. Journal of Polymers and the Environment, 18(1), pp.8–25.

[15] Ghosal, K. and Nayak, C. (2022) Recent Advances in Chemical Recycling of Polyethylene Terephthalate Waste into Value Added Products for Sustainable Coating Solutions- Hope Vs Hype. Materials Advances, 3, pp.1974-1992.

[16] Suhaimi, N.A.S., Muhamad, F., Abd Razak, N.A. and Zeimaran, E. (2022) Recycling of polyethylene terephthalate wastes: A review of technologies, routes, and applications. Polymer Engineering & Science, 62, pp.2355-2375.

[17] Jankauskaite V., Macijauskas G. And Lygaitis R. (2008) Polyethylene Terephthalate Waste Recycling and Application Possibilities: a Review. Materials Science, pp.119-127.

[18] Vaidya, U.R. and Nadkarni, V.M. (1988). Polyester polyols for polyurethanes from pet waste: Kinetics of polycondensation. Journal of Applied Polymer Science, 35(3), pp.775–785.

[19] Dieu Minh Ngo, Lee, K.-H., Ho, L., Lee, J. and Hyun Suk Jung (2022) Direct conversion of waste polyesters to low molecular weight polyols for polyurethane production. Polymer Degradation and Stability, 205, pp.110147–110147.

[20] Mohamed, M.A., Jaafar, J., Ismail, A.F., Othman, M.H.D. and Rahman, M.A. (2017) Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, Membrane Characterization, Elsevier, pp.3–39.

[21] Mohammed, A. and Abdullah, A. (2018) Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review. Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics-HERVEX, Baile Govora, Romania, 7-9 November 2018, pp.1-9.

[22] Oliviero, M., Verdolotti, L., Stanzione, M., Lavorgna, M., Iannace, S., Tarello, M. and Sorrentino, A. (2017) Bio-based flexible polyurethane foams derived from succinic

polyol: Mechanical and acoustic performances. Journal of Applied Polymer Science, 134(45), p.45113.

[23] Boyadzhiev, M., Langenstraßen, R., Evtimova, R., Nenkova, S. and Behrendt, G. (2007) Development of Branched Aromatic Polyester Polyols from PET. Wissenschaftliche Beiträge / Technische Hochschule Wildau, pp.11-16.

[24] Rossi, P., Kosior, E., Iovenitti, P., Massod, S. and Sbarski, I. (2003) Flexible Polyurethane Foams from Recycled PET. Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology, 19(1), pp.51–60.

[25] Vitkauskienė, I. and Makuška, R. (2008) Glycolysis of industrial poly(ethylene terephthalate) waste directed to bis(hydroxyethylene) terephthalate and aromatic polyester polyols. chemija, 19(2), pp.29–34.

[26] Luo, X. and Li, Y. (2014) Synthesis and Characterization of Polyols and Polyurethane Foams from PET Waste and Crude Glycerol. Journal of Polymers and the Environment, 22(3), pp.318–328.

[27] Chaudhary, S., Surekha, P., Kumar, D., Rajagopal, C. and Roy, P.K. (2013) Microwave assisted glycolysis of poly(ethylene terepthalate) for preparation of polyester polyols. Journal of Applied Polymer Science, 129(5), pp.2779–2788.

[28] Karaman, O. (2008) Polietilen Tereftalat (PET)'tan Poliester Poliol Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep, Türkiye.

[29] Turan, A. (2003) Polietilen Terefitalat Atıklarının Geri Kazanılarak Rigid Poliüretan Uygulanmasında Kullanılabilecek Poliol Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Adana, Türkiye.

[30] Ivdre, A. (2020) Development Of Innovatıve Polyol Systems From Recycled Polyethylene Terephthalate And Renewable Raw Materıals For Rıgıd Polyurethane Foams. PhD Thesis, Rıga Technıcal Unıversıty, Riga, Latvia.

[31] Vıtkauskıenė, I. (2011) Chemıcal Recyclıng Of Industrıal Poly(Ethylene Terephthalate) Waste: Synthesıs Of Aromatıc Polyester Polyols, Theır Properties And Use. PhD Thesis, Vılnıus Unıversıty, Vilnius, Lithuania.

[32] Shafiq, M., Butt, M.T.Z. and Khan, S.M. (2022) Synthesis of diethylene glycol-based aliphatic polyester polyol and effect of glycerin crosslinker on its properties. Journal of Polymer Research, 29(9).

[33] Alighiri, D., Yasin, M.N., Rohmawati, B. and Drastisianti, A. (2019) Processing of recycled waste PET (polyethylene terephthalate) plastics bottle into for the lightweight and reinforcement bricks. Journal of Physics: Conference Series, 1321, p.022023.

[34] Shamsi, R. and Mir Mohamad Sadeghi, G. (2016) Novel polyester diol obtained from PET waste and its application in the synthesis of polyurethane and carbon nanotube-based composites: swelling behavior and characteristic properties. RSC Advances, 6(44), pp.38399–38415.

[35] Chemistry Stack Exchange, H-NMR Equivalent Protons and Coupling of Glycerol, https://chemistry.stackexchange.com/questions/97786/h-nmr-equivalent-protons-and-coupling-of-glycerol, 6 Haziran 2024.

[36] Kodippili, G. C. (2003) Structural characterization of polyurethane foam and implications of aging. Master's Thesis, University of Nevada, Reno, Nevada.

[37] Zhang, C., Li, J., Hu, Z., Zhu, F. and Huang, Y. (2012) Correlation between the acoustic and porous cell morphology of polyurethane foam: Effect of interconnected porosity. Materials & Design, 41, pp.319–325.

[38] Orts, J.M., Parrado, J., Pascual, J.A., Orts, A., Cuartero, J., Tejada, M. and Ros, M. (2022) Polyurethane Foam Residue Biodegradation through the Tenebrio molitor Digestive Tract: Microbial Communities and Enzymatic Activity. Polymers, 15(1), p.204.