T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SERT POLİÜRETAN KÖPÜK UYGULAMALARINDA KULLANILMAK ÜZERE ASİT İNDİSİ DÜŞÜK POLİESTER-POLİOLLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Eren YENEN

DANIŞMAN
Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

Haziran-2020

Bu çalışma, 26.06.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Dr. Öğr. Üyesi Gülşen ALBAYRAK ARI
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, 5160102 numaralı Tübitak projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Lisans eğitimim boyunca ve yüksek lisans çalışmalarım süresince sabır ve anlayışla her konuda destek olan, bilgisi ve tecrübesiyle bana yol gösteren değerli danışmanım Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e bütün içtenliğimle teşekkür ederim.

Tez çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Dr. Ögr. Üyesi Gülşen ALBAYRAK ARI'ya ve değerli bölüm hocalarıma teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmaları süresince bana destek olan başta Merve ARSLAN olmak üzere arkadaşlarım, Eylem KORKMAZ, Eren YILDIRIM, Ayça ERGÜN ve Oğuz YÜCEL'e teşekkür ederim.

Tezin gerçekleştirilmesinde önemli ölçüde katkıları bulunan Kerim Can ÜNLÜ ve Serpil YILMAZTÜRK GÜNEY ile FLOKSER San. ve Tic. A.Ş.'ye tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince beni TEYDEB projesi kapsamında maddi olarak destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Son olarak beni yanlız bırakmayan, sabır ve sevgisiyle birlikte bana maddi ve manevi destek olan aileme teşekkür ederim.

Haziran 2020 Eren YENEN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **xi**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xiv**
SUMMARY ..... **xvi**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **2**
2.1. POLİÜRETANLAR (PU) 2
2.1.1. İzosiyanatlar 7
2.1.1.1. İzosiyanat Reaksiyonları *9*
2.1.2. Poliol 13
2.1.2.1. Polieter Poliol (PETPOL) *16*
2.1.2.2. Poliester Poliol (PESPOL) *20*
2.1.3. Oligomerik Poliollerin Karakterizasyonu 23
2.1.3.1. Hidroksil Sayısı *23*
2.1.3.2. Hidroksil Yüzdesi *26*
2.1.3.3. Fonksiyonalite *26*
2.1.3.4. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı *27*
2.1.3.5. Ekivalent Ağırlık (EW) *28*
2.1.3.6. Su İçeriği *28*
2.1.3.7. Birincil (Primer) Hidroksil Grubu İçeriği *28*
2.1.3.8. Viskozite *29*
2.1.3.9. Renk *29*
2.1.3.10. Asit İndisi *29*
2.2. SERT PU'LARDA POLİOLLER 30
2.2.1. Sert PU'larda PESPOL'ler 31
2.3. OLİGOMERİK POLİOL YAPISININ PU ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ 33
2.3.1. Molekül Ağırlığı 33

2.3.2. Moleküller Arası Kuvvetler 34
2.3.2.1. Oligomerik Poliolün Kimyasal Yapısı 34
2.3.3. Zincir Sertliği 37
2.3.4. Kristalinite 38
2.3.5. Çapraz Bağlanma 39
2.3.5.1. Oligomerik Poliolün Fonksiyonalitesi 39
2.3.5.2. PU'ların Organik Çözücüler ve Su ile Etkileşimi 40
2.3.6. Isıl Kararlılık 41
2.4. PU SENTEZİ İLE İLGİLİ YAPILAN BİLİMSEL ÇALIŞMALAR 42
3. MALZEME VE YÖNTEM 48
3.1. PESPOL SENTEZİNDE KULLANILAN MALZEMELER 48
3.1.1. Hammaddeler 48
3.1.2. Ekipmanlar 49
3.2. PESPOL SENTEZ YÖNTEMİ 50
3.3. PESPOL KARAKTERİZASYONU 51
3.3.1. Asit İndisi Tayini 51
3.3.2. Hidroksil Sayısı Tayini 51
3.3.3. Viskozite Tayini 52
3.3.4. Nem Miktarı Tayini 52
3.3.5. Kırılma İndisi Tayini 53
3.3.6. Poliüretan Köpük Analizleri 53
4. BULGULAR 54
4.1. SENTEZLENEN PESPOLLER 54
4.1.1. DEG/GLY Oranı Kütlece 70:30 Olan Denemeler 55
4.1.2. DEG/GLY Oranı Kütlece 50:50 Olan Denemeler 58
4.1.3. DEG/GLY Oranı Kütlece 30:70 Olan Denemeler 62
4.1.4. Reaksiyon Sonucu Oluşan Suyun Analizi 66
4.2. SENTEZLENEN PU KÖPÜKLER 70
4.2.1. D1, D2 ve D3 Kodlu PESPOL'lerden Sentezlenen PU Köpükler 71
4.2.2. D4, D5 ve D6 Kodlu PESPOL'lerden Sentezlenen PU Köpükler 73
4.2.3. D7, D8 ve D9 Kodlu PESPOL'lerden Sentezlenen PU Köpükler 77
4.2.4. Sentezlenen PU Köpüklerin Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile İncelenmesi 79
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 88
5.1. PESPOL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU 88

