

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

RİJİT POLİÜRETAN KÖPÜK ÜRETİMİ İÇİN
BİYOBAZLI POLİOL SENTEZİ

SEDA PUR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2022

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

RİJİT POLİÜRETAN KÖPÜK ÜRETİMİ
İÇİN BİYOBAZLI POLİOL SENTEZİ

SEDA PUR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ ÇİĞDEM TAŞDELEN-YÜCEDAĞ

GEBZE
2022

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**BIOBASED POLYOL SYNTHESIS FOR
PRODUCTION OF RIGID
POLYURETHANE FOAM**

SEDA PUR
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE**
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSIST. PROF. DR. ÇİĞDEM TAŞDELEN-YÜCEDAĞ

GEBZE
2022

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 30/06/2022 tarih ve 2023/23 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 20/07/2022 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Seda PUR'un tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem TAŞDELEN-YÜCEDAĞ

ÜYE

: Doç. Dr. Gülşen ALBAYRAK-ARI

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Osman EKSİK

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Poliüretan (PU) yapı, otomotiv, elektronik, beyaz eşya, tekstil ve boya gibi pek çok alanda kullanılabilen esnek, dayanıklı, çok amaçlı ve ticari öneme sahip bir polimerdir. PU'ların çok yönlülüğü sentezlerinde kullanılan bileşenler olan poliöl ve izosiyanatların farklılığından kaynaklanmaktadır. İnşaat sektöründe yalıtım amacıyla kullanılan rijit poliüretan köpük (RPUK) sistemleri PU pazarındaki en büyük paya sahiptir.

Petrol kaynaklarının hızla tükeniyor olması ve çevre üzerindeki olumsuz etkilerinin artması polimerlerin sentezinde yenilenebilir, düşük maliyetli ve kolay erişilebilen bitkisel kökenli hammaddelere yönelimi artırmıştır.

Bu çalışmada; bitkisel kaynaklardan biyobazlı bir poliöl geliştirilmesi ve elde edilen poliölün yangın direnci yüksek RPUK üretiminde kullanımı amaçlanmıştır. Bunun için, epoksilenmiş soya yağının (ESY) dietilen glikol (DEG) ile katalizör varlığında epoksi halka açılması reaksiyonuyla biyobazlı polioller sentezlenmiştir. Sentezlenen biyobazlı poliollerin polimerik difenilmetilen diizosiyanat (PMDI) ile kondenzasyon reaksiyonları sonucu RPUK'lar elde edilmiştir. Ayrıca sentezlenen biyobazlı poliollere inorganik bentonit ilave edilerek RPUK'ların performans özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır. Sentezlenen biyobazlı poliollerin hidroksil (OH) sayıları tespit edilmiş ve yapıları FTIR ile karakterize edilmiştir. Elde edilen RPUK'ların, endüstriyel standartlara uygunluğunun tespit edilmesi amacıyla yoğunluk, yanma ve basınç dayanımı değerleri petrol bazlı RPUK'lar ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca hücre morfolojilerinin incelenebilmesi ve ısıl kararlılıklarının analiz edilebilmesi amacıyla SEM ve TGA analizleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Rijit Poliüretan Köpük, Epokside Soya Yağı, Epoksi Halka Açılma Reaksiyonu, Poliöl Sentezi.

SUMMARY

Polyurethane (PU) is a flexible, durable, multi-purpose, and commercially important polymer that can be used in many areas such as construction, automotive, electronics, appliances, textiles, and paint. The versatility of PUs is due to the difference in polyols and isocyanates, which are the components used in their synthesis. Rigid polyurethane foam (RPUK) systems used for insulation in the construction industry have the largest share in the PU market.

The rapid depletion of petroleum resources and the increase in their negative effects on the environment have increased the orientation to sustainable, low-cost, and easy to access plant-based raw materials in the synthesis of polymers.

In this study; It is aimed to develop a biobased polyol from vegetable sources and to use the obtained polyol in the production of RPUK with high fire resistance. For this, biobased polyols were synthesized by an epoxy ring-opening reaction of epoxidized soybean oil (ESY) with diethylene glycol (DEG) in the presence of a catalyst. RPUKs were obtained as a result of condensation reactions of synthesized biobased polyols with polymeric diphenyl methylene diisocyanate (PMDI). In addition, the performance properties of RPUKs were tried to be improved by adding inorganic bentonite to the synthesized biobased polyols. The hydroxyl (OH) numbers of the synthesized biobased polyols were determined and their structures were characterized by FTIR. Density, fire and pressure resistance values of the obtained RPUKs were compared with petroleum-based RPUKs in order to determine their compliance with industrial standards. In addition, SEM and TGA analyzes were performed in order to examine cell morphologies and analyze their thermal stability.

Key Words: Rigid Polyurethane Foam, Epoxy Soybean Oil, Epoxy Ring-Opening Reaction, Polyol Synthesis.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam boyunca çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında değerli bilgi, öneri ve desteklerini esirgemeyen danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem TAŞDELEN-YÜCEDAĞ'a,

Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerini aktararak desteklerini esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Züleyha SARAÇ'a

Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirdiğim ve öz kaynaklarını kullandığım Assan Panel Sanayi ve Ticaret A.Ş.'ye,

Son olarak da tüm hayatım boyunca yanımda olan ve her türlü fedakarlıkta bulunan değerli aileme en derin duygularla teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BÖLÜM	3
2.1. Poliüretanın Genel Özellikleri	3
2.1.2. Poliüretan Uygulama Alanları	4
2.1.2.1. Köpük Formunda Uygulama Alanları	4
2.1.2.2. Elastomer Formunda Uygulama Alanları	5
2.1.2.3. Kaplama Formunda Uygulama Alanları	5
2.1.2.4. Yapıştırıcı Formunda Uygulama Alanları	6
2.2 Rijit Poliüretan Köpüklerin Özellikleri	6
2.2.1. Rijit Poliüretan Köpük Reaksiyonu	7
2.2.2 Yanma Davranışı	8
2.3. Poliüretan Bileşenleri	10
2.3.1. Poliol	10
2.3.1.1. Bitkisel Yağlardan Poliol Sentezi	13
2.3.2. İzosiyanat	16
2.3.3. Diğer Bileşenler	17
2.4. İnorganik Katkı Maddeleri	19
3. MALZEMELER ve YÖNTEM	21
3.1. Kullanılan Kimyasallar	21
3.2. Kullanılan Ekipmanlar ve Cihazlar	22
3.3. Deneysel Çalışmalar ve Optimizasyon	23
3.3.1. Biyobazlı Poliol Sentezi	23

3.3.2. RPUK'ların Hazırlanması	26
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	28
4.1. ESYF'lerin Yapı Analizi	28
4.2. Optimum PMDI Miktarının Tespiti	30
4.3. Biyobazlı RPUK'ların Alev Boyu Testi	31
4.4. Biyobazlı RPUK'ların Yoğunluk ve Basınç Dayanımı	32
4.5. İnorganik Katkı Malzemesinin Yanmazlık Üzerindeki Etkisi	34
4.6. Biyobazlı RPUK'ların Morfolojilerinin İncelenmesi	36
4.7. Biyobazlı RPUK'ların Termogravimetrik Analizleri	37
5. SONUÇLAR	40
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	45

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
E	: Eşdeğer ağırlık
f	: Fonksiyonalite
M _n	: Poliöl molekül ağırlığı
M _w	: KOH Molekül ağırlığı
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
BDO	: 1,4-bütandiol
CFC	: Kloroflorokarbon
CO ₂	: Karbon dioksit
DEG	: Dietilen Glikol
ESY	: Epoksilenmiş soya yağı
EYP	: Epoksilenmiş soya yağı bazlı poliöl
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GWP	: Küresel Isınma Potansiyeli
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
H ₃ PO ₄	: Fosforik asit
HBr	: Hidrobromik asit
HCFC	: Hidrokloroflorokarbon
HCl	: Hidroklorik asit
HFC	: Hidroklorokarbon
HQEE	: Hidrokinon bis(2-hidroksietil)eter
KOH	: Potasyum hidroksit
MDI	: Difenilmetan diizosiyanat
NaHCO ₃	: Sodyum karbonat
NCO	: İzosiyanat
NHCOO	: Üretan
ODP	: Ozon tabakası inceltme potansiyeli
OH	: Hidroksil
PMDI	: Polimerik difenilmetilen diizosiyanat
PTMEG	: Politetrametilen eter glikol

PU	: Poliüretan
RPUK	: Rijit Poliüretan Köpük
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TBAOH	: Tetrabutylamonyumhidroksit
TDI	: Toluen diizosiyanat
TGA	: Termogravimetrik analiz
THF	: Tetrahidrofuran
TPU	: Termoplastik polüretan
TSI	: p-Toluensülfonil izosiyanat

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Poliüretan reaksiyonu.	3
2.2: Uygulama alanına göre 2018 yılı küresel PU pazarının dağılımı.	4
2.3: RPUK reaksiyonu.	8
2.4: PU eldesinde kullanılan poliol çeşitleri.	11
2.5: Adipik asit ve 1,4-bütandiol (a) ve ftalik anhidrit ve dietilen glikolden (b) poliester poliol üretimi.	12
2.6: Bitkisel yağlardaki yağ asitlerinin kimyasal yapısı.	14
2.7: Bitkisel yağın epoksidasyonu (R1 ve R2, bitkisel yağın yağ asidi yan zincirleri, R1', R2' bitkisel yağın modifiye edilmiş yağ asidi yan zincirleri).	15
2.8: Epoksilenmiş bitkisel yağın oksiran halka açılma reaksiyonu (R1 ve R2, bitkisel yağın yağ asidi yan zincirleri, R1', R2', R1" ve R2" bitkisel yağın modifiye edilmiş yağ asidi yan zincirleri).	15
2.9: Yaygın olarak kullanılan alifatik ve aromatik izosiyanatlar.	16
3.1: ESYN sentezi.	24
3.2: Biyobazlı poliol sentezi deney düzeneği.	25
3.3: RPUK'ların hazırlanmasının şematik gösterimi.	26
4.1: Epoksilenmiş soya yağı ve biyobazlı poliolün FTIR spektrumları.	30
4.2: PMDI oranı farklı RPUK'ların tek kaynaklı alev testi sonuçları.	30
4.3: Biyobazlı poliol oranı farklı köpüklerin tek kaynaklı alev testi sonuçları.	32
4.4: Biyobazlı poliol oranı değişen RPUK'ların yoğunluk ve basınç dayanımı test sonuçları.	33
4.5: Bentonit ilaveli biyobazlı RPUK'ların tek kaynaklı alev testi sonuçları.	34
4.6: Bentonit oranı değişen RPUK'ların yoğunluk ve basınç dayanımı test sonuçları.	35
4.7: Bentonit ilavesiz RPUK (P8) ve bentonit ilaveli RPUK (P12) SEM görüntüleri.	36

4.8:	Bentonit ilaveli biyobazlı RPUK'ların TG ve DTG grafikleri.	38
4.9:	Bentonit ilaveli biyobazlı RPUK'ların 700°C'deki kalan kütle miktarları.	39

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: RPUK'ların genel özellikleri.	6
2.2: Bitkisel yağ türevli poliollerin uygulama alanları.	13
3.1: Poliol karışımlarındaki kimyasalların özellikleri.	21
3.2: ESYP'lerin sentezlenme deney koşulları.	25
3.3: RPUK hammaddeleri.	26
3.4: Biyobazlı RPUK hammaddeleri.	27
3.5: RPUK'ların yoğunluk ve basınç dayanımı test sonuçları.	27
4.1: ESYP'lerin OH sayısı tayini sonuçları.	28

1. GİRİŞ

Günümüzde, petrol kaynakları hızla tükeniyorken bu kaynakların maliyetlerinin ve çevreye olumsuz etkilerinin hızla artıyor olması alternatif hammadde arayışını teşvik etmektedir. Petrol bazlı malzemelerin geri dönüşüm ve tekrar kullanım zorluklarına bağlı olarak çevresel atık oluşumu da artmaktadır [1]. Çevre dostu yenilenebilir kaynakların keşfedilmesi, küresel ısınma ve CO₂ emisyonu sorunları açısından da kritiktir. Petrol bazlı plastiklere kıyasla enerji verimliliklerinin yüksek olması, biyobozunabilen ve çevre dostu olmaları nedeniyle biyobazlı hammaddelere yönelim artmıştır [2].

Yalıtım sektöründe yaygın olarak kullanılan PU keşfedildiği 1940'lı yıllardan günümüze kadar sahip olduğu çeşitli formülasyonları ile günlük yaşamımızda hayatımıza dokunan bir polimer olmuştur. Enerji maliyetlerinin her geçen gün artış göstermesi PU gibi dayanıklılık ve yalıtım özellikleri yüksek malzemelere olan talebi artırmakta ve kullanım alanlarını çeşitlendirmektedir [3].

PU'lar polioller ve diizosiyanatların polikondenzasyon reaksiyonları sonucu oluşan polimerlerdir. Moleküler düzeyde PU sentezinde polioller yumuşak segmenti oluştururken diizosiyanatlar sert segmenti oluşturmaktadır. Yapıdaki esnek ve sert segmentlerin oranları değiştirilerek çeşitli özelliklerde PU'lar üretilebilmektedir. Sert segmentin arttırılmasıyla zincir hareketliliği azalacağı için kristalinite artışından dolayı PU'nun basınç ve yangın direnci gibi mekanik özellikleri artmaktadır [4]. Bununla birlikte, inorganik mineraller PU sentezinde dolgu maddesi olarak kullanılarak RPUK'nın mekanik özelliklerini artırmakta ve üretim maliyetlerini azaltmaktadır [5].

Epoksi reçineler, doymamış poliesterler ve bitkisel yağlar gibi bitkisel kaynaklar kısmen ya da tamamen kullanılarak çevre dostu ve üretim maliyetleri açısından avantajlı RPUK'lar elde edilebilmektedir [4].

Bu çalışmada; ESY'nin DEG ile katalizör varlığında epoksi halka açılması reaksiyonuyla biyobazlı polioller sentezlenmiştir. Sentezlenen poliollerle bentonit katkısı ile RPUK'lar üretilmiştir. Polioller sentez yönteminin ve hammadde seçiminin RPUK'ların mekanik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Poliollerin OH sayısı tayini ve FTIR karakterizasyonu yapılmıştır. Üretilen RPUK'ların ise SEM ve TGA ölçümleri yapılmış olup yanma, yoğunluk ve basınç dayanımları tespit edilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, bitkisel kaynaklar kullanılarak biyobazlı bir poliöl geliştirilmesi ve elde edilen poliöl ile yapı malzemeleri sektöründe kullanıma yönelik yanmazlığı geliştirilmiş PU köpük sentezlenmesidir. Bu sayede, bitkisel hammaddelerin endüstride kullanımları artacak, öte yandan çevre dostu, ekonomik, mekanik dayanımı ve yangın direnci yüksek RPUK üretimi gerçekleştirilecektir.

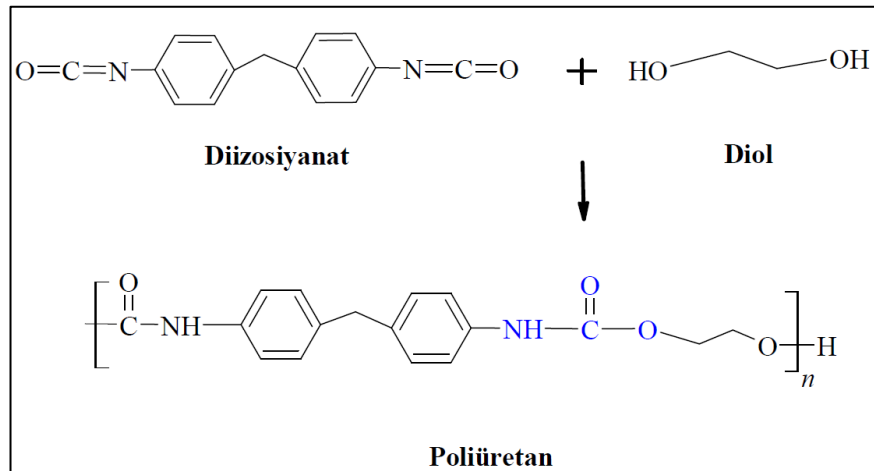
2. TEORİK BÖLÜM

2.1. Poliüretanın Genel Özellikleri

PU, diğer plastik türlerinin çoğundan birçok yönden farklılık gösteren özel bir polimerdir. Boyalar, sıvı kaplamalar, elastomerler, elastik lifler, köpükler, yalıtkanlar gibi PU'ların ortaya çıktığı çeşitli biçimler; 2. Dünya Savaşı'nın ilk yıllarında kauçuk yerine kullanılmak amacıyla yeni bir ürün bulmak üzere çalışmalar yapan Prof. Dr. Otto Bayer tarafından PU'nun keşfedilmesinin akabinde çok kısa bir süre içerisinde gerçekleştirilen gelişmelerdir [6].

Dünya'daki en yaygın ve çok yönlü olarak araştırma yapılan polimerlerden birisi olan PU, günümüzde biyomedikal uygulamalar, bina ve inşaat uygulamaları, otomotiv, tekstil ve diğer pek çok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır [6].

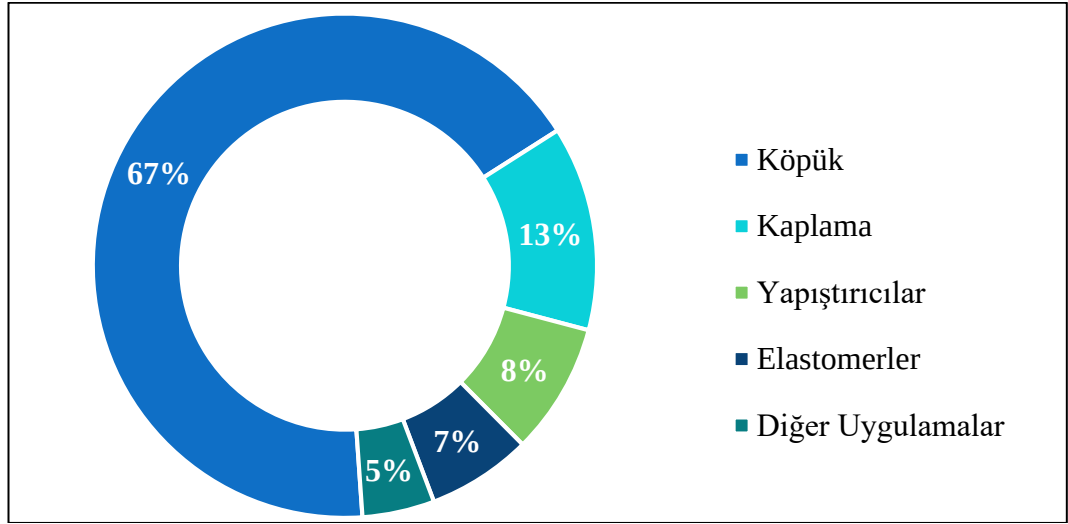
Şekil 2.1'de genel reaksiyonu gösterilen PU, diizosiyanat ile diolün kondenzasyon polimerizasyonu sonucu oluşmaktadır. PU üretan tekrarlayan birimlerinin yanı sıra eterler, esterler, üre ve aromatik bileşikler gibi diğer grupları da içermektedir. Temel olarak PU, zincir uzatıcı, katalizör, yüzey aktif madde, şişirici ajan ve alev geciktirici gibi katkıların varlığında en az iki -OH fonksiyonel grubu içeren poliol ve en az iki izosiyanat (-NCO) grubu içeren poliizosiyanatın ekzotermik reaksiyonu sonucu oluşur. Bileşenlerinin miktarları ve özellikleri, PU malzemenin mekanik özellikleri, yanma davranışı ve ısıl performansı gibi doğrudan kullanılacağı endüstriyi etkileyen özelliklerini belirlemektedir [6].



Şekil 2.1: Poliüretan reaksiyonu.

2.1.2. Poliüretan Uygulama Alanları

PU hammaddelerinin çeşitliliği nedeniyle günlük yaşantımızda önemli bir yer tutmakta ve inşaat, otomotiv, beyaz eşya, tekstil, medikal gibi pek çok endüstride çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Genel olarak PU kullanım ve uygulama alanları köpük, elastomer, kaplama ve yapıştırıcı olarak dört grupta sınıflandırılabilir [7]. 2018 yılı PU pazar araştırması raporuna göre dünya genelinde uygulama alanlarının dağılımı Şekil 2.2’de gösterilmektedir. Pazarın büyük bir çoğunluğunu uygulama alanı açısından PU köpük formunun oluşturduğu görülmektedir [8].



Şekil 2.2: Uygulama alanına göre 2018 yılı küresel PU pazarının dağılımı.

2.1.2.1. Köpük Formunda Uygulama Alanları

Yalıtım amacıyla binalarda, endüstriyel tesislerin yapımında, otomotiv, beyaz eşya ve mobilya sektöründe yaygın olarak kullanılan PU köpükler rijit ve esnek PU köpük olarak ikiye ayrılmaktadır. PU köpüklerin rijit ya da esnek olmaları poliollerin bağ uzunluğuna, aromatik ya da alifatik yapıda olmalarına, ester veya eter gruplarını içermelerine ve fonksiyonalliklerine bağlıdır [9]. Aynı zamanda poliizosiyanat türüne ve miktarına bağlı olarak da PU köpüğün özellikleri değişmektedir [10]. Uzun zincirli polioller esnek PU köpüklerin üretiminde kullanılırken kısa zincirli polioller RPUK’ların üretiminde kullanılmaktadır [9].

RPUK'ların kapalı hücre oranı %90'nın üzerinde olmakla birlikte yoğunluğu 20-3000 kg/m³ arasında geniş bir aralığa sahiptir. Darbe ve çözücü dayanımı yüksek olan RPUK'lar yüksek ısı ve ses iletim direncine sahiptirler ve bu özellikleri sayesinde yalıtım sektöründe yaygın olarak tercih edilmektedir. Sahip oldukları üstün özelliklerin yanında yanma dayanımlarının düşük olması ve ısıl bozunmaya uğrama potansiyellerinin yüksek olması RPUK'ların uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Genel olarak RPUK'lar, buzdolapları, derin dondurucular, frigorifik kamyonlar, frigorifik konteynerler, frigorifik depolar, endüstriyel tesisler, su ısıtıcıları, portatif buz kutuları ve termos şişeleri gibi birçok ısı yalıtım ürününde uygulanmaktadır [7].

Esnek PU köpükler, rijit formdaki köpüklerin aksine yüksek oranda açık hücreye sahiptirler. RPUK'lara kıyasla düşük deformasyon direncine sahip esnek PU köpükler, mobilya ve otomotiv döşemelerinde, giysi telalarında ve hava filtrelerinde kullanılmaktadır. Esnek PU köpükler, sağlam ve dayanıklı oldukları için oturma grupları, araba koltukları ve yatak üretiminde kullanılmaktadır [10].

2.1.2.2. Elastomer Formunda Uygulama Alanları

PU elastomerler, tüketimleri PU köpüklere göre çok daha düşük olmasına rağmen önemli bir ürün grubudur. PU elastomerler aşınma ve kimyasal dirençlerinin yüksek olması, üstün mekanik ve elastikiyet özelliklerine sahip olmaları nedeniyle çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır. Birçok PU elastomer özellikle termoplastik olacak şekilde sentezlenmektedir. Termoplastik poliüretanlar (TPU) ısıtıldıklarında yumuşamakta ve soğutulduklarında sertleşmektedirler. Bu işlemler esnasında bağlarda herhangi bir kopma meydana gelmediği için tekrar şekil verilebilmektedir. Sahip oldukları bu özellikler ile birlikte PU elastomerler çözücülere karşı dayanıklıdır. Bu özellikleri sayesinde ayakkabı tabanı yapımında, tekerleklerin üretiminde ve otomotiv endüstrisinde çamurlukların üretiminde kullanılabilmektedirler [11].

2.1.2.3. Kaplama Formunda Uygulama Alanları

Kaplamalar, PU endüstrisinin önemli ve hızla büyüyen katma değerli uygulama gruplarından birisidir. PU köpük formunun ardından en yaygın olarak bulunan uygulama alanıdır [8]. PU kaplamalar dayanıklılık ve aşınma direnci özelliklerine

sahip olduğundan dolayı film yapıştırıcılarında, aşınmaya dayanıklı zemin kaplamasında, kumaş kaplamasında, havacılık ve denizcilik malzemeleri gibi pek çok uygulamada tercih edilmektedir [10]. Geleneksel olarak PU kaplama teknolojisi yağ modifiyeli, tek paket prepolimer ve iki paket sistemler olarak sınıflandırılmaktadır [11].

2.1.2.4. Yapıştırıcı Formunda Uygulama Alanları

PU yapıştırıcılar, yüzeylere kolaylıkla yapışma, düşük sıcaklıklarda hızlı kürlenebilme ve kimyasallara ve ısıya karşı yüksek dayanıklılık özellikleri sayesinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu özellikleri ile birlikte tekstil, otomotiv, mobilya, paketlenme ve ayakkabı gibi pek çok endüstride yapışma ve sızdırmazlık sağlamak amacıyla kullanılmaktadır [11].

2.2. Rijit Poliüretan Köpüklerin Özellikleri

Isı, ses ve nem iletim dayanımları nedeniyle yalıtım sektöründe yaygın olarak kullanılan RPUK'lar yüksek oranda kapalı hücre oranına sahiptirler ve basınç dayanımı, çekme direnci ve boyutsal kararlılık gibi mekanik özellikleri yüksektir. Ancak kimyasal yapısı nedeniyle yanma dayanımları düşük olan RPUK'ların ısıl bozunma yatkınlıklarının yüksek olması nedeniyle kullanım alanları kısıtlanmaktadır [12]. RPUK'ların genel özellikleri Tablo 2.1'de özetlenmiştir.

Tablo 2.1: RPUK'ların genel özellikleri.

Özellik	Birim	Değer
Yoğunluk	kg/m ³	42 ± 2
Kapalı Hücre Oranı	%	Min. 90
Isıl İletkenlik	W/mK	0,020 ± 0,002
Basınç Dayanımı	MPa	0,25 ± 0,05
Boyutsal Kararlılık (-20°C ve +70°C)	%	Max. 1

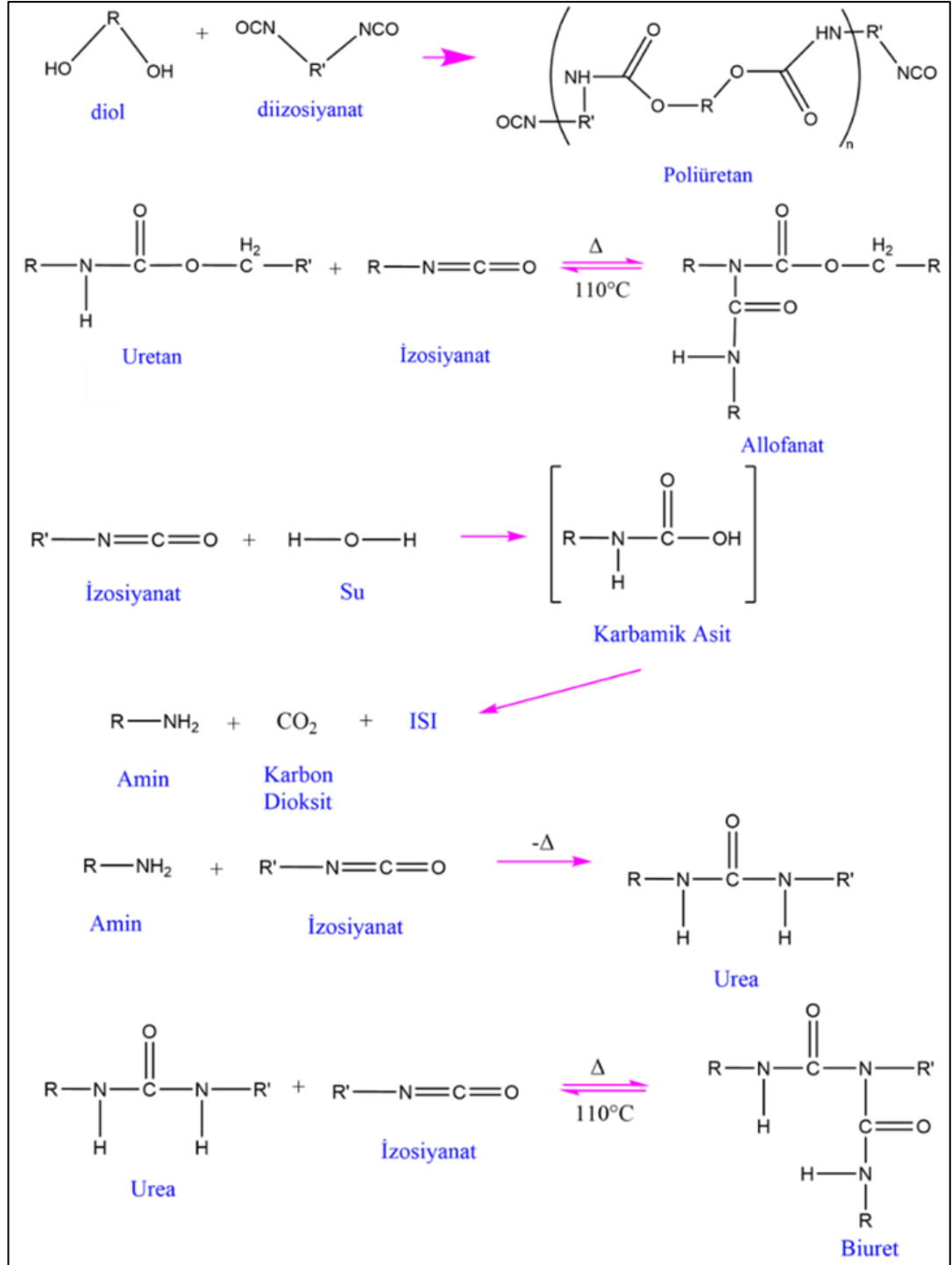
2.2.1. Rijit Poliüretan Köpük Reaksiyonu

Teorik olarak yumuşak ve sert olmak üzere 2 kısımdan oluşan PU'ların yumuşak segmentini polioller oluştururken sert segmentini ise zincir uzatıcılar ve izosiyanatlar oluşturmaktadır. Elde edilmek istenen son ürünün özellikleri bu bileşenlerin karışım oranlarına bağlı olarak değişmektedir. RPUK reaksiyonlarında sert segmentin molar oranı yumuşak segmentin molar oranından fazladır. Bu nedenle reaksiyonlarda izosiyanat fazlası bulunmaktadır. İzosiyanat fazlası ise ortamda bulunan diğer bileşenler ile çeşitli reaksiyonlar vermektedir [13].

Termoset polimer grubunda yer alan RPUK hücresel yapısını oluşturmak amacıyla şişirici ajanlar kullanılmaktadır. Gaz eldesi amacıyla kullanılan şişirme ajanları fiziksel ve kimyasal şişirme ajanları olarak 2 grupta sınıflandırılır. Fiziksel şişirme ajanları olarak düşük kaynama noktasına sahip kloroflorokarbon (CFC), hidrokloroflorokarbon (HCFC), hidroklorokarbon (HFC) ve pentan izomerleri gibi çeşitli şişirme ajanları kullanılmaktadır. CFC, HCFC ve HFC'lerin küresel ısınma potansiyellerinin yüksek olması ve ozon tabakasına olumsuz etkileri nedeniyle bu şişirici ajanların kullanımları sınırlandırılmıştır. Kimyasal şişirici ajan olarak ise reaksiyonda su kullanılmaktadır. Su reaksiyon içerisinde CO₂ kaynağı olarak yer alır [14].

RPUK üretimi reaksiyonunda üretan grubundaki azot atomunun yanındaki hidrojen, Şekil 2.3'te gösterildiği gibi bir allofanat grubu oluşturmak için fazla izosiyanatlarla reaksiyona girebilmektedir. Allofanat oluşumu tersinir bir reaksiyondur ve yüksek sıcaklıklara (110°C) ihtiyaç duyulmaktadır. İzosiyanat, su ile reaksiyona girerek karbamik aside, bu da dekarboksilat amin ve gaz halinde CO₂'ye dönüşür [15]. Oluşan gaz halinde CO₂ ortam viskozitesinin artması nedeniyle sistemden uzaklaşamaz ve şişirici ajan olarak davranarak köpük oluşumunu sağlar. Bu nedenle RPUK'ların hücresel yapılarının oluşması için gaz halinde CO₂ çıkışı önemlidir [16]. Her bir mol su molekülü için 196 kJ enerji gereklidir. Amin, ortamdaki fazla izosiyanatla reaksiyona girerek üreye dönüşür. Oluşan üre ise biüret bağlantısı oluşturmak için fazla izosiyanat ile reaksiyona girebilmektedir [15].

Oluşan tüm bu yan reaksiyonlar köpüğün özelliklerini etkilemektedir. Bu nedenle PU içerisine ilave edilen her bir hammaddenin etkisi çok önemlidir.



Şekil 2.3: RPUK reaksiyonu.

2.2.2. Yanma Davranışı

PU ısıl bozunmasının ilk adımı, poliol ve izosiyanat gruplarını birbirinden ayırmak için üretan bağlarının kırılması ile başlamaktadır. Ardından yanıcı gazlar ortamda bulunan oksijenle çok daha hızlı reaksiyona girerek daha fazla ısı ve bozunma

ürünü açığa çıkmaktadır. Her reaksiyon adımında ısı açığa çıkmakta ve sonunda kompakt bir kömür kalana kadar bozunma devam etmektedir [17]. PU'lar 600°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ısı bozunmaya maruz kaldığında, potansiyel olarak tehlikeli bazı kimyasalların açığa çıktığı bilinmektedir. Bu kimyasallar görünür olarak uyarıya neden olmayan siyanür, sarı dumanlar ve diğer toksik ürünlerdir ve özel sağlık ve güvenlik koşulları gerektirmektedir [18].

RPUK'ların üretilen bağlarının kırılma sıcaklıklarının düşük olmasından dolayı yanma dayanımları ve ısı bozunma sıcaklıkları (200-300°C) düşüktür. RPUK'ların kullanım alanlarını kısıtlayan bu dezavantajlar yumuşak ve sert segmentlerin yapısı ile NCO:OH oranına bağlı olarak değişmektedir [17].

RPUK'larda yumuşak segmente kıyasla daha yüksek oranda kullanılan sert segment PU yanma dayanımını önemli ölçüde etkilemektedir. PU'ların ısı bozunması sert segmentin ayrışması ile başladığından dolayı sert segmentin kimyasal bileşimi, içeriği, uzunluğu ve simetrisi PU ısı kararlılığını etkilemektedir. Kullanılan izosiyanatın simetrisi ne kadar yüksek olursa ısı kararlılık da yüksek olmaktadır. Bu doğrultuda sert segmentin kristalinitesi artacağından simetrik izosiyanatların kullanımı RPUK'ların ısı kararlılıklarını iyileştirmektedir. Aynı zamanda alifatik izosiyanatların kullanımı da RPUK'lara yüksek ısı kararlılık sağlamaktadır. Asimetrik yapıda aromatik izosiyanatların kullanımı sert segment etkileşimlerini azalttığından RPUK'ların ısı dirençlerini azaltmaktadır [18]. Bu doğrultuda literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde alifatik bir poliestere poliol ile kimyasal yapısı farklı iki diizosiyanat kullanılarak üretilen PU'ların ısı kararlılıkları incelendiğinde; yüksek derecede simetriye ve moleküler arası hidrojen bağına sahip olan diizosiyanat kullanılarak üretilen PU'ların sert segment kristaliniteleri fazladır ve bu nedenle ısı kararlılıkları daha yüksektir [19].