5.2. PU KÖPÜK ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU 92
KAYNAKLAR.....96
ÖZGEÇMİŞ.....101

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Üretan sentezi. 2

Şekil 2.2. PU'ların genel formülü. 2

Şekil 2.3. PU'ların 2016 yılına ait kullanım alanı yüzdeleri. 4

Şekil 2.4. PU oluşumu. 5

Şekil 2.5. 2011 yılına ait dünya çapında üretilen çeşitli poliol hacimleri 7

Şekil 2.6. İzosiyanat sentez reaksiyonu. 7

Şekil 2.7. İzosiyanatlarda rezonans durumu. 7

Şekil 2.8. İzosiyanatlar ile hidrojen aktif bileşikler arasında gerçekleşen katılma reaksiyonu. 8

Şekil 2.9. PU üretiminde ticari olarak kullanılan izosiyanat çeşitleri. 9

Şekil 2.10. İzosiyanatların alkoller ile reaksiyonu. 10

Şekil 2.11. İzosiyanatların su ile reaksiyonu. 10

Şekil 2.12. İzosiyanatların aminler ile reaksiyonu. 10

Şekil 2.13. İzosiyanatların üretanlar ile reaksiyonu. 11

Şekil 2.14. İzosiyanatların üre grupları ile reaksiyonu. 11

Şekil 2.15. İzosiyanatların karboksilik asitler ile reaksiyonu. 12

Şekil 2.16. İzosiyanatların dimerizasyonu. 13

Şekil 2.17. İzosiyanatların trimerizasyonu. 13

Şekil 2.18. PU üretiminde yaygın olarak kullanılan poliol çeşitleri. 15

Şekil 2.19. Oligomerik poliollerin genel gösterimi. 16

Şekil 2.20. Polieter poliol sentez reaksiyonu. 17

Şekil 2.21. Polieter poliollerin sentezinde yaygın olarak kullanılan polioller. 18

Şekil 2.22. Polieter poliollerin sentezinde yaygın olarak kullanılan alkilen oksitler. 19

Şekil 2.23. Polieter poliollerin genel gösterimi. 19

Şekil 2.24. Bazı önemli polieter poliollerin kimyasal yapıları. 20

Şekil 2.25. PESPOL sentez reaksiyonu. 21

Şekil 2.26. Hidroksil sayısı tespitinde kullanılan reaksiyonlar (a: asetik anhidrit kullanıldığında oluşan reaksiyon, b: ftalik anhidrit kullanıldığında oluşan reaksiyon). 24

Şekil 2.27. FA ve DEG kullanılarak PESPOL sentez reaksiyonu. 32

Şekil 2.28. Oluşabilecek farklı oligomerik yapılara bir örnek. 33

Şekil 2.29. Üretan gruplarının ısıl bozunma reaksiyonu. 41

Şekil 2.30. Hidroksil grubu çeşidine göre elde edilmiş PU'ların ısıl kararlılıklarının karşılaştırması. 42

Şekil 3.1. PESPOL sentezi için kullanılan sistem ve bileşenleri. 49

Şekil 4.1. D1, D2 ve D3 kodlu PESPOL'lerin zamana bağlı dönüşüm yüzdeleri. 56

Şekil 4.2. D1, D2 ve D3 kodlu PESPOL'lerin %90 dönüşüme ulaştıklarından sonraki zamana bağlı dönüşüm yüzdeleri. 57

Şekil 4.3. D1, D2 ve D3 kodlu PESPOL'lerin fiziksel görünümleri. 58

Şekil 4.4. D4, D5 ve D6 kodlu PESPOL'lerin zamana bağlı dönüşüm yüzdeleri. 60

Şekil 4.5. D4, D5 ve D6 kodlu PESPOL'lerin %90 dönüşüme ulaştıklarından sonraki zamana bağlı dönüşüm yüzdeleri. 61

Şekil 4.6. D4, D5 ve D6 kodlu PESPOL'lerin fiziksel görünümleri. 62

Şekil 4.7. D7, D8 ve D9 kodlu PESPOL'lerin zamana bağlı dönüşüm yüzdeleri. 64

Şekil 4.8. D7, D8 ve D9 kodlu PESPOL'lerin %90 dönüşüme ulaştıklarından sonraki zamana bağlı dönüşüm yüzdeleri. 65

Şekil 4.9. D7, D8 ve D9 kodlu PESPOL'lerin fiziksel görünümleri. 66

Şekil 4.10. Farklı yüzdelerdeki poliol çözeltilerinin kırılma indisleri. 67

Şekil 4.11. Referans PU köpüğün fiziksel görünümü. 71

Şekil 4.12. D1, D2 ve D3 kodlu PESPOL'lerden sentezlenen PU köpüklerin fiziksel görünümleri. 73

Şekil 4.13. D4, D5 ve D6 kodlu PESPOL'lerden sentezlenen PU köpüklerin fiziksel görünümleri. 76

Şekil 4.14. D7, D8 ve D9 kodlu PESPOL'lerden sentezlenen PU köpüklerin fiziksel görünümleri. 79

Şekil 4.15. Referans PU köpüğün SEM görüntüsü (a: x100, b: x200).....80

Şekil 4.16. D1, D2 ve D3 kodlu PESPOL'lerden hazırlanan PU köpüklerin SEM görüntüleri (a: D1 x100, b: D1 x200, c: D2 x100, d: D2 x200, e: D3 x100, f: D3 x200).....81

Şekil 4.17. D4, D5 ve D6 kodlu PESPOL'lerden hazırlanan PU köpüklerin SEM görüntüleri (a: D4 x100, b: D4 x200, c: D5 x100, d: D5 x200, e: D6 x100, f: D6 x200).....83

Şekil 4.18. D7, D8 ve D9 kodlu PESPOL'lerden hazırlanan PU köpüklerin SEM görüntüleri (a: D7 x100, b: D7 x200, c: D8 x100, d: D8 x200, e: D9 x100, f: D9 x200).....85

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. PU çeşitleri ve başlıca kullanım alanları 3

Tablo 2.2. Kullanılan poliol çeşidinin PU'ya etkisi. 6

Tablo 2.3. Poliollerin temel karakteristik özellikleri ve kullanıldığı PU uygulamaları. 14

Tablo 2.4. Yaygın olarak kullanılan alifatik dikarboksilik asitler ve genel formülleri. 22

Tablo 2.5. Yaygın olarak kullanılan aromatik dikarboksilik asitler ve genel formülleri. 22

Tablo 2.6. Çeşitli oligomerik polioller ve PU uygulamalarında kullanım alanları. 23

Tablo 2.7. AA, FA ve TMP bazlı sert PU köpükler için iki örnek PESPOL'ün özellikleri. 32

Tablo 2.8. PU ve oligomerik poliollerin yapısında bulunan fonksiyonel grupların molar kohezif enerjileri [7]. 35

Tablo 2.9. Oligomerik poliollerde ve PU'larda bulunan bağların disosiyasyon enerjileri. 36

Tablo 2.10. Oligomerik poliollerin yapısında bulunan polimerik grupların 38

Tablo 2.11. İzosiyanat ve oligomerik poliol fonksiyonalitesine bağlı olarak oluşacak PU'nun jel noktasındaki teorik dönüşüm yüzdesi [7]. 40

Tablo 3.1. PESPOL sentezinde kullanılan malzemeler ve özellikleri. 48

Tablo 4.1. Sentezlenen PESPOL'lerin formülasyonları. 55

Tablo 4.2. D1, D2 ve D3 kodlu PESPOL'lerin formülasyonları ve analiz sonuçları. 55