Yumuşak segmentin kimyasal yapısı ve molekül ağırlığı dağılımları da PU ısı kararlılığını etkilemektedir. Yumuşak segmenti oluşturan poliollerden aromatik polioller alifatik poliollere kıyasla yüksek ısı kararlılığına sahiptirler. Yüksek oranda aromatik poliollerin kullanımı RPUK'ların yanma performanslarını iyileştirmektedir. Aynı zamanda poliollerin molekül ağırlıkları arttıkça ısı kararlılık da artacağından RPUK'ların yanma dirençleri yükselmektedir [18].

RPUK'ların bileşenlerini oluşturan maddelerin oranlarına göre rijitlikleri değişebilmektedir. NCO:OH oranı da PU'ların yapısını ve ısı özelliklerini belirlemede önemli bir rol oynamaktadır. NCO:OH oranının artması yan ürün oluşumu

üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğundan dolayı bozunma sıcaklığını değiştirmektedir. PU reaksiyonunda fazla izosiyanat uygun koşullar altında poliizosiyanüratlar oluşturmak üzere kendisiyle reaksiyona girebilmektedir. Üretan bağı yaklaşık 200°C’de ayrışırken izosiyanürat bağı 350°C’de ayrışarak daha yüksek ısı kararlılığına sahiptir. Dolayısıyla sert segmenti oluşturan izosiyanat miktarının artması PU kristalinitesini ve yan ürün reaksiyonlarını artıracığından dolayı RPUK’ların yanma dirençleri yükselmektedir [18].

2.3. Poliüretan Bileşenleri

PU sentezi için poliol ve izosiyanatlar ile birlikte uygun katkı maddeleri de kullanılmaktadır. PU sentezine dahil edilebilecek katkı maddeleri arasında katalizörler, alev geciktiriciler, pigmentler, çapraz bağlayıcılar, dolgu maddeleri, şişirme maddeleri ve yüzey aktif maddeler yer almaktadır. Poliol, izosiyanat ve katkı maddelerinin miktarı ve türleri değiştirilerek, dayanıklılık, yoğunluk, yanma direnci gibi çeşitli özelliklerde PU’lar üretilebilmektedir [6]. Bu bölümde PU eldesinde kullanılan en yaygın bileşenler aktarılmaktadır.

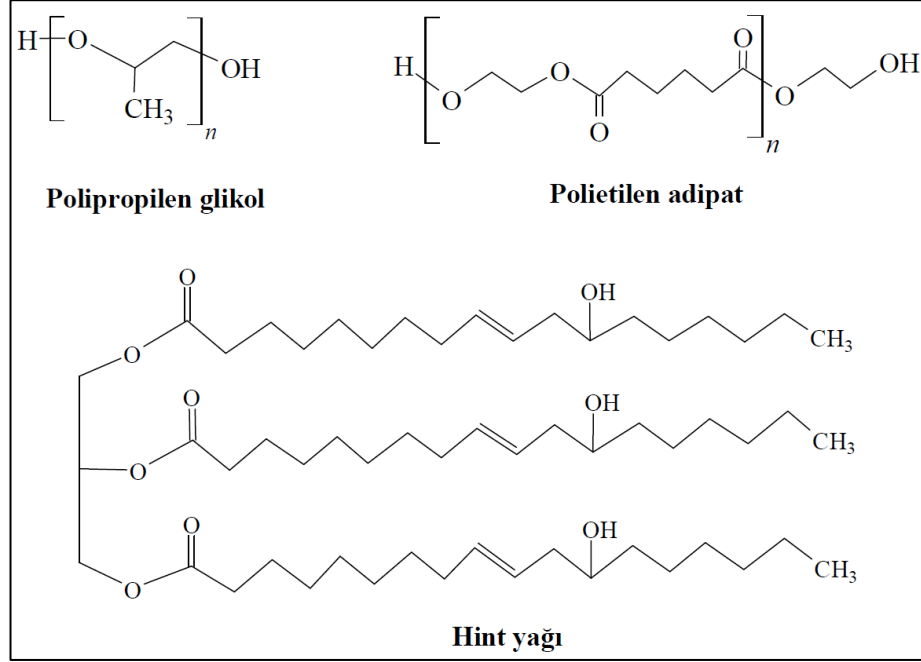
2.3.1. Poliol

Polioller molekül ağırlıkları, OH sayıları ve fonksiyonalitelerine göre karakterize edilmektedir [20]. PU üretiminde kullanılan poliol bileşikleri genellikle molekül ağırlıkları 400-5000 g/mol aralığında olan bileşiklerdir. Poliollerin sahip oldukları zincir uzunluğuna bağlı olarak PU’nun özellikleri değişmektedir. RPUK elde edilmek istendiğinde molekül ağırlığı düşük polioller, esnek PU köpükler elde edilmek istendiğinde ise yüksek molekül ağırlıklı polioller kullanılmaktadır. Şekil 2.4’te, ticari olarak önemli bazı polioller göstermektedir [6].

PU reaksiyonunda izosiyanat ile reaksiyona girecek poliolün oranı, poliolün OH sayısına göre belirlenir. OH sayısı poliolün birim ağırlığı başına içerdiği -OH fonksiyonel gruplarına eşdeğer potasyum hidroksit (KOH) miligramı olarak ifade edilir. OH sayısı hesaplama yöntemi Eşitlik 2.1’de gösterilmiştir [11].

$$\text{OH Sayısı} = \frac{(\text{Mw}) \times 1000}{E} = \frac{56100}{\frac{\text{Mn}}{f}} = \frac{56100 \times f}{\text{Mn}} \quad (2.1)$$

OH sayısı hesaplamasında Mw KOH molekül ağırlığı (g/mol), E eşdeğer ağırlığı, Mn poliölün molekül ağırlığı (g/mol), f fonksiyonalityi göstermektedir.



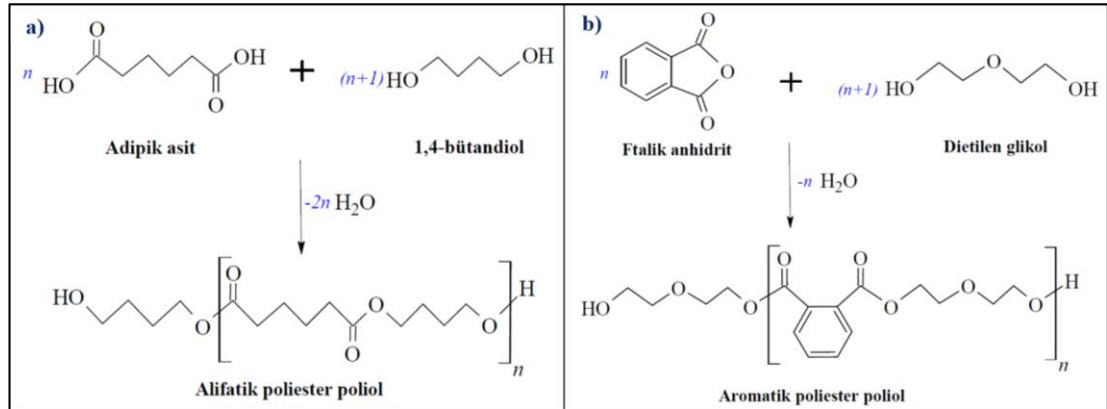
Şekil 2.4: PU eldesinde kullanılan poliöl çeşitleri.

Bir mol poliölün molekül zincirindeki fonksiyonel -OH gruplarının sayısı fonksiyonalitye veya işlevsellik olarak adlandırılır. Fonksiyonalitye bir poliölün reaktivliğinin bir göstergesidir. Poliölün fonksiyonalityesi arttıkça çapraz bağlanmalar artacağından ürünün kristalinitesi ve rijitliği artmaktadır. PU eldesinde kullanılan poliollerin fonksiyonalityeleri genellikle 2-8 arasındadır [11]. Rijit poliüretanların üretiminde genellikle fonksiyonalityesi üç ile yedi arasında olan polieter polioller ve fonksiyonelliği iki olan aromatik poliester polioller kullanılır [9].

PU üretiminde yaygın olarak kullanılan polieter polioller, polioksialkilen polioller, graft polioller, poliüre polioller ve politetrametilen eter glikol (PTMEG) olarak dört grupta sınıflandırmaktadır [7]. En yaygın olarak kullanılan polieter poliöl, propilen oksidin alkalin polimerizasyonu ile elde edilen poli(oksipropilen) glikoldür. Daha yüksek mukavemet için sıklıkla kullanılan PTMEG, tetrahidrofuranın (THF) asit polimerizasyonu sonucu elde edilmektedir. PTMEG'den elde edilen PU ürünler, diğer

polieter poliollerle karşılaştırıldığında, yüksek mukavemet ve aşınma direnci gibi üstün performans özelliklerine sahip polimerler olarak karakterize edilmektedirler [11]. Polieter polioller çeşitli başlatıcılar kullanılarak sentezlenmektedir. Polieter polioller üretiminde kullanılan başlatıcıların fonksiyonaliteleri arttıkça reaktiviteleri de arttığından esnek PU uygulamalarında başlatıcı olarak düşük fonksiyonaliteye sahip su, gliserin ve dipropilen glikol kullanılmaktadır. Öte yandan RPUK uygulamalarında ise fonksiyonaliteleri yüksek olan sorbitol, etilen diamin ve sükröz başlatıcı olarak kullanılmaktadır [6].

PU üretiminde yaygın olarak kullanılan diğer bir polioller çeşidi ise poliester poliollerdir. Poliester polioller, polihidroksi ve poliasit monomerleri arasındaki kondenzasyon polimerizasyonunun ürünleridir [10]. Köpük uygulamalarında kullanılan PU'ların eldesinde kullanılan poliester polioller alifatik ve aromatik poliester polioller olarak ikiye ayrılmaktadır. Adipik asit ve ftalik anhidrit, sırasıyla alifatik ve aromatik poliester poliollerin üretiminde en yaygın olarak kullanılan dikarboksilik asit ve anhidrittir. Adipik asit ile 1,4-bütandiyol arasındaki reaksiyon sonucu elde edilen alifatik poliester polioller ve ftalik anhidrit ile dietilen glikol arasındaki reaksiyonla elde edilen aromatik poliester polioller Şekil 2.5'te gösterilmektedir [21].



Şekil 2.5: Adipik asit ve 1,4-bütandiyol (a) ve ftalik anhidrit ve dietilen glikolden (b) poliester polioller üretimi.

Düşük OH sayısına sahip alifatik poliester polioller genellikle PU elastomerlerin, yapıştırıcıların ve bazı esnek köpüklerin üretimi için kullanılmaktadır [21]. Alifatik poliester polioller ise PU elastomerlere yüksek mukavemet sağlamak için kullanılmaktadırlar. Poliester polioller bazı PU'ların termal davranışı, poliester

üzerindeki ester gruplarının konsantrasyonuna bağlıdır. Ester grubu konsantrasyonundaki artış, düşük sıcaklıklarda esnekliğin azalmasına ve dayanımın artmasına neden olmaktadır [11]. Alifatik poliester poliollerle karşılaştırıldığında, aromatik polioller daha yüksek sertlik sağlar ve yangın dayanımı yüksek RPUK'ların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Aromatik poliester polioller, özellikle inşaat ve beyaz eşya uygulamaları için poliüretan ve poliizosiyanurat köpüklerin üretiminde kullanılmaktadır [10].

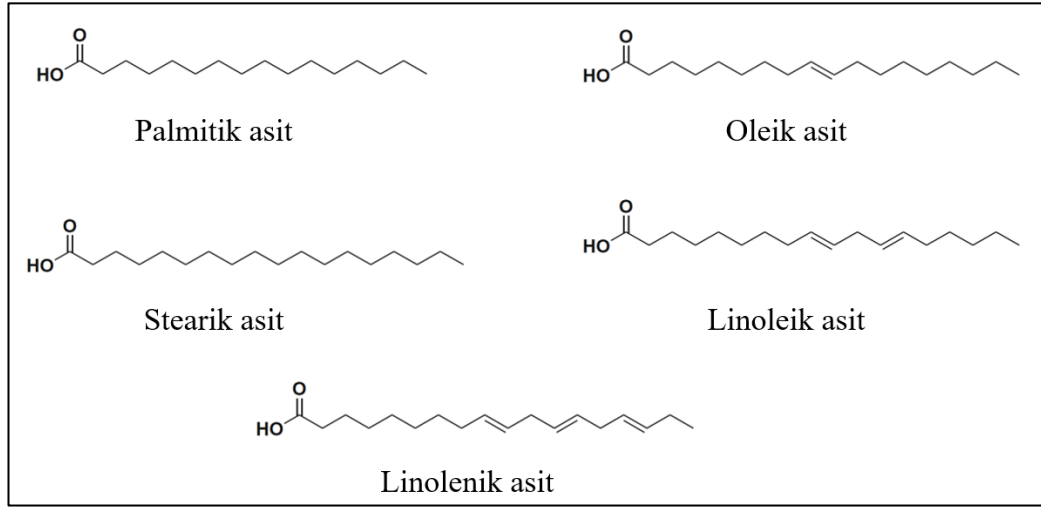
Son yıllarda, petrol türevli polimerlerin çevreye olan olumsuz etkileri, doğal kaynakların hızla tükeniyor olması ve maliyet artışları yenilenebilir kaynaklardan biyobazlı polimerik malzemelere olan talebin artmasına neden olmuştur. Bitkisel yağlar, yağ asitleri, yağ asidi metil esterleri, ham gliserin, odun, mahsul artıkları ve protein bazlı hammaddeler gibi çok çeşitli yenilenebilir hammaddeler, biyobazlı poliollerin üretimi için kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır [21]. Tablo 2.2'de bitkisel yağlar kullanılarak elde edilen PU'ların uygulama alanları gösterilmektedir.

Tablo 2.2: Bitkisel yağ türevli poliollerin uygulama alanları.

Bitkisel yağ	Uygulama alanı
Hint yağı	PU kaplamalar
Soya yağı	Rijit PU, Esnek PU, Kaplamalar ve Yapıştırıcılar
Palmiye yağı	Rijit PU, Esnek PU, Kaplamalar ve Yapıştırıcılar
Kolza tohumu yağı	PU kaplamalar
Kardanol yağı	Rijit PU

2.3.1.1. Bitkisel yağlardan poliollerin sentezi

Bitkisel yağlar, gliserol ve farklı yağ asitlerinin birleşimi olan trigliseritlerdir. Bitkisel yağlardaki yağ asitlerinin kaynağına ve türüne bağlı olarak yağ asidi zincirleri, 8 ile 24 arasında değişen karbon sayısına sahiptir ve 0 ile 5 arasında karbon-karbon çift bağı içermektedir. Bu durum bitkisel yağ bileşimlerinin çeşitliliğini sağlamaktadır. Şekil 2.6'da gösterildiği gibi, bitkisel yağların çoğu palmitik, stearik, linoleik, oleik, linolenik asit olmak üzere beş ana yağ asidinden oluşur [21].



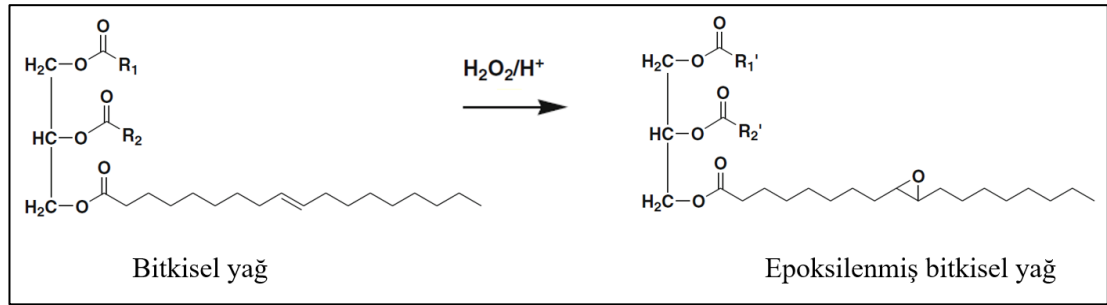
Şekil 2.6: Bitkisel yağlardaki yağ asitlerinin kimyasal yapısı.

Hint yağı haricindeki diğer bitkisel yağlar -OH fonksiyonel grubu içermemektedirler. Bu nedenle bitkisel yağların yapılarına -OH grubu katılarak PU üretimindeki ana hammaddelerden birisi olan poliol yerine kullanılabilir. Bitkisel yağların yapılarında karbon-karbon çift bağı ve ester bağları mevcuttur ve yağ asitlerinden veya yağ asidi esterlerinden polioller üretilebilmektedir. Bitkisel yağlardan poliol üretiminde pek çok yöntem mevcuttur. Epoksidasyon ve oksiran halka açılma reaksiyonu, ozonlama, transesterifikasyon ve hidroformilasyon bitkisel yağlardan poliol sentezleme yöntemleri arasında bulunmaktadır [21].

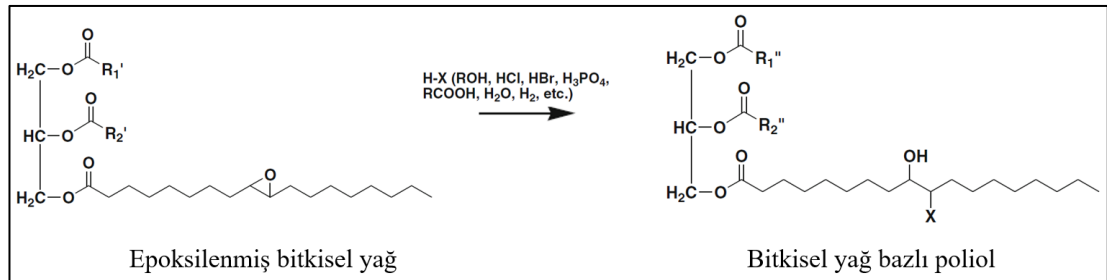
Epoksidasyon ve ardından gerçekleştirilen oksiran halka açılma reaksiyonu bitkisel yağlardan poliol elde etmede kullanılan en önemli yöntemlerden birisidir. Bitkisel yağların epoksidasyonu, hem homojen hem de heterojen katalizör varlığında perasitler gibi aktif bir oksijen sağlayıcı ile birlikte veya çözelti halinde gerçekleştirilmektedir. Besleme akışının türüne ve reaksiyona dahil olan reaktanların oranlarına bağlı olarak epoksidasyon genellikle 30-80°C sıcaklıkta 10-20 saatlik bir tepkime süresinde gerçekleştirilir. Şekil 2.7’de gösterildiği gibi elde edilen ürünler epoksilenmiş bitkisel yağ olarak adlandırılmaktadır [21].

Epoksilenmiş bitkisel yağların halka açılma reaksiyonu ile oksiran halkaları açılır ve polioller elde edilir. Genellikle, epoksidasyon ve halka açma reaksiyonları iki ayrı adımda gerçekleşir. Şekil 2.8’te epoksilenmiş bitkisel yağların halka açılma reaksiyonu gösterilmektedir [21]. Oksiran halka açılma reaksiyonları alkol, asitler ve hidrojen ile gerçekleştirilebilmektedir. Halka açılma reaksiyonu için monoalkoller

kullanıldığında reaktivitesi düşük -OH grubu oluşmaktadır. Monoalkol olarak genellikle düşük maliyetli, düşük molekül ağırlıklı ve düşük kaynama noktasına sahip metanol tercih edilmektedir [22]. Daha yüksek işlevsellğe sahip polioller elde etmek için 1,2-propandiol ve etilen glikol gibi dioller kullanılmaktadır. Elde edilen poliollerin OH sayıları yüksek olması sebebiyle polioller yüksek viskoziteye sahiptirler [23]. Formik asit ve asetik asit gibi dikarboksilik asitler de bitkisel yağlardan poliester polioller üretilmesi için epoksilenmiş bitkisel yağlar ile halka açılma reaksiyonu vermektedirler. HCl, HBr, H₃PO₄ gibi inorganik asitler de halka açıcı ajanlardır. İnorganik asitler ve epoksilenmiş bitkisel yağların aralarındaki uyumsuzluk sebebiyle reaksiyona polar organik çözücüler ilave edilebilmektedir [21]. Halka açıcı bir diğer ajan olan hidrojen ile yapılan bir çalışmada Raney nikel katalizi kullanılarak hidrojen ile oksiran halka açılma reaksiyonu sonucu yüksek viskoziteye sahip polioller elde edilmiştir [21].



Şekil 2.7: Bitkisel yağın epoksidasyonu (R₁ ve R₂, bitkisel yağın yağ asidi yan zincirleri, R₁' ve R₂' bitkisel yağın modifiye edilmiş yağ asidi yan zincirleri).



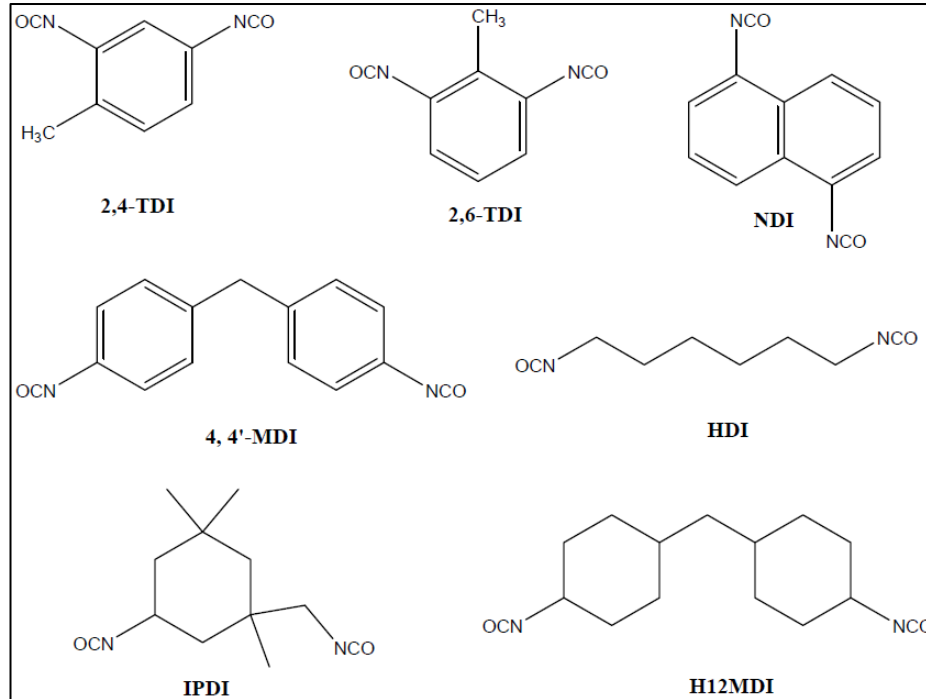
Şekil 2.8: Epoksilenmiş bitkisel yağın oksiran halka açılma reaksiyonu (R₁ ve R₂, bitkisel yağın yağ asidi yan zincirleri, R₁' ve R₂' bitkisel yağın modifiye edilmiş yağ asidi yan zincirleri).

Bitkisel yağlardan elde edilen polioller petrol bazlı polioller ile karşılaştırıldığında daha düşük reaktiviteye sahip polioller elde edildiğinden PU köpük

üretimi için izosiyanatla reaksiyona girdiklerinde daha uzun kürlenme süresine ihtiyaç duymaktadırlar. Aynı zamanda elde edilen RPUK'ların rijitlikleri düşük olduğundan ısı bozunma sıcaklıkları düşük olmaktadır [21]. Bitkisel yağlardan elde edilen poliollerin bu dezavantajları düşünüldüğünde yapılacak çalışmalarda RPUK'ların asıl kullanım amacı olan yalıtım özelliğini ve yanma direncini olumsuz etkilemeden sentezlenecek biyobazlı poliollerin kullanımı önemli olmaktadır.

2.3.2. İzosiyanat

PU sentezi için gerekli olan temel bileşenlerden birisi olan izosiyanat en az iki -NCO fonksiyonel grubu içermektedir. Şekil 2.9'da gösterildiği gibi izosiyanatlar alifatik veya aromatik yapıda olabilmektedirler [24]. PU köpük reaksiyonları yüksek reaktivite gerektirmektedir. Alifatik izosiyanatlar -OH grupları ile yavaş reaksiyona girdiğinden dolayı PU köpük sentezinde aromatik izosiyanatlar kullanılmaktadır. Toluen diizosiyanat (TDI) ve difenilmetan diizosiyanat (MDI) PU köpük üretiminde kullanılan başlıca aromatik izosiyanatlardır [7].



Şekil 2.9: Yaygın olarak kullanılan alifatik ve aromatik izosiyanatlar.

TDI'nın ticari ürünleri, ağırlıkça %80/20 veya %65/35 oranında 2,4'- ve 2,6'- izomerlerinin karışımlarından oluşmaktadır. %80/20 izomer oranına sahip TDI, esas olarak esnek köpükler için kullanılmaktadır. MDI, anilinin kondenzasyon ürününün formaldehit ile fosjenasyonu sonucu elde edilmektedir. Polimerik ve oligomerik MDI sıvı formdadır ve esas olarak 4,4'- izomer bazlıdır ve yaklaşık %10 oranında 2,2'- ve 2,4'- izomerini içermektedir. Ortalama işlevsellikleri 2,3 ile 3,0 aralığında olan polimerik MDI (PMDI), sert ve yarı sert PU köpüklerin yanı sıra poliizosiyanurat köpükler için de kullanılmaktadır. Saf (Pure) MDI (veya monomerik MDI) ise bir ham reaksiyon ürününün damıtılmasıyla elde edilmekte ve elastomerler ve kaplamalar için kullanılmaktadır [7].

2.3.3. Diğer Bileşenler

PU üretiminde elde edilmek istenen ürünün özelliklerine göre poliol ve izosiyanat hammaddelerinin yanında çeşitli katkı malzemeleri de kullanılmaktadır. Özellikle poliol bileşeni ile birlikte kullanılan bu katkı malzemeleri şu şekilde sınıflandırılmaktadır: zincir uzatıcılar, katalizörler, yüzey aktif maddeler, şişirici ajanlar ve alev geciktiriciler [13].

Diizosiyanatları birbirine bağlayan ve izosiyanatla birlikte PU polimerik yapısının sert segmentini oluşturan düşük molekül ağırlıklı diol ve diaminlere zincir uzatıcı adı verilmektedir. Genellikle reaksiyon esnasında bu bileşenler komşu poliizosiyanatlar arasında bağlayıcı görevini üstlenmektedirler. Sert segmentin yapısını, polimerizasyon kinetiğini ve polimer özelliklerini değiştirmek için kullanılabilecek çok sayıda potansiyel zincir uzatıcı mevcuttur. OH fonksiyonallitesine sahip zincir uzatıcılar aynı zamanda çapraz bağlayıcı olarak da işlev göstermektedir [10]. En yaygın olarak kullanılan zincir uzatıcılar 1,4-bütandiol (BDO), sikloheksan dimetanol, etilen glikol, hidrokinon bis(2-hidroksietil)eter (HQEE) ve 1,6-heksandiol olarak adlandırılmaktadır [6].

PU reaksiyonunda kontrol maddesi olarak önemli bir rolü olan katalizörler ise poliol ve izosiyanat arasındaki reaksiyon hızını artırmak için kullanılmaktadır [11]. PU köpük üretiminde izosiyanat-hidroksil ve izosiyanat-su reaksiyonu için iki tip katalizör gereklidir. Kalay katalizörleri izosiyanat-hidroksil reaksiyonlarını hızlandırmakta ve jelleşme katalizörleri olarak adlandırılmaktadır. Tersiyer amin

katalizörleri ise esas olarak CO₂ çıkışının sağlandığı izosiyanat-su reaksiyonunu hızlandırmaktadır. Bu tip katalizörler ise şişirme (blow) katalizörleri olarak adlandırılmaktadır [7]. Jelleşme katalizörleri PU köpüğün kürleşme hızını doğrudan arttırdığı için köpük yoğunluğunun yükselmesini ve kapalı hücre oranının artmasını sağlamaktadır. Şişirme katalizörleri ise PU köpüğün yoğunluğunun azalmasına ve açık hücre oranının artışına neden olmaktadır [10]. Özellikle amin bazlı katalizörler PU sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır [7].

PU köpük formülasyonlarındaki yüzey aktif maddelerin performansı, esas olarak yüzey aktivitelerine ve oluşmakta olan polimerin kimyasal yapısı ile etkileşimlerine dayanmaktadır. Bu nedenle, bir yüzey aktif maddenin tasarımı ve kimyasal bileşimi, etkinliğini geliştirmesi gereken kimyasal ortama göre ayarlanmaktadır. RPUK'larda kullanılan yüzey aktif maddeler, iyonik ve iyonik olmayan organik türlerden silikonlara kadar çeşitlilik göstermektedir. En yaygın olarak kullanılan yüzey aktif maddeler, dimetil polisiloksan ve polisiloksan bazlı kopolimerlerdir [10]. PU köpüklerde genellikle %0,5-1 oranında yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır [11].

PU köpük üretimi için gerekli olan diğer bir katkı malzemesi şişirici ajanlardır. PU köpük üretiminde kimyasal ve fiziksel şişirme ajanları olmak üzere iki çeşit gaz çıkışı reaksiyonu mevcuttur. Kimyasal şişirme ajanları, CO₂ gazı üretmek üzere izosiyanat gruplarıyla reaksiyona giren kimyasal bileşiklerdir. Kimyasal şişirme ajanı olarak su kullanılmaktadır. Köpük oluşum reaksiyonu CO₂ çıkışı ve üre oluşumu ile eş zamanlı olarak meydana gelmektedir [7]. PU köpük eldesi için tek başına su kullanımında ekzotermik reaksiyon oranının artışından dolayı köpük iç sıcaklığı artmaktadır. Bu durum yangınlara sebep olabilmekte ve poliollerin viskozitesi arttığından karıştırma verimliliği azalmaktadır. Bu nedenle su ile birlikte düşük kaynama noktasına sahip inert sıvılar olan fiziksel şişirici ajanlar kullanılmaktadır. Fiziksel şişirici ajan olarak RPUK üretiminde CFC, HFC, HCFC ve pentan izomerleri kullanılmaktadır [7]. 1987 yılı sonrasında Montreal Protokolü kapsamında stratosferdeki ozonu tüketebilecek kimyasalların üretimi ve kullanımı aşamalı olarak durdurulmuştur. CFC, HFC ve HCFC tipi kimyasalların sahip oldukları ozon tabakası inceltme potansiyeli (ODP) ve küresel ısınma potansiyeli (GWP) değeri nedeniyle çevreye olan olumsuz etkilerini azaltmak amacıyla uluslararası sözleşmelerle kullanımları sınırlandırılmıştır. Pentan izomerlerinin ise ODP değerlerinin olmaması ve GWP değerinin oldukça düşük olmasından dolayı RPUK üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca pentan izomerleri düşük viskoziteye sahip olduklarından

dolayı yüksek viskoziteli polieter ve poliester poliollerle karıştırıldıklarında PU köpük üretiminde karıştırma ve dozajlama kolaylığı sağlamaktadır [11].

PU köpüklerin sahip oldukları üstün özelliklerle birlikte yanma dirençleri düşüktür ve yangın durumunda yüksek duman oluşumu meydana gelmektedir. RPUK'ların yanma performanslarını iyileştirmek amacıyla alev geciktiriciler kullanılmaktadır. Alev geciktiriciler içeriklerine, birlikte kullanılacakları polimere ve beklenen etki mekanizmasına göre çeşitli şekillerde sınıflandırılmaktadır. Genel olarak halojen içeren alev geciktiriciler ve halojen içermeyen alev geciktiriciler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır [25]. Temel olarak alevin etkisini azaltmak, ortaya çıkışını önlemek ve geciktirmek amacıyla kullanılan alev geciktiricilerin yüksek maliyetli olmaları kullanımını sınırlandırmaktadır.

2.4. İnorganik Katkı Maddeleri

Esas olarak petrol bazlı hammaddelerden oluşan PU'nun, petrol fiyatlarının hızla artması, yenilenebilir bir kaynak olmaması ve çevreye olan olumsuz etkilerinden dolayı biyobazlı kaynakların kullanımının araştırılmasının yanında çeşitli inorganik maddelerinde bu alanda kullanımına yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

PU köpük üretiminde kullanılan düşük kaynama noktasına sahip fiziksel şişirici ajanlar, reaksiyon boyunca açığa çıkan ısı ile birlikte buharlaşmakta ve köpük yapısı oluşmaktadır. Yüksek oranda kapalı hücre yapısına sahip olan RPUK'ların hücrelerinin içlerinde oldukça düşük ısı iletkenlik katsayısına sahip fiziksel şişirici ajanlar hapsolmuş durumdadır. Bu sayede PU köpükler üstün yalıtım özelliğine sahiptirler. Hücresel yapı içerisindeki fiziksel şişirici ajanların hücre dışına difüzyonunu engellemek ve hücre boyutunu küçülterek termal kararlılıklarını iyileştirmek amacıyla inorganik katkı maddeleri kullanılmaktadır [26].

Bu kapsamda doğada bol miktarda bulunan killer, düşük maliyetleri ve PU'nun ısı iletkenlik ve mekanik özelliklerini iyileştirmeleri nedeniyle inorganik katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Kristal yapılı malzemeler olan killer farklı oranlardaki kil minerallerinden oluşmaktadırlar. İçeriğinde belirli oranlarda Mg, Na, K, Ca ve Fe bulunduran hidratlaşmış alüminosilikatlar olan kil minerallerinin bileşiminde, iki boyutlu tekrarlayan tabakalar bulunur. Kilin bileşimi yapısal özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Kil mineralleri yapılarına, kimyasal içeriklerine, fiziksel

özelliklerine, üretildikleri bölgelere ve kullanım alanlarına göre çeşitli şekillerde sınıflandırılmaktadır [27].

Bentonitler yüksek oranda montmorillonit içeren doğada yaygın olarak bulunan doğal bir kildir. Montmorillonit ile birlikte birlikte kuvars, feldispat, kalsit, illit ve mika gibi çeşitli kil minareli olmayan maddeleri de bulundurmaktadır. Bentonitlerin mineral içeriklerine göre renkleri değişebilmektedir. Genellikle beyaz ve gri renklerde olan bentonitlerinin kahverengi, pembe ve yeşil renkli örnekleri de bulunmaktadır. Bentonitin çeşitli renklerde bulunabilmesi montmorillonit içeriğindeki demir etkisinden kaynaklanmaktadır. Montmorillonitin dış yüzeyinde hem ara katman hem de hidroksil bölgeleri mevcuttur. Bentonitin özellikleri ara katman boşluğunda bulunan katyonlara bağlıdır [28].

Bentonitler yüksek katyon değişim kapasitesi, şişme kapasitesi ve düşük hidrolik iletkenlikleri gibi yapısal özellikleri nedeniyle suda kolayca çözünüp dağılabilmektedirler. İçerdikleri montmorillonit mineralinin özelliklerine bağlı olarak ise suda az ya da çok şişmektedirler. Kalsiyum bentonit (Ca-bentonit) doğada yaygın olarak bulunmakla birlikte suda az şişme göstermektedir. Sodyum bentonit (Na-bentonit) ise Ca-bentonite kıyasla nadir bulunmakla birlikte suda daha fazla şişer [28].

Bentonitler genel olarak doğal bentonit, aktif bentonit (alkali ve asit) ve organik bentonit olarak sınıflandırılmaktadır. Alkali aktivasyon genellikle sodyum karbonat (NaHCO_3) ile gerçekleştirilir. %2-4 oranında NaHCO_3 ile aktivasyon genellikle endüstride daha düşük kalitede bentonitleri işlemek için kullanılmaktadır. Bentonitin HCl ve H_2SO_4 ile asit aktivasyonu ise yüzey alanının ve gözenekliliğinin değişmesine neden olmaktadır [28].