Tablo 4.3. D4, D5 ve D6 kodlu PESPOL'lerin formülasyonları ve analiz sonuçları. 59

Tablo 4.4. D7, D8 ve D9 kodlu PESPOL'lerin formülasyonları ve analiz sonuçları. 62

Tablo 4.5. PESPOL sentezi sırasında açığa çıkan suların kütlesi, asit indisi ve kırılma indisi değerleri. 68

Tablo 4.6. Kayıp glikol miktarları ve yüzdeleri. 69

Tablo 4.7. PU köpük formülasyonları. 70

Tablo 4.8. D1, D2 ve D3 kodlu PESPOL'lerden sentezlenen PU köpüklerin analizleri. 71

Tablo 4.9. D4, D5 ve D6 kodlu PESPOL'lerden sentezlenen PU köpüklerin analizleri.....73

Tablo 4.10. D7, D8 ve D9 kodlu PESPOL'lerden sentezlenen PU köpüklerin analizleri. 77

Tablo 4.11. PU köpüklerin gözenek boyutu analizi. 87

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

f : Fonksiyonalite
M_n : Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_w : Ağırlıkça ortalama molekğl ağırlığı
T_g : Camsı geçiş sıcaklığı
M_c : Çapraz bağ yoğunluğu
AI : Asit indisi
ΔH : Reaksiyon entalpisi
n : Zincir sayısı
x : Molar oran

Kısaltmalar **Açıklama**

AA : Adipik asit
DEG : Dietilen glikol
FA : Ftalik anhidrit
GLY : Gliserin
GPC : Jel geçirgenlik kromatografisi
MDI : Metilen difenil diizosiyanat
PESPOL : Poliester poliol
PET : Polietilen tereftalat
PETPOL : Polieter poliol
PMDI : Polimerik metilen difenil diizosiyanat
PTEMG : Politetrametilen eter glikol
PU : Poliüretan
SEM : Taramaları elektron mikroskopu
THF : Tetrahidrofuran
TMP : Trimetilol propan

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SERT POLİÜRETAN KÖPÜK UYGULAMALARINDA KULLANILMAK ÜZERE ASİT İNDİSİ DÜŞÜK POLİESTER-POLİOLLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Eren YENEN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman:Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Sert poliüretan (PU) köpükler için geliştirilen poliester poliollerin (PESPOL) taşıması gereken bazı hedef fiziksel özellikler bulunmaktadır. Bu özellikler başlıca PESPOL'lerin viskozite, asit indisi değeri, hidroksil sayısı değeri ve nem içeriğidir. Tez kapsamında, sert PU köpük uygulamaları için düşük asit indisi değerine sahip PESPOL'ler, diasit-anhidrit bileşiklerinin poliol bileşikleri ile uygun koşullarda polikondenzasyon reaksiyonlarıyla poliol/diasit-anhidrit ekivalent oranı 3:1 olacak şekilde, diasit-anhidrit içeriğindeki adipik asit (AA) ve ftalik anhidrit (FA) oranları ile poliol içeriğindeki dietilen glikol (DEG) ve gliserin (GLY) oranları değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. PESPOL'lerin asit indisi, hidroksil sayısı, viskozite ve nem miktarı gibi karakterizasyonlarının yanı sıra tüm PESPOL ürünlerden PU köpük denemeleri yapılmıştır. Son olarak hazırlanan PU köpüklerin referans bir PESPOL'den elde edilen PU köpüğe göre özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Sentezlenen PESPOL'lerin diasit-anhidrit kompozisyonundaki ftalik anhidrit (FA) içeriği yükseldikçe viskozite değerlerinin ve asit indisi değerlerinin arttığı, hidroksil sayılarının azaldığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, poliol bileşiminde gliserin (GLY) içeriğinin artmasına bağlı olarak viskozite değerlerinin, hidroksil sayılarının ve asit indisi değerlerinin yükseldiği sonucuna ulaşılmıştır. Genel olarak hazırlanan PESPOL ürünlerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının (Mw) 1.000 Da altında olduğu saptanmıştır. Ürünlerin hidroksil sayılarının diasit-anhidrit kompozisyonundaki artan FA içeriği ile azaldığı (476-599 mgKOH/g) ve asit indisi değerlerlerinin de 0,99–2,36 mgKOH/g aralığında olduğu saptanmıştır. GLY içeriğindeki

artışa bağlı olarak, hazırlanan PESPOL'lerin viskozite değerlerinin 1.233 cP-31.098 cP, hidroksil sayılarının 545-599 mgKOH/g ve asit indisi değerlerinin ise 1-2,12 mgKOH/g aralığında değiştiği bulunmuştur.