Bentonit rezervleri açısından Türkiye oldukça zengin bir ülkedir. Türkiye'nin toplam bentonit rezervi 281.000.000 ton olmakla birlikte en çok Tokat, Edirne, Ankara, Balıkesir ve Çankırı bölgelerinde bulunmaktadır [29]. Fiziksel ve kimyasal dayanıklılığı, şişme özelliği ve adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan bentonitler sahip oldukları özelliklerden dolayı atık su arıtımında, seramik, ilaç, gıda, kozmetik, petrol ve kağıt endüstrisinde kullanılmaktadır [27].

3. MALZEMELER ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneyisel çalışmada biyobazlı poliollerin sentezlemek amacıyla ESY (Ataman Kimya) ve DEG (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Reaksiyon süresini optimize etmek amacıyla katalizör olarak H_2SO_4 (Sigma Aldrich) kullanılmıştır.

Poliol karışımı, polieter polioller olarak NJ 4110 (Ningwu New Material), poliester polioller olarak Isoexter 4404 (Coim), alev geciktirici olarak TCPP (Jiangsu Yoke Technology), katalizörler olarak Polycat 8 ve Polycat 41 (Evonik) ve yüzey aktif madde olarak Tegostab B8522 (Evonik) kullanılarak hazırlanmıştır. PU köpük üretimi için PMDI olarak Cosmonate SR-550 (Kumho Mitsui Chemicals Inc) kullanılmıştır. Köpük yapıcı fiziksel şişirici ajan olarak n-pentan (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Elde edilen PU köpüklere inorganik katkı maddesi olarak Na-Bentonit (Eczacıbaşı-Esan) ilave edilmiştir. Polioller karışımını oluşturmak için kullanılan hammaddelerin özellikleri Tablo 3.1’de yer almaktadır.

Tablo 3.1: Polioller karışımlarındaki kimyasalların özellikleri.

Madde	Viskozite (mPa.s, 25 °C)	OH Sayısı (mgKOH/g)
Polieter polioller	3200	450
Poliester polioller	3000	240
Alev geciktirici	65	0
Su	1	6233
Katalizörler	500	815
Silikon	800	97

Sentezlenen biyobazlı poliollerin OH sayısı tayini için gerekli olan Tetrahidrofuran (THF), Tetraetilamonyumhidroksit (TBAOH) ve p-Toluensülfonil izosiyanat (TSI) ise Sigma Aldrich’den temin edilmiştir.

3.2. Kullanılan Ekipmanlar ve Cihazlar

Deneyisel çalışma boyunca hammaddelerden alınan tartımlarda Mettler Toledo marka hassas terazi kullanılmıştır. Hammaddeler Nuve marka su banyosu içerisinde şartlandırılarak $20\pm1^{\circ}\text{C}$ çalışma sıcaklığında çalışılmıştır.

Biyobazlı poliol sentezi çalışmalarında 1 litrelik beş boyunlu balon kullanılmıştır. Balon, Heidolph marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yatağına yerleştirilmiştir. Bir geri akış (reflux) kolonu, bir Heidolph marka 6000 rpm kapasiteli mekanik karıştırıcı, bir inert gaz (azot) beslemesi, bir termometre ve malzeme yüklemesi için bir boyun kullanılmıştır. Biyobazlı poliol sentezi çalışmalarında polimerizasyon reaksiyonunun izlenmesi amacıyla FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) kullanılmıştır. Sentezlenen poliollerin FTIR spektrumları elmas kristale sahip ATR ekipmanı ile Thermo Scientific marka cihazda $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu arasında 16 tarama aralığında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Omnic yazılımı ile işlenmiştir. Sentezlenen biyobazlı poliollerin OH sayıları ASTM-E1899-16 standardına göre tayin edilmiştir. OH sayısı tayininde Mettler Toledo marka potansiyometrik titrator cihazı kullanılmıştır. OH sayısı tayininde numune miktarı Eşitlik 3.1'deki gibi hesaplanarak plastik numune kabına tartım yapılır. Tartılan numune 25 ml THF içerisinde çözülür. Ardından 10 ml TSI reaktifi eklenir ve 5 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Fazla TSI reaktifini tüketmek için 0,5 ml su eklenir. Ardından tekrar 25 ml çözücü eklenir. Daha sonra 0,1 M TBAOH ile titrasyon yapılır.

$$\text{Numune miktarı (g)} = \frac{40}{\text{Beklenen OH sayısı}} \quad (2.1)$$

RPUK'ların üretilmesinde 30cm uzunluk, 30cm genişlik ve 5cm kalınlık boyutlarına sahip kalıp kullanılmıştır. Ardından elde edilen RPUK'lar 24 saat boyunca $23\pm2^{\circ}\text{C}$ sıcaklık değeri ve $\%50\pm5$ bağıl nemli ortamda şartlandırıldıktan sonra performans testleri uygulanmıştır. Üretilen köpüklere TS EN ISO 11925-2 standardına göre yanma kabini içerisinde tek kaynaklı alev testi uygulanmıştır. Numuneler 25 cm uzunluğunda 9 cm genişliğinde ve 2 cm kalınlığında kesilmiştir. Isıya dayanıklı, paslanmaz çelikten imal edilmiş ve cam ön kapağa sahip yanma kabini içerisine yerleştirilen numuneye alev, düşey eksenle 45° 'lik bir açı yapacak şekilde uygulanmıştır. Ardından ASTM D1621-16 standardı referans alınarak Zwick/Roell

marka test ekipmanında basınç dayanımı testi uygulanmıştır. Numuneler 10 mm uzunluk, 10 mm genişlik ve 5 mm kalınlık ebatlarında kullanılmıştır. Yoğunluk ölçümlerinde yaklaşık 20 cm³ hacminde köpük numune kesilerek ince bir tel yardımıyla içi su dolu hacim ölçer sıvı kabına tamamen daldırılır. Köpük numunesinin ağırlığı ölçülür. Hacim ölçer sıvı kabındaki köpüğün ağırlığından kaynaklanan seviye artışı ile köpüğün hacmi belirlenmiş olur. Hacmi ve ağırlığı belirlenen köpüğün yoğunluğu hacmi ağırlığına bölünerek hesaplanır. RPUK numunelerinin termogravimetrik analizleri Mettler Toledo TGA/SDTA851 cihazı ile yapılmıştır. Numuneler belirli miktarlarda numune kaplarına konularak sıcaklığın düzenli olarak artırıldığı bir ortamda artan sıcaklık ile numunedeki kütle değişimi ölçülmüştür. PU köpüklerin mikro yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM), 125x ve 20.000x büyütme 15 kV ışın demetli Philips XL 30 SFEG marka cihaz ile ölçülmüştür.

3.3. Deneysel Çalışmalar ve Optimizasyon

Bu tez çalışması kapsamında ilk olarak petrol bazlı polioller yerine kullanılabilecek biyobazlı polioller sentezi çalışması yapılarak reaksiyon koşulları optimize edilmiştir. Ardından petrol bazlı polioller kullanılarak üretilen RPUK'ların yoğunluk, basınç dayanımı ve yanma direnci gibi performans özelliklerini karşılayabilecek biyobazlı RPUK'lar üretilerek izosiyanat miktarı, biyobazlı polioller kullanım oranı ve inorganik katkı miktarı optimize edilmiştir. Bu bölümde yapılan deneysel çalışmalar yer almaktadır.

3.3.1. Biyobazlı Polioller Sentezi

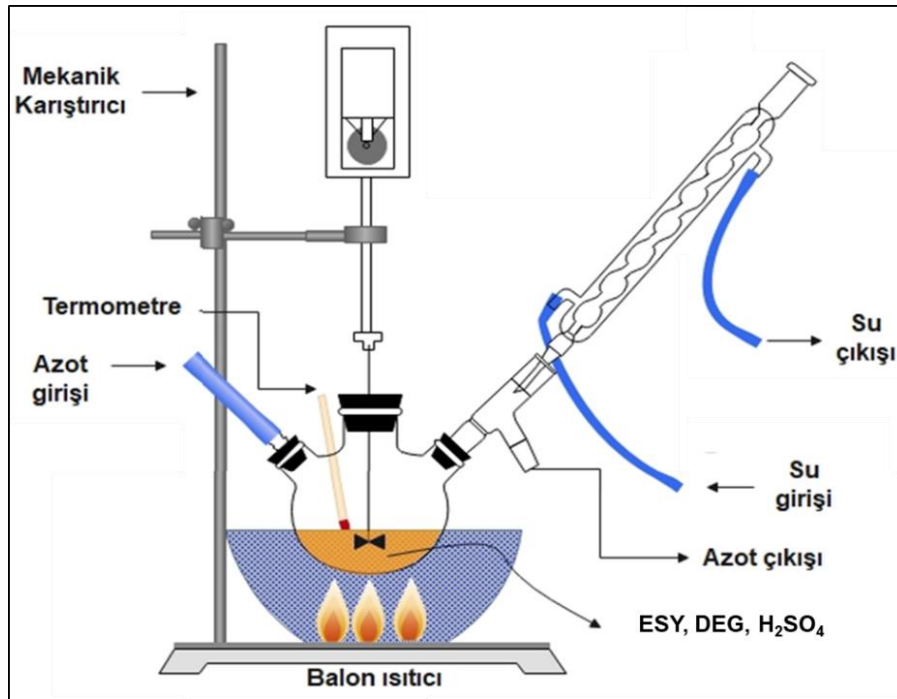
Biyobazlı polioller (ESYP), 100 g ESY (M_w: 932 g/mol) ile 68,2 g DEG'nin (M_w: 106,12 g/mol) epoksi halka açılması reaksiyonu ile Şekil 3.1'deki gibi sentezlenmiştir. Reaksiyonlarda katalizör olarak H₂SO₄ kullanılmıştır.

Epoksi gruplarının DEG'ye molar oranı 1:6'dır. Değişen sıcaklık ve katalizör oranlarında biyobazlı polioller sentezlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 60°C, 80°C ve 95°C'dir. Katalizörün konsantrasyonu, ESY ve DEG'nin toplam ağırlığının %0,1, %0,2, %0,3, %0,5 ve %1'i kadardır. Biyobazlı poliollerin sentezlendiği deneysel çalışmalar Tablo 3.1'de özetlenmiştir.

Tablo 3.2: ESYYP'lerin sentezlenme deney koşulları.

Poliol	ESY (g)	DEG (g)	H ₂ SO ₄ (%)	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon süresi (saat)
ESYP1	100	68,2	1	95	2
ESYP2	100	68,2	1	60	8
ESYP3	100	68,2	0,1	95	6
ESYP4	100	68,2	0,2	95	4
ESYP5	100	68,2	0,3	95	3
ESYP6	100	68,2	0,1	80	7
ESYP7	100	68,2	0,3	80	6
ESYP8	100	68,2	0,5	80	4

Deneyisel çalışmalarda ilk olarak ESY balon içerisine eklenmiştir. Isıtmak amacıyla 50°C sıcaklıkta yaklaşık 30 dk karıştırıldıktan sonra deneyisel çalışma için belirlenen sıcaklık değerlerine (60°C, 80°C ve 95°C) ulaşıldıktan sonra DEG eklenmiştir. Ardından belirli konsantrasyondaki (%0,1, %0,2, %0,3, %0,4, %0,5 ve %1) katalizör yarım saat aralıklarla eklenerek sentez işlemleri tamamlanmıştır. Tüm çalışmalarda katalizör eklemeleri 90 dk içerisinde tamamlanmıştır. Elde edilen biyobazlı poliollerin FTIR spektrumları karşılaştırılarak ve OH sayısı analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.2: Biyobazlı poliol sentezi deney düzeneği.

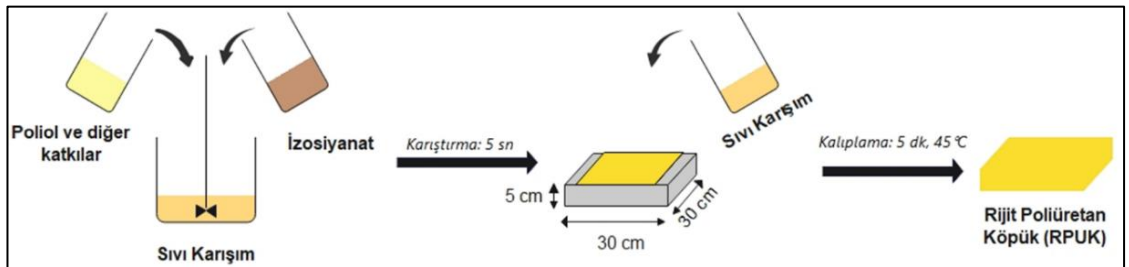
3.3.2. RPUK'ların Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılacak PMDI oranını belirlemek, biyobazlı polioller miktarını tespit etmek ve ilave edilecek bentonit miktarını analiz etmek amacıyla RPUK'lar hazırlanmıştır. İlk olarak polieter polioller, poliestere polioller, alev geciktirici, katalizörler, yüzey aktif madde/silikon, su ve pentan yaklaşık 3 dk 1000 rpm karıştırma hızında karıştırılarak polioller karışımı hazırlanmıştır. PU sert segment miktarını optimize etmek amacıyla polioller karışımları ile PMDI'nın 1:1,6, 1:1,7, 1:1,8 ve 1:2,35 OH:NCO oranında reaksiyonları sonucunda RPUK'lar elde edilmiştir. Tablo 3.3'te üretilen RPUK'ların bileşenlerinin bilgisi yer almaktadır.

Tablo 3.3: RPUK hammaddeleri.

Hammadde	P1	P2	P3	P4
	Miktar (%)			
Polieter polioller	50	50	50	50
Poliester polioller	50	50	50	50
ESYP	0	0	0	0
Alev geciktirici	15	15	15	15
Su	2	2	2	2
Katalizörler	3,5	3,5	3,5	3,5
Silikon	2	2	2	2
n-Pentan	10	10	10	10
PMDI	160	170	180	235

Şekil 3.3'te gösterildiği gibi polioller karışımları ve PMDI, 3000 rpm karıştırma hızında 5 saniye boyunca mekanik karıştırıcıda karıştırılarak 30cm×30cm×5cm ölçülerinde metal kapalı kalıplara dökülerek 5 dakika boyunca 45°C kalıp sıcaklığında bekletilmiştir. Kalıptan alınan numuneler 23±2°C sıcaklık değerine ve %50±5 bağıl nem koşuluna sahip ortamda 24 saat bekletilerek reaksiyonun tamamlanması beklenmiş ve performans testleri için uygun boyutlarda kesilmiştir.



Şekil 3.3: RPUK'ların hazırlanmasının şematik gösterimi.

Sentezlenen biyobazlı polioller kullanılarak poliöl karışımları elde edilmiştir. Değişen oranlarda biyobazlı polioller kullanılarak Şekil 3.3'teki gibi RPUK'lar hazırlanmıştır. Tablo 3.4'te değişen oranlarda ESY kullanılarak hazırlanan RPUK'ların içerik bilgisi yer almaktadır.

Tablo 3.4: Biyobazlı RPUK hammaddeleri.

Hammadde	P5	P6	P7	P8	P9
	Miktar (%)				
Polieter poliöl	40	30	20	10	0
Poliester poliöl	50	50	50	50	50
ESYP	10	20	30	40	50
Alev geciktirici	15	15	15	15	15
Su	2	2	2	2	2
Katalizörler	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Silikon	2	2	2	2	2
n-Pentan	10	10	10	10	10
PMDI	180	180	180	180	180

Son olarak da ESYP'lerin içerisine inorganik dolgu malzemesi olarak bentonit ilave edilerek RPUK'lar üretilmiştir. Bentonit ilave edilen RPUK'ların formülasyon oranları Tablo 3.5'te gösterilmiştir.

Tablo 3.5: Bentonit ilaveli biyobazlı RPUK hammaddeleri.

Hammadde	P10	P11	P12	P13
	Miktar (%)			
Polieter poliöl	10	10	10	10
Poliester poliöl	50	50	50	50
ESYP	40	40	40	40
Alev geciktirici	15	15	15	15
Su	2	2	2	2
Katalizörler	3,5	3,5	3,5	3,5
Silikon	2	2	2	2
n-Pentan	10	10	10	10
PMDI	180	180	180	180
Bentonit	2,5	5	7,5	10

Elde edilen köpüklere basınç dayanımı, alev boyu, yoğunluk testleri yapılarak TGA ve SEM analizleri uygulanmıştır.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada; yalıtım sektöründe yaygın olarak kullanılan RPUK'ların formülasyonunda kullanılmak üzere epoksi halka açılması reaksiyonuyla biyobazlı polioller sentezlenmiştir. Petrol bazlı poliollerin yerine kullanılmak üzere sentezlenen biyobazlı poliollerin yapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Yanmazlığın artmasına katkıda bulunması amacıyla sentezlenen biyobazlı poliollere bentonit katkısı ilave edilerek RPUK'lar üretilmiştir. Akabinde RPUK'ların SEM ve TGA analizleri yapılmış olup yanma, yoğunluk ve basınç dayanımları incelenmiştir.

4.1. ESYN'lerin Yapı Analizi

ESYN'nin DEG ile epoksi halka açılması reaksiyonu belirli konsantrasyonlarda katalizör varlığında çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Biyobazlı poliollerin sentezi FTIR spektrumu karşılaştırmaları, OH sayısı ölçümleri ve renk değişimi gözlemleri yapılarak takip edilmiştir.

RPUK'ların sahip oldukları yüksek rijitliğin sağlanabilmesi amacıyla kullanılan poliollerin OH sayısı değerleri 250 mgKOH/g'ın üzerindedir [30]. Bu nedenle sentezlenen ESYN'lerin ESY:DEG molar oranı 1:6 olduğundan teorik olarak hesaplanan OH sayısı 429 mgKOH/g'dır. OH sayısı tayini sonuçları Tablo 4.1'de özetlenmiştir.

Tablo 4.1: ESYN'lerin OH sayısı tayini sonuçları.

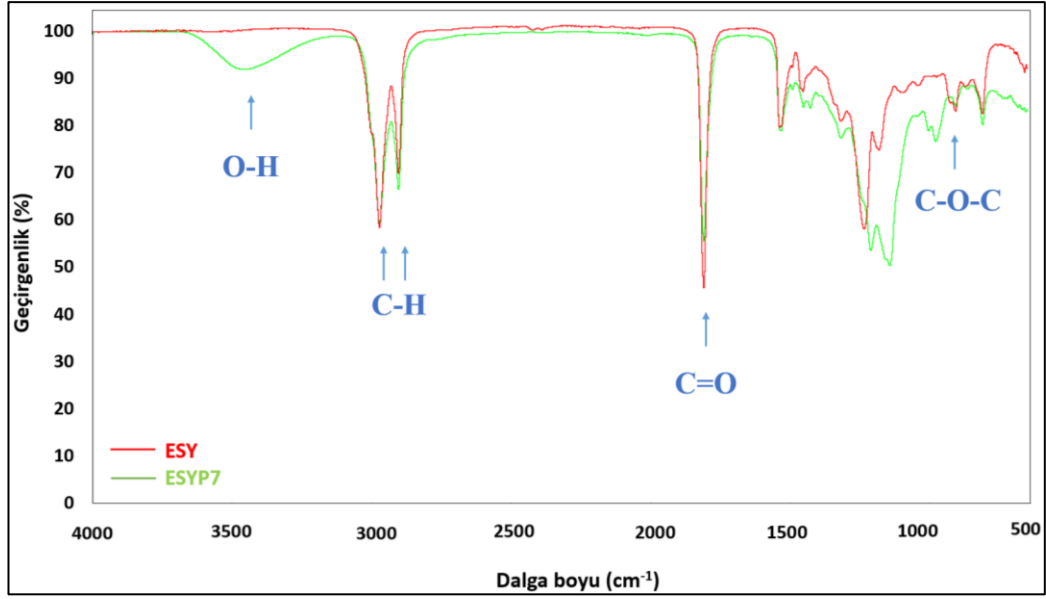
Poliol	Deneysel OH sayısı (mgKOH/g)
ESYP1	418,78
ESYP5	595,60
ESYP7	440,59
ESYP8	643,50

OH sayısı tayini sonuçlarının hesaplanan teorik değer ile karşılaştırması yapıldığında ESYN1 ve ESYN7'nin teorik değere yakın olduğu ESYN5 ve ESYN8'in teorik değerinin çok üzerinde olduğu görülmektedir. ESYN5 ve ESYN8'de aynı zamanda faz ayrımı da gözlemlenmiştir. Bu farklılığın oluşması sentez esnasında reaksiyona

girmemiş DEG'nin varlığı ve yan reaksiyonların meydana gelmiş olabileceği şeklinde ifade edilebilir. Reaksiyona girmemiş glikol, biyobazlı poliolden ayrılarak yeni bir faz oluşturabilmektedir [31]. DEG'nin OH sayısı da yüksek (1058,5 mgKOH/g) olduğundan dolayı ESPY5 ve ESY8'de meydana gelen bu OH sayısı yüksekliği ortamda reaksiyona girmemiş DEG'nin varlığı olarak ifade edilebilir. ESY1 ve ESY7'de ise sentez sonucunda homojen polioller elde edilmiş olup poliollerin renkleri sarı ve berraktır. ESY ve DEG arasında meydana gelen epoksi halka açılması reaksiyonunda gerçekleşebilecek yan reaksiyonlardan birisi ESY'nin serbest yağ asitleri ile DEG'nin -OH grupları arasında meydana gelebilecek reaksiyondur [32]. ESY1'in OH sayısının teorik değerin altında olması, meydana gelen yan reaksiyon sonucunda ortamdaki serbest -OH grubunun azalması biyobazlı poliölün OH sayısının da azalmasına neden olduğu şeklinde açıklanabilir.

Sentezlenen biyobazlı poliollerin reaksiyon takibi yarım saat aralıklarda yapılan FTIR spektrumlarının karşılaştırılması ile yapılmıştır. FTIR spektrum takibi Şekil 4.1'de gösterildiği gibi ESY ile yapılmıştır. 1740 cm^{-1} dalga boyundaki spektrum ESY'deki trigliseritlerin C=O bağlarını gösteren karakteristik pikidir. Aynı zamanda 2924 cm^{-1} ve 2859 cm^{-1} dalga boyundaki piklerde sırasıyla -CH₂ ve -CH₃ gruplarındaki C-H bağlarını göstermektedir. ESY spektrumunda 821 cm^{-1} ve 833 cm^{-1} aralığındaki dalga boyunda karakteristik pikleri tespit edilmiştir. Bu karakteristik pikler epoksi gruplarına aittir. Epoksi halka açılması reaksiyonuyla sentezlenen biyobazlı poliollerde bu karakteristik piklerin kaybolması beklenmektedir. ESY7 spektrumunda bu pikler gözlemlenmediği için oksiran halkalarının açıldığı söylenebilmektedir. Ayrıca ESY'de bulunmayan ve biyobazlı poliölde gözlemlenen 3355 cm^{-1} dalga boyunda hidroksil gruplarından gelen -O-H fonksiyonel grubu pikleri gözlemlenmiştir. Bu durum ESY ve DEG arasında meydana gelen epoksidasyon reaksiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiği ve oluşan biyobazlı poliölün -OH grubuna sahip olduğu şeklinde yorumlanabilmektedir [30].

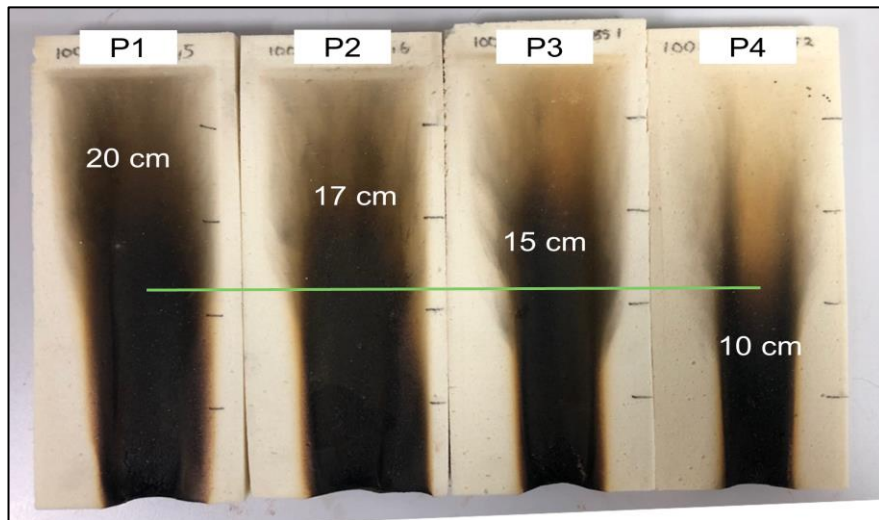
OH sayısı tayini ve FTIR spektrumları ile analiz edilen biyobazlı poliollerden ESY1 ve ESY7 hedeflenen OH sayısına yakın olarak sentezlenmiştir. ESY1 sentezinde %1, ESY7 sentezinde ise %0,3 H₂SO₄ kullanılmıştır. PU reaksiyonunda ortamda bulunan asit, izosiyanat ile reaksiyona girerek karbon monoksit gazının açığa çıkmasına neden olmaktadır [33]. Bu nedenle asit miktarını minimum seviyede tutmak amacıyla biyobazlı RPUK üretiminde poliöl olarak düşük asit sayısına sahip ESY7 tercih edilmiştir.



Şekil 4.1: Epoksilenmiş soya yağı ve biyobazlı poliölün FTIR spektrumları.

4.2. Optimum PMDI Miktarının Tespiti

RPUK üretiminde kullanılacak sert segment miktarını belirleyebilmek ve PU yanma davranışına etkisini incelemek amacıyla değişen OH:NCO oranlarında RPUK'lar üretilmiştir. Poliöl karışımları ile PMDI'nın 1:1,6, 1:1,7, 1:1,8 ve 1:2,35 OH:NCO oranında reaksiyonu sonucunda RPUK'lar elde edilmiştir. Üretilen köpüklere tek kaynaklı alev testi uygulanarak alev boyları ölçülmüştür. Köpüklerin alev boyu test sonuçları Şekil 4.2'de gösterilmektedir.



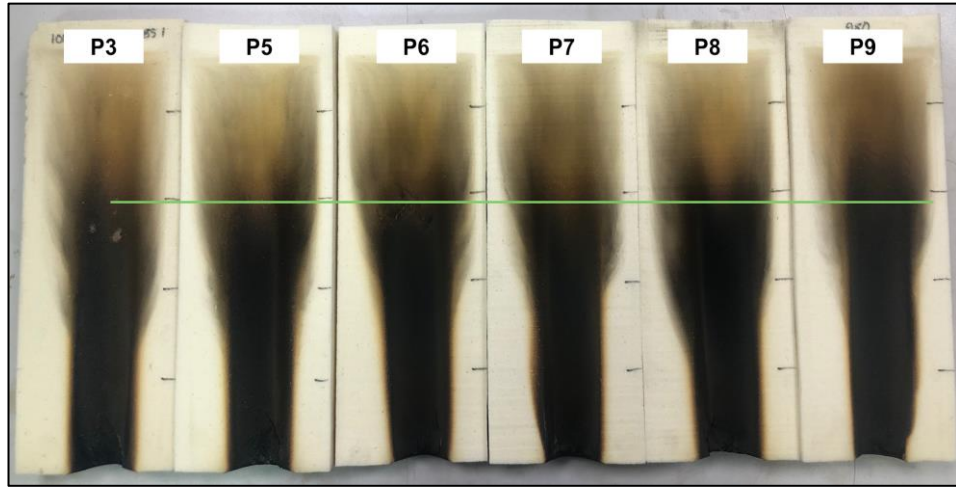
Şekil 4.2: PMDI oranı farklı RPUK'ların tek kaynaklı alev testi sonuçları.

Köpüklerin alev boyları karşılaştırıldığında P1 20 cm, P2 17 cm, P3 15 cm ve P4 10 cm alev boyuna sahiptir. PU'ların ısı kararlılıklarını ve yanma dirençlerini etkileyen en önemli parametrelerden birisi olan izosiyanatın simetrisidir [18]. Deneysel çalışmalarda kullanılan PMDI oranının artmasıyla birlikte köpüklerin alev boylarında azalma görülmüştür. Bunun nedeni PMDI'nın simetrik ve aromatik yapıya sahip olmasından dolayı RPUK'nın kristalinitesinin artmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca RPUK'ların yanma dirençlerinin artması, PU reaksiyonunda fazla izosiyanatlar kendileriyle reaksiyona girerek poliizosiyanüratları oluşturduklarından ve ısıl bozunma sıcaklığı yüksek olan izosiyanürat bağlarının oluşmasından kaynaklandığı şeklinde açıklanabilmektedir [18]. Yapılan literatür araştırmalarında OH:NCO oranı 1:2'den 1:4'e yükseltilecek bir çalışmada sert segment miktarının artması ısıl bozunma sıcaklığının ve yoğunluğunun artmasını sağlamıştır [34]. P4 köpüğün alev boyu oldukça kısa olmasına rağmen OH:NCO oranı 1:2,35 olduğundan kalıp içerisinde köpüğün yayılması zayıf kalmıştır. Sert segment miktarının artması köpüğün kristalinitesinin artmasına neden olduğundan dolayı reaksiyonda kullanılan köpüğün şişmesini ve kalıbı doldurmasını sağlayan şişirici ajan, katalizör ve yüzey aktif maddelerin ağırlıkça miktarları azalmıştır. Bu nedenle P4, kalıbı tam olarak dolduramamıştır. Alev boyunun 15 cm olması ve kalıp içerisinde köpüğün yayılması uygun olduğundan 1:1,8 OH:NCO oranı ile çalışmalara devam edilmiştir.

4.3. Biyobazlı RPUK'ların Alev Boyu Testi

Sentezlenen biyobazlı poliollerden OH sayısı 440,59 mgKOH/g olan ESY7 kullanılarak RPUK'lar üretilmiştir. Petrol bazlı PU üretiminde kullanılan bileşenlerden birisi olan polieter poliolun OH sayısı ESY7 ile yakın olduğu için belirli oranlarda birbirinin muadili olarak kullanılarak deneysel çalışmalar yapılmıştır. Sentezlenen köpüklerin OH:NCO oranları 1:1,8'dir. Bileşen oranları olarak P3 köpüğün oranları kullanılmıştır. %50 oranında polieter poliol içeren PU köpüğün yanma direnci, yoğunluk ve basınç dayanımı test sonuçlarını karşılayabilecek biyobazlı poliol miktarını belirleyebilmek amacıyla sentezlenen ESY7, %10, %20, %30, %40 ve %50 oranlarında kullanılarak biyobazlı RPUK'lar üretilmiştir. Elde edilen biyobazlı RPUK'lara ilk olarak tek kaynaklı alev testi uygulanmıştır. Köpüklerin yanma performansları Şekil 4.3'te gösterilmektedir.

Biyobazlı RPUK'ların alev boyları karşılaştırıldığında tamamı ESYF içeren köpük (P9) dışındaki tüm köpüklerin alev boyu 15 cm çıkmıştır. Bu durum sentezlenen ESYF'nin homojen olarak elde edilmesi ve yüksek OH sayısına sahip olması şeklinde açıklanabilir. Homojen olarak elde edilen ESYF, PU köpük içerisinde faz ayrımına neden olmayarak düzenli hücre boyutu dağılımını sağlamıştır [35]. Aynı zamanda polieter poliol yerine kullanılmak üzere polieter poliolün OH sayısına yakın bir değerde biyobazlı poliol sentezlendiği için yüksek OH sayısı ile RPUK'ların yangın dirençleri korunmuştur. OH sayısının artması ve aromatik yapıda poliollerin kullanılması poliollerin reaktivitesini artırdığından dolayı PU'ların ısıl kararlılıkları yükselmektedir [18]. OH sayısı daha düşük bir değere sahip biyobazlı poliol RPUK üretiminde kullanıldığında köpük alev boyunun yükselmesi beklenmektedir. Bu durumla karşılaşmamak adına yüksek OH sayısı değerine ve aromatik yapıya sahip biyobazlı polioller sentezlenerek RPUK'ların yanma davranışlarının iyileştirilebileceği önerilmektedir. Genel olarak deneysel çalışmada biyobazlı poliol kullanımının yanma davranışına olumsuz etkisi gözlemlenmemiştir.



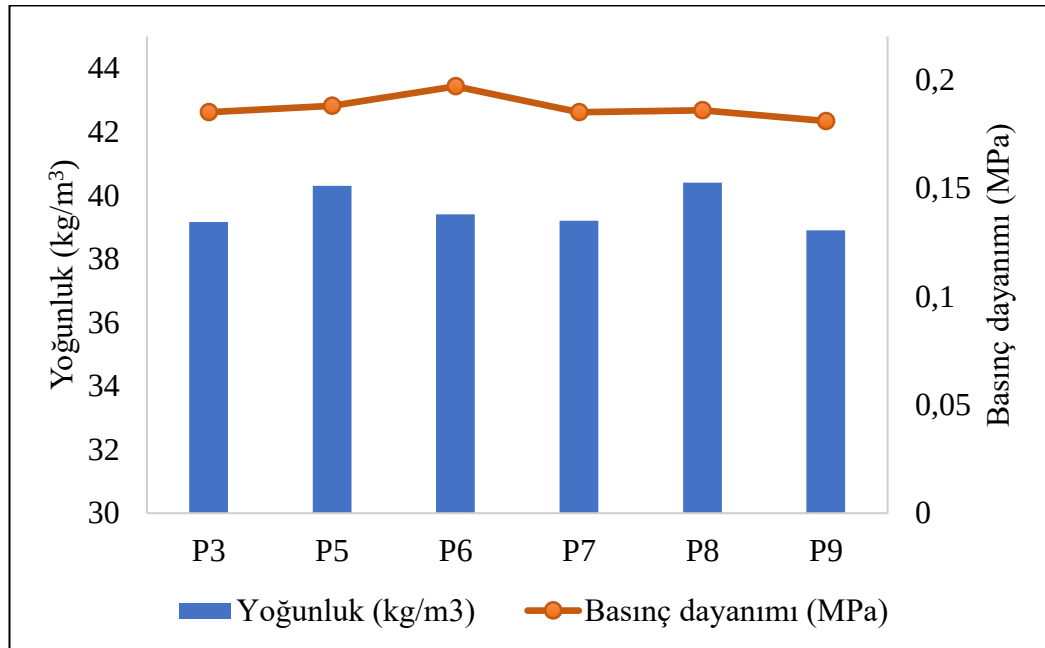
Şekil 4.3: Biyobazlı poliol oranı farklı köpüklerin tek kaynaklı alev testi sonuçları.

4.4. Biyobazlı RPUK'ların Yoğunluk ve Basınç Dayanımı

İnşaat sektöründe yaygın olarak kullanılan RPUK'lar için yoğunluk ve basınç dayanımı önemli performans parametreleri arasındadır. Yapılan literatür araştırmalarında bitkisel yağlardan sentezlenen polioller ile üretilen RPUK'ların yoğunluklarının azaldığı görülmüştür. Kolza tohumundan biyobazlı poliol

sentezlenerek elde edilen bir çalışmada petrol bazlı poliöl ile birlikte %30, 50 ve 70 oranında biyobazlı poliöl kullanılarak RPUK elde edilmiştir. Bitkisel kökenli hammadde miktarının artışı köpük yoğunluğunun 39 kg/m^3 'ten 35 kg/m^3 'değerine düşmesine neden olmuştur. Bu parametredeki düşüşün nedeni olarak sentezlenen biyobazlı poliölün OH sayısının, yerine kullanıldığı petrol bazlı poliölün OH sayısından düşük olmasından kaynaklanması olarak bildirilmiştir. Düşük OH sayısına sahip poliollerin kullanımı reaksiyona girecek izosiyanat miktarını da azaltacağından PU yoğunluğu azalmaktadır [36].

Yalıtım uygulamalarında kullanılan RPUK'ların üretimine yönelik standartlar bu malzemelerin yoğunluklarının $37\text{-}43 \text{ kg/m}^3$ aralığında olması gerektiğini belirtmektedir [31]. Bu tez çalışması kapsamında yapılan RPUK üretiminde kullanılan biyobazlı poliöl oranının artırılması Şekil 4.4'te gösterildiği gibi köpüğün yoğunluğuna olumsuz etkide bulunmamıştır. Biyobazlı poliöl kullanılmadan üretilen köpüğün (P3) yoğunluk ölçüm sonucu $39,16 \text{ kg/m}^3$ iken %10, %20, %30, %40 ve %50 ESY içeren köpüklerin (P5, P6, P7, P8, P9) yoğunluk ölçüm sonuçları sırasıyla $40,3 \text{ kg/m}^3$, $39,4 \text{ kg/m}^3$, $39,2 \text{ kg/m}^3$, $40,4 \text{ kg/m}^3$ ve $38,9 \text{ kg/m}^3$ 'tür. Biyobazlı RPUK'ların üretiminde kullanılan ESY7 biyobazlı poliölünün OH sayısının petrol bazlı poliöl ile yakın bir değerde olması literatürdeki çalışmaların aksine yoğunluğun korunmasını sağlamıştır.

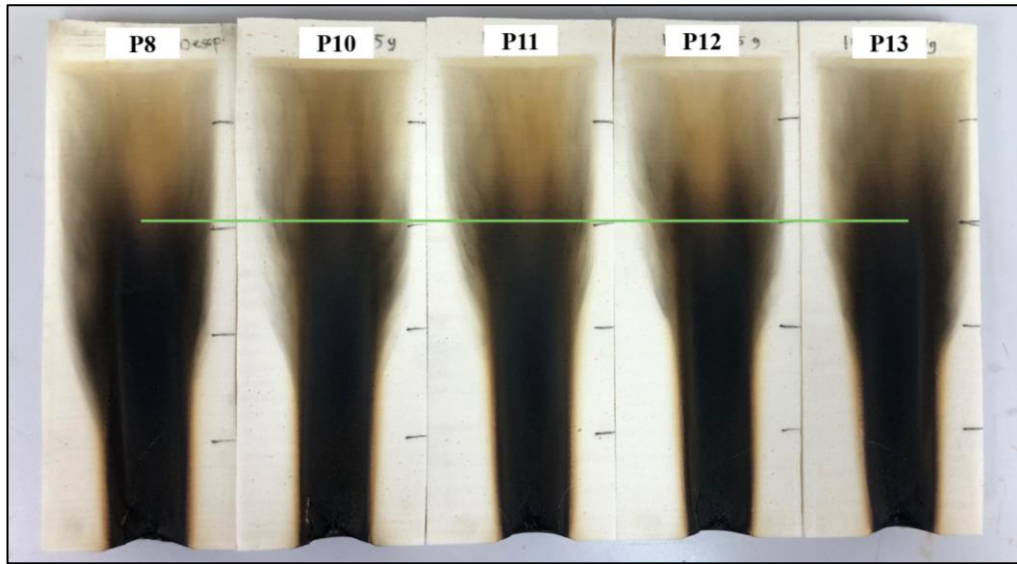


Şekil 4.4: Biyobazlı poliöl oranı değişen RPUK'ların yoğunluk ve basınç dayanımı test sonuçları.

RPUK'lar için önemli bir diğer performans parametresi ise basınç dayanımıdır. Çoğunlukla çalışma koşulları altında basınç yüklerine maruz kalan ısı yalıtım malzemelerinin yüklere karşı dayanıklı olması beklenmektedir. Tez çalışması kapsamında Şekil 4.4'te gösterilen artan miktarlarda biyobazlı polioller kullanılması köpüklerin basınç dayanımı sonuçlarına yoğunluk ölçümlerinde de olduğu gibi olumsuz bir etkisi olmamıştır. Yoğunluk sonuçlarına benzer bu değerler sentezlenen biyobazlı poliollerin OH sayısının petrol bazlı polioller ile eşdeğer olmasından kaynaklanmaktadır.

4.5. İnorganik Katkı Malzemesinin Yanmazlık Üzerindeki Etkisi

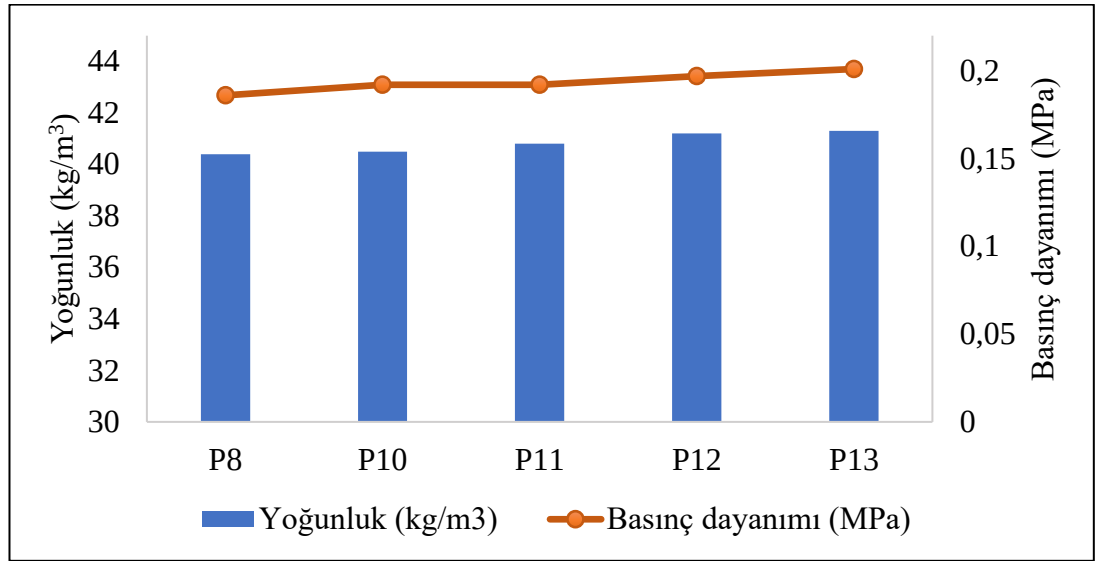
Bu çalışmada, petrol bazlı hammaddelerin kullanımı azaltmak amacıyla maliyeti düşük ve doğada kolaylıkla bulunabilen inorganik katkı malzemesi kullanılmıştır. Biyobazlı polioller kullanılarak elde edilen RPUK'ların mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ve yangın dirençlerinin artırılması amacıyla ESY'lerin içerisine 2,5, 5, 7,5 ve 10 g oranlarında bentonit ilave edilerek RPUK'lar üretilmiştir. Elde edilen köpüklere alev boyu, yoğunluk ve basınç dayanımı testleri uygulanmıştır.



Şekil 4.5: Bentonit ilaveli biyobazlı RPUK'ların tek kaynaklı alev testi sonuçları.

Biyobazlı RPUK'lara uygulanan alev testi sonuçları Şekil 4.5'te, yoğunluk ve basınç dayanımı test sonuçları ise Şekil 4.6'da gösterilmektedir. 2,5, 5 ve 7,5 g bentonit içeren köpüklerin alev boyları sabit kalmıştır. İnorganik katkı malzemesi kullanılarak

yapılan çalışmalarda kullanılan katkı miktarına bağlı olarak RPUK hücre boyutunun küçülmesi nedeniyle mekanik özelliklerinin iyileştiği bilinmektedir [37]. 10g bentonit içeren köpüğün yanma performansındaki düşüş ise bentonit miktarının miktarca fazla olmasından dolayı karışım içerisinde topaklanma yapmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Biriken bentonitler polimer bağını zayıflattığı için RPUK'ların hücre boyutu büyümekte ve yanma direncini düşürmektedir. Genel olarak köpüklerin yanma performansları belirli seviyede (15 cm) tutulmuş olmasına karşın yoğunluk ve basınç dayanımı değerleri kısmen iyileşmiştir. Yalıtım malzemelerinden beklenen mekanik özelliklere uygun olarak değişen oranlarda bentonit katkısı kullanımı RPUK'ların yoğunluk ve basınç dayanımı değerlerini değiştirmemiştir. Bununla birlikte yapılan literatür çalışmalarında da bu duruma benzer sonuçlar kaydedilmiştir. RPUK içerisindeki inorganik katkı malzemesinin artışı poliöl karışımı içerisinde bulunan jelleşme ve şişirme katalizörlerinin ağırlıkça miktarlarını azalttığından dolayı köpüğün kalıp içerisinde ilerlemesi ve kalıbı doldurması yavaşlamaktadır. Bu durum da yoğunluk artışına dolayısıyla da basınç dayanımının artışına neden olmaktadır [38].

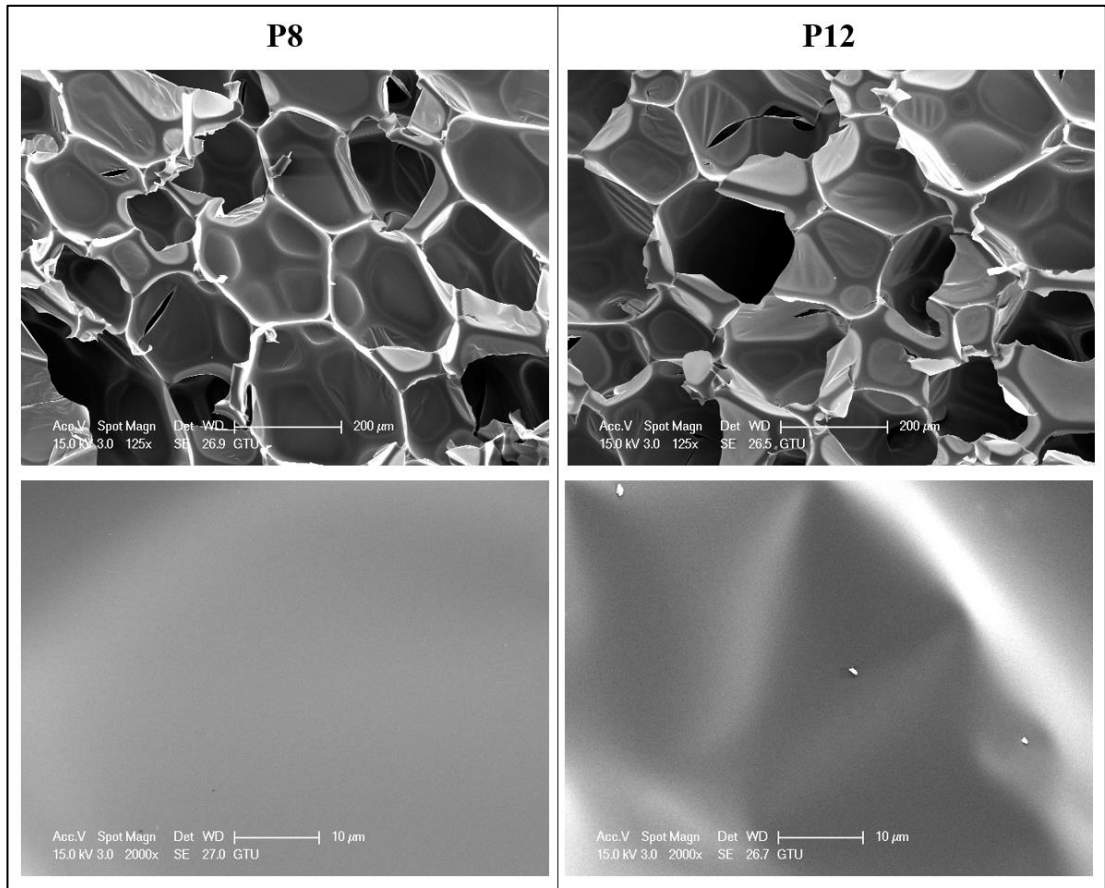


Şekil 4.6: Bentonit oranı değişen RPUK'ların yoğunluk ve basınç dayanımı test sonuçları.

İnorganik katkı miktarının belirlenmesi RPUK'nın performans kriterleri açısından önemlidir. Bu nedenle yanma performansı, yoğunluk ve basınç dayanımı test sonuçları karşılaştırıldığında maksimum miktarda bentonit kullanılarak P12 köpüğünün beklenen mekanik özelliklerini sağladığı görülmektedir.

4.6. Biyobazlı RPUK'ların Morfolojilerinin İncelenmesi

RPUK'ların özelliklerini etkileyebilecek en önemli faktörlerden birisi hücre morfolojisi, hücre boyutu ve tipine, poliol ve izosiyanat karışımının viskozitesine ve sıcaklığına bağlıdır. Tüm bu parametreler ise RPUK'ların fiziksel ve mekanik özelliklerini etkilemektedir [35]. Bu çalışmada, bentonit ilavesinin köpüğün hücre morfolojisine etkisinin incelenebilmesi amacıyla bentonit ilavesiz biyobazlı RPUK'lar ile bentonit ilaveli RPUK'ların taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleri alınarak yapısal özellikleri incelenmiştir. Elde edilen köpüklerin SEM görüntüleri Şekil 4.7'de verilmektedir.



Şekil 4.7: Bentonit ilavesiz RPUK (P8) ve bentonit ilaveli RPUK (P12) SEM görüntüleri.

Hücre boyutu dağılımı karşılaştırıldığında bentonit ilaveli köpüğün hücre boyutunun küçüldüğü ancak hücre boyutu dağılımının düzensiz olduğu görülmektedir. Bu durum inorganik katkı maddesi miktarı ve boyutu ile ilgilidir [39]. Önceki bölümde

aktarılan RPUK'ların yanma performanslarındaki kısmen iyileşme de bu durumdan kaynaklanmaktadır. Hücre boyutu dağılımı homojen olmadığından dolayı köpüğün farklı bir bölgesinden alınan numunenin aynı yükseklikte alev boyunu sağlamayacağı öngörülmektedir.

Aynı zamanda SEM görüntüleri ile birlikte bentonit katkısız RPUK'ların hücre duvarının daha pürüzsüz olduğu, bentonit ilaveli RPUK'nın ise hücre duvarlarının kabarık ve partikül içerdiği görünmektedir. Bu durum bentonitin hücre duvarlarında birikmesinin bir göstergesi olarak açıklanabilmektedir. Yapılan literatür araştırmalarında da özellikle 65 kg/m^3 yoğunluk değerinin altındaki RPUK'larda inorganik katkı ilavesinin hücre boyutu dağılımını olumsuz etkilediği belirtilmektedir. Ayrıca inorganik katkı malzemelerinin hücre açıcı olarak özellik gösterdiği çalışmaların yanı sıra özellikle yüksek yoğunluklu PU'larda hücre boyutunu küçülten ve kapalı hücre oranını artıran çalışmalar da mevcuttur [40]. Tez çalışması kapsamında üretilen RPUK'ların ortalama yoğunlukları 40 kg/m^3 olduğundan dolayı bentonit ilavesinin hücre boyutunu kısmen küçülttüğü fakat hücre boyutu dağılımının homojen olmadığı tespit edilmiştir.

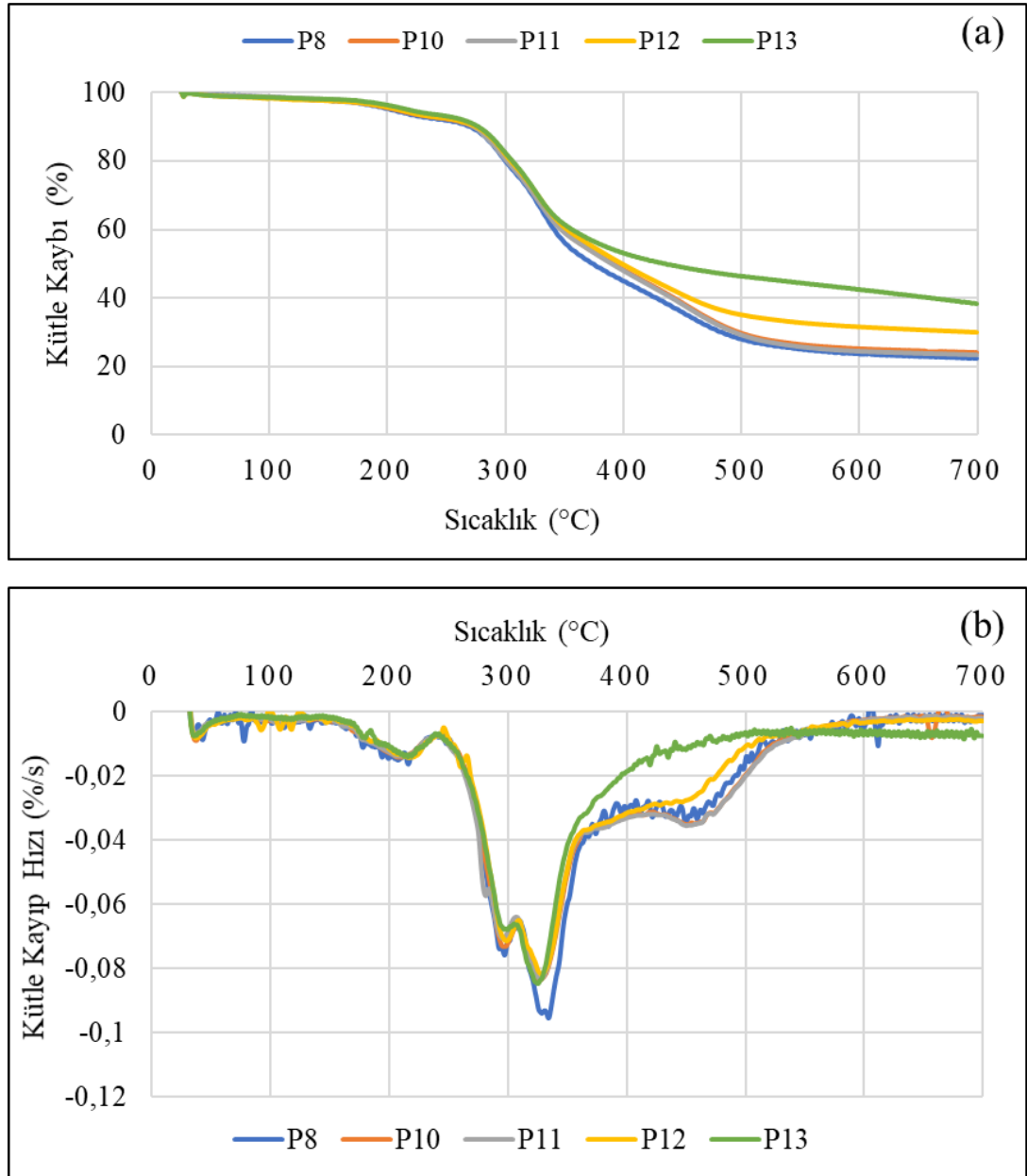
4.7. Biyobazlı RPUK'ların Termogravimetrik Analizleri

PU'ların ısı kararlılıkları kimyasal yapı, bileşim, kimyasalların moleküler ağırlığı ve moleküller arası etkileşimler gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Isı yalıtım uygulamalarında yaygın olarak kullanılan RPUK'ların ısı kararlılıklarına bentonit ilavesinin etkisinin incelenmesi amacıyla TGA ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.8'de 0, 2,5, 5, 7,5 ve 10g bentonit katkısının TG (kütle değişimi) ve DTG (kütle değişim hızı) grafikleri gösterilmektedir.

İncelenen RPUK'ların yaklaşık 270°C 'ye kadar ısı kararlılıklarını koruduğu görülmüştür. Üretan bağı ayrışma sıcaklığının ($150\text{-}220^\circ\text{C}$) üzerinde olan bu değer, RPUK formülasyonlarında OH:NCO oranı olarak 1:1,8 oranı kullanıldığı için sert segment miktarının yüksek olması ve yaklaşık 350°C 'de ayrışan izosiyanürat bağlarını içermesinden kaynaklanmaktadır [18].

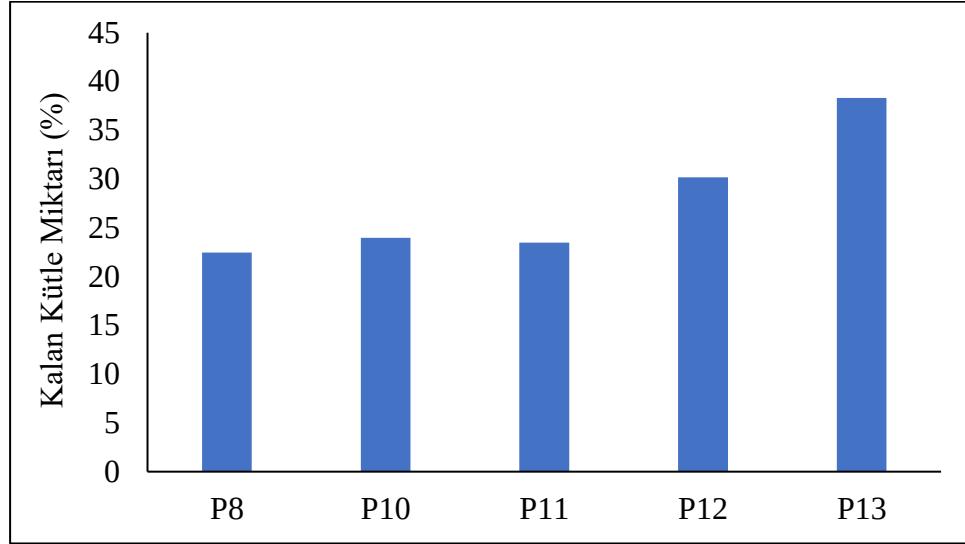
Deneyisel çalışmadaki RPUK'ların %10 kütle kayıpları $270\text{-}277^\circ\text{C}$ 'de meydana gelmiştir. %50 kütle değişiminin meydana geldiği sıcaklık değerleri incelendiğinde Bentonit içermeyen köpük (P8) için kütle değişimi 371°C 'de, 2,5 g bentonit içeren

köpük (P10) için 386°C’de, 5 g bentonit içeren köpük (P11) için 388°C’de, 7,5 g bentonit içeren köpük (P12) için 395°C’de ve 10 g bentonit içeren köpük (P13) için 422°C’de meydana gelmiştir. RPUK’ların 700°C’de kalan kütle miktarları Şekil 4.9’da belirtilmiştir. Bentonit ilavesi 2,5 g ve 5 g olduğunda köpüklerin kalan kütle miktarlarında kısmen iyileşme olsa da özellikle 7,5g ve 10 g bentonit ilavesinin kalan kütle miktarını %22,5’ten sırasıyla %30,2 ve %38,3’e ulaştırmıştır. Genel olarak RPUK’lardaki bentonit miktarı arttıkça ısıl kararlılık ve kalan kütle miktarı artmakta ve kütle değişim hızı düşüş göstermiştir.



Şekil 4.8: Bentonit ilaveli biyobazlı RPUK’ların a) TG ve b) DTG grafikleri.

Artan kütle miktarı ile RPUK'ların ısı performanslarının iyileşmesi, 600°C'ye kadar ısı kararlılığını koruyabilen [38] bentonitlerin PU köpük içerisinde miktarları arttıkça PU ısı bozunma sıcaklıklarını da artırmasını sağlaması ile açıklanabilmektedir. Ayrıca bentonit ilavesi ile kütlece ısı kararlılığı düşük komponentlerin miktarları azaldığı için kalan kütle miktarındaki artış meydana gelmiştir.



Şekil 4.9: Bentonit ilaveli biyobazlı RPUK'ların 700°C'deki kalan kütle miktarları.

Literatürde bitkisel yağlardan elde edilen PU'ların petrol bazlı PU'lara kıyasla ısı kararlılıklarının daha yüksek olduğunu gösteren çalışmalar mevcuttur. Esas olarak üretilen bağlarının varlığından dolayı 150-220°C'de bozulan biyobazlı poliollerle üretilen PU'ların ayrışması üç aşamada gerçekleşmektedir. İlk olarak izosiyanat ve alkolün ayrışması, ardından birincil amin ve olefin oluşumu son olarak da sekonder amin oluşumu şeklindedir. Soya yağı bazlı polioller, hint yağı bazlı polioller ve petrol bazlı polioller olan polioksipropilen bazlı polioller ve MDI kullanılarak hazırlanan bir çalışmada RPUK'ların %20 ve %50 kütle kaybında biyobazlı poliollerin ısı kararlılıklarının petrol bazlı poliollerle elde edilen RPUK'lardan daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum bitkisel yağların sahip oldukları doymamışlık derecesinin bir sonucu olarak açıklanabilmektedir. Doymamışlık derecesi yüksek olan bitkisel yağlardan sentezlenen polioller yüksek OH sayısına sahip olmaktadır. Bu durumda poliollerin işlevselliğini artıracağından moleküler arası etkileşimler artarak PU kristalinitesi yükselmektedir ve ısı kararlılık artmaktadır [41].

5. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında, yalıtım sektöründe yaygın olarak kullanılan yangın direnci yüksek RPUK'ların üretilmesi amacıyla PU temel hammaddelerinden birisi olan poliöl bileşeni biyobazlı olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen biyobazlı poliöl ve üretilen RPUK'ların analiz çalışmaları sonuçları aşağıdaki şekilde özetlenebilmektedir:

- İlk olarak, ESY'nin -O-H grubu içeren DEG ile katalizör varlığında epoksi halka açılması reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilere göre; belirlenen OH sayısına sahip poliöl üretimi %0,3 H₂SO₄ katalizör varlığında, 80°C reaksiyon sıcaklığı ve 6 saat reaksiyon süresinde gerçekleşmiştir.
- Sentezlenen poliölün RPUK hammaddesi olarak kullanılabilmesi amacıyla optimum OH:NCO oranı alev testi ile tespit edilerek 1:1,8 olarak belirlenmiştir.
- Ardından sentezlenen biyobazlı poliöl değişen oranlarda petrol bazlı poliöl yerine kullanılmıştır. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda biyobazlı poliöl kullanımının %40 oranına kadar köpüğün yanma, yoğunluk ve basınç dayanımı performans özelliklerini koruduğu tespit edilmiştir.
- Ayrıca yangın dirençler düşük olan PU'ların ısı performanslarını iyileştirebilmek amacıyla bentonit katkısı ile biyobazlı RPUK'ların mekanik özellikleri incelenmiştir. Bentonit miktarı 7,5 g olan RPUK'ların yanma performansları belirli seviyede (15 cm) tutulmuş olup yoğunluk, basınç dayanımı ve ısı kararlılık değerleri iyileşmiştir.
- Bu tez çalışması ile bitkisel kaynaklı hammadde kullanılarak ve inorganik dolgu malzemesi ilave edilerek ekonomik, çevre dostu, yanma direnci ve mekanik özellikleri yüksek RPUK üretimi gerçekleştirilmiştir.
- Sonraki dönem içerisinde, bentonitten farklı diğer inorganik katkı malzemelerinin ilavesinin ve epoksilenmiş soya yağı dışında diğer bitkisel kaynakların kullanımının RPUK'nın hücre yapısı, mekanik özellikleri ve yanmazlık özellikleri üzerine etkisinin ayrıntılı olarak incelenmesi hedeflenmektedir. Ardından tüm sonuçlar karşılaştırılarak en uygun biyobazlı ve inorganik katkılı RPUK üretilmesi hedeflenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Nikje M. M. A., Tehrani Z. M., (2010), "Thermal and mechanical properties of polyurethane rigid foam/modified nanosilica composite", *Polymer Engineering and Science*, 50 (3), 468-473.
- [2] Chung Y. J., Kim Y., Kim S., (2009), "Flame retardant properties of polyurethane produced by the addition of phosphorus containing polyurethane oligomers (II)", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15 (6), 888-893.
- [3] Sadowska J. P., Czuprynski B., (2006), "New compounds for production of polyurethane foams", *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 5918-5926.
- [4] Jaillet F., Darroman E., Boutevin B., Caillol S., (2016), "A chemical platform approach on cardanol oil: from the synthesis of building blocks to polymer synthesis", *OCL Oilseed and Fats Crops and Lipids*, 23 (5), 511-518.
- [5] Pauzi N. N. P. N., Majid R. A., Dzulkifli M. H., Yahya M. Y., (2014), "Development of rigid bio-based polyurethane foam reinforced with nanoclay", *Composites Part B: Engineering*, 67, 521-526.
- [6] Akindoyo J. O., Beg M. D. H., Ghazali S., Islam M. R., Jeyaratnam N., Yuvaraj A. R., (2016), "Polyurethane types, synthesis and applications - a review", *The Royal Society of Chemistry*, 115 (6), 114453-114482.
- [7] Kaneyoshi A., (2006), "Polyurethane and Related Foams", 1st Edition, *Chemistry and Technology*.
- [8] Intelligence M., (2018), "Global Polyurethane Market Report", Mordor Intelligence LLP, India, Hyderabad.
- [9] Behrendt G., Naber B. W., (2009), "The chemical recycling of polyurethanes (review)", *Journal of The University of Chemical Technology and Metallurgy*, 44 (1), 3-23.
- [10] Mark F. S., (2014), "Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends", 1st Edition, *Wiley Series on Polymer Engineering and Technology*.
- [11] Michael S., (2012), "Szycher's Handbook of Polyurethanes", 2nd Edition, *CRC Press*.
- [12] Aydoğan B., Usta N., (2019), "Fire behaviour assessment of rigid polyurethane foams containing nanoclay and intumescent flame retardant based on cone calorimeter tests", *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 54 (1), 55-63.

- [13] Gültekin G., (2006), “Yara Örtü Malzemesi Uygulamaları için Yağ Asidi Temelli Poliüretan Filmlerin Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [14] Tu Y. C., (2008), “Polyurethane Foams From Novel Soy-Based Polyols”, Doctora Thesis, University of Missouri.
- [15] Mahmood N., Yuan Z., Schmidt J., Xu C., (2016), “Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: a review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 317-329.
- [16] Zarzyka I., (2016), “Preparation and characterization of rigid polyurethane foams with carbamide and borate groups”, *Polymer International*, 65 (12), 1430-1440.
- [17] Amado J. C. Q., (2019), “Thermal resistance properties of polyurethanes and its composites”. In: G. A. Evingür, Editor, “Thermosoftening Plastics”, IntechOpen.
- [18] Chattopadhyay D. K., Webster D. C., (2009), “Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes”, *Progress in Polymer Science*, 34 (10), 1068-1133.
- [19] Song Y. M., Chen W. C., Tu T. L., Linliu K., Tseng Y. H., (1996), “Effect of isocyanates on the crystallinity and thermal stability of polyurethanes”, *Journal of Applied Polymer Science*, 62 (5), 827-834.
- [20] Joshi P. V., (2009), “Studies on Synthesis and Characterization of Thermoplastic Polyurethane-Urea Copolymers”, Doctora Thesis, Pune University.
- [21] Li Y., Luo X., Hu S., (2015), “Bio-based Polyols and Polyurethanes”. In: S. K. Sharma, Editor, “SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability”, Springer.
- [22] Schulz G. E., Schirmer R. H., (1979), “Principles of Protein Structure”. In: G. E. Schulz, R. H. Schirmer, Editors, “Springer Advanced Texts in Chemistry”, Springer.
- [23] Hu S., Wan C., Li Y., (2012), “Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw”, *Bioresource Technology*, 103 (1), 227-233.
- [24] Sharmin F., Zafar F., (2012), “Polyurethane: An Introduction”. In: F. Zafar, E. Sharmin, Editors, “Polyurethane”, IntechOpen.
- [25] Kirpluks M., Cabulis U., Avots A., (2016), “Flammability of Bio-Based Rigid Polyurethane Foam As Sustainable Thermal Insulation Material”. In: A. Almusaed, A. Almssad, Editors. “Insulation Materials in Context of Sustainability” IntechOpen.

- [26] Lee Y., Jang M. G., Choi K. H., Kim W. N., Park S. D., (2010), "Liquid nucleating additives for improving thermal insulating properties and mechanical strength of polyisocyanurate foams", *Journal of Materials Science*, 45 (19), 5412-5419.
- [27] Erdem B., (2010), "Heterohalkalı Aromatik Bileşiklerin Doğal Killere Adsorpsiyonunun İncelenmesi", Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi.
- [28] Nones J., Riella H. G., Trentin A. G., Nones J., (2015), "Effects of bentonite on different cell types: A brief review", *Applied Clay Science*, 105-106, 225-230.
- [29] İpekoğlu B., Kurşun İ., (1997), "Türkiye bentonit potansiyeline genel bir bakış", 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 51-57, İzmir, Türkiye, 16-17 Ekim.
- [30] Paciorek-Sadowska J., Borowicz M., Czuprynski B., Liszkowska J., (2018), "New biopolyol based on white mustard seed (*Sinapis alba*) as an alternative raw material for the polyurethane industry", *Polimery*, 63 (10), 694-699.
- [31] Borowicz M., Paciorek-Sadowska P. J., Isbrandt M., (2020), "Synthesis and application of new bio-polyols based on mustard oil for the production of selected polyurethane materials", *Industrial Crops & Products*, 155, 112831-112842.
- [32] Ionescu M., (2016), "Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes", 2nd Edition, Rapra Technology.
- [33] Sevim H., (2018), "Doğal Kaynaklı Poliöl İçeren Poliüretanların Hazırlanması ve Özelliklerinin Belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi.
- [34] Bajsic E. G., Rek V., (2001), "Thermal stability of polyurethane elastomers before and after UV irradiation", *Journal of Applied Polymer Science*, 79 (5), 864-873.
- [35] Salasinska K., Leszczynska M., Celinski M., Kozikowski M., Kowiorski K., Lipinska L., (2021), "Burning behaviour of rigid polyurethane foams with histidine and modified graphene oxide", *Materials*, 14 (5), 1184-1195.
- [36] Kuranska M., Prociak A., (2016), "The influence of rapeseed oil-based polyols on the foaming process of rigid polyurethane foams", *Industrial Crops and Products*, 89 (30), 182-187.
- [37] Danowska M., Piszczyk L., Strankowski M., Gazda M., Haponiuk J.T., (2013), "Rigid polyurethane foams modified with selected layered silicate nanofillers", *Journal of Applied Polymer Science*, 130 (4), 2272-2281.
- [38] Erdem M., Ortaç K., Erdem B., Türk H., (2017), "Reaktif organobentonit katkıların sert poliüretan köpüğün bazı performans özellikleri üzerine etkisi", *Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (4), 1209-1219.

- [39] Saint-Michel F., Chazeau L., Cavaille J. Y., (2006), “Mechanical properties of high density polyurethane foams: II Effect of the filler size”, *Composites Science and Technology*, 66 (15), 2709–2718.
- [40] Bian X. C., Tang J. H., Li Z. M., Lu Z. Y., Lu A., (2007), “Dependence of flame-retardant properties on density of expandable graphite filled rigid polyurethane foam”, *Journal of Applied Polymer Science*, 104 (5), 3347-3355.
- [41] Javni I., Petrovic Z. S., Guo A., Fuller R., (2000), “Thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils”, *Journal of Applied Polymer Science*, 77 (8), 1723-1734.

ÖZGEÇMİŞ

Seda PUR 2012 yılında başladığı Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalürji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü 2017 yılında başarıyla tamamladı. Akabinde çift anadal programı kapsamında başladığı Biyomühendislik Bölümünden 2018 yılında mezun olarak bir sonraki yıl yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında başladı. 2018 yılından bu yana Assan Panel Sanayi ve Ticaret A.Ş’de Araştırma ve Geliştirme Mühendisi olarak çalışmaktadır.