Tez kapsamında sentezlenen PESPOL'lerden hazırlanan PU köpüklerin reaksiyon profilleri (kremleşme, jelleşme ve dokunma zamanı) karşılaştırmalı olarak incelendiğinde; sentezlenen PESPOL'lerden hazırlanan PU köpüklerin referans PU köpüğe göre üstün mekanik özellikler gösterdiği belirlenmiştir. Ek olarak, hazırlanan PU köpüklerin serbest yoğunlukları incelendiğinde, D1 ve D3 kodlu PESPOL'lerden hazırlanan PU köpüklerin referans örneğe göre (31,3 kg/m^3) daha düşük serbest yoğunluğa sahip iken diğer örneklerin serbest yoğunluk değerlerinin referansa göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Köpük yapıların SEM analizlerinde genelde beklendiği üzere bal peteği yapısı gözlenmiş olup referans, D1 ve D3 kodlu PESPOL'lerden hazırlanan PU köpükler homojen ve uniform dağılımlı gözenekler göstermiştir. Bu sonuç, PU köpük oluşumu esnasında kullanılan şişirici ajan ve stabilizatörün PESPOL yapısı ile uyumlu davranarak uygun hücresel yapı oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca referans örnek için ortalama gözenek boyutu 230 μm civarında iken geliştirilen PESPOL'lerden hazırlanan PU köpüklerin de genel olarak 200 – 250 μm aralığında ortalama gözenek boyutuna sahip olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, sentezlenen PESPOL ürünlerinden elde edilen PU köpüklerin genel olarak ticari PESPOL'den hazırlanan referans örneğe göre daha üstün özelliklere sahip olduğu ve sert PU köpük uygulamalarında kullanım potansiyellerinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Tez kapsamında hazırlanan PESPOL ürünler arasında endüstri tarafından talep edildiği şekilde oldukça düşük viskoziteye ve asit indisine (< 1 mgKOH/g) sahip olan D1 ve D2 kodlu PESPOL'lerin ve bu PESPOL'lerden hazırlanan PU köpüklerin referansa göre basma dayanımı değerlerinin oldukça yüksek, serbest yoğunluk değerlerinin ise referans PU köpüğe oldukça yakın olması, bu ürünlerin hem bilimsel hem de ticari açıdan oldukça ümit verici olmasına neden olmaktadır.

Haziran 2020, 118 sayfa.

Anahtar kelimeler: Poliester Poliol, Düşük Asit İndisi, Düşük Viskozite, Sert Poliüretan Köpük

SUMMARY

M.Sc. THESIS

DEVELOPMENT OF POLYESTER POLYOLS WITH LOW ACID VALUE FOR RIGID POLYURETHANE FOAM APPLICATIONS

Eren YENEN

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor:Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

The polyester polyols (PESPOLs) developed for rigid polyurethane (PU) foams have some target physical properties. These properties are mainly the viscosity, acid value, hydroxyl value and water content of the PESPOLs. Within the scope of the thesis, PESPOLs with low acid value for rigid PU foam applications were synthesized by polycondensation reaction carried out under favorable conditions with predetermined polyol/diacid-anhydride ratio which was 3:1 and via changing the ratio of adipic acid (AA) and ftalic anhydride (FA) as the proportion of the diacid-anhydride composition and diethylene glycol (DEG) and glycerin (GLY) ratio as the composition of polyols. In addition to the characterization of PESPOLs such as acid value, hydroxyl value, viscosity and water content, PU foam experiments were performed for all PESPOL products. Lastly, the properties of the prepared PU foams were compared with a reference PU foam which was obtained from a standard PESPOL.

It was observed that the viscosity and acid values of the synthesized PESPOLs increased significantly with FA content in the diacid-anhydride composition whereas the hydroxyl numbers reduced. Additionally, it was concluded that the viscosity values, hydroxyl numbers and acid values rose with glycerin (GLY) content in the polyol composition. It was determined that the average molecular weight (Mw) of the prepared PESPOL products were generally below 1.000 Da. Furthermore, it was pointed out that the hydroxyl numbers of the products dropped (476-599 mgKOH/g) with larger FA content in the diacid-anhydride composition and

the acid values ranging from 0,99 to 2,36 mgKOH/g were observed for the prepared PESPOLs. Depending on the increment of GLY ratio, it was found that the viscosity values, hydroxyl numbers and acid values of the prepared PESPOLs were in the ranges of 1.233 cP-31.098 cP, 545-599 mgKOH/g and 1-2,12 mgKOH/g, respectively.

When the reaction profiles (cream, gel and tack free time) of the PU foams prepared from the synthesized PESPOLs were examined comparatively, it was emphasized that the PU foams prepared from the synthesized PESPOLs exhibited superior mechanical properties compared to the reference PU foam. In addition, if the free densities of the prepared PU foams were examined, it was found that the PU foams prepared from D1 and D3 coded PESPOLs had lower free density values compared to the reference sample (31,3 kg/m^3) while the other samples revealed higher free density values. In SEM analysis, honeycomb structures were generally observed as expected for the foam structures, and the PU foams obtained from the reference, D1 and D3 coded PESPOLs displayed homogeneous pores with uniform distribution. This result indicated that the blowing agent and stabilizer used during the formation of PU foam were compatible with the PESPOL structure, creating the appropriate cellular structure. Additionally, the average pore size of the PU foams prepared from the developed PESPOLs were generally found to be in the range of 200 - 250 μm while the average pore size for the reference sample was around 230 μm.

In conclusion, it was determined that PU foams obtained from the synthesized PESPOL products generally had superior properties compared to the reference sample prepared from commercial PESPOL, and that they showed a high potential for rigid PU foam applications. Among all PESPOL products, the high compressive strengths and comparable free density values of the PU foams, prepared from D1 and D2 coded PESPOLs which had low viscosity levels and acid values (< 1 mgKOH/g), in accordance with the industrial demands, compared to the reference PU foam led to be highly promising of these materials in both industrial and scientific aspects.

June 2020, 118 pages.

Keywords: Polyester Polyol, Low Acid Value, Low Viscosity, Rigid Polyurethane Foam

1. GİRİŞ

Poliüretan (PU) sektörü dünya genelinde oldukça yaygın, çok geniş uygulama alanları olan ve geliştirilmeye açık bir sektördür. Poliüretan sektörünün önemli bir bölümünü oluşturan sert poliüretan köpük uygulamaları, poliüretanın keşfinden beri süre gelen, gerek ürünleri ucuzlatmaya dayalı olarak ekonomik, gerekse ürün özeliklerinin iyileştirilmesine dayalı bilimsel araştırmalara konu olmaktadır. Poliüretan sentezi izosiyanatlar ve polioller olmak üzere iki temel hammadde ile gerçekleştirilmektedir. Her iki hammadde de kendi içerisinde oldukça geniş araştırma alanları barındırsa da bu tez çalışması kapsamında çeşitli üstün özellikleri ve görece ekonomik olması sebebiyle spesifik olarak poliester polioller üzerine çalışmalar yapılmıştır.

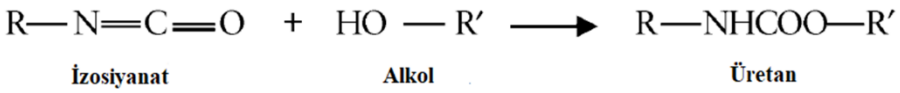
Çalışma kapsamında, görece ucuz hammaddeler kullanılarak sert poliüretan köpük uygulamalarında kullanılmak üzere poliester polioller sentezlenmiştir. Sistematik bir yol izlenerek sentezlenen poliester poliollerin asit indisi, viskozite, hidroksil sayısı ve nem miktarı gibi karakteristik özellikleri çeşitli cihazlar ve yaş kimya metodları kullanılarak belirlenmiş olup, ürünler karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Sanayi üretiminde kullanımı tercih edilen poliester poliollerin özellikleri dikkate alınarak ticarileşmeye uygun poliester polioller belirlenmiştir.

İkinci basamak olarak sistematik biçimde sentezlenen poliester polioller kullanılarak poliüretan köpükler hazırlanmıştır. Hazırlanan poliüretan köpüklerin reaksiyon profili, kürlenme ve serbest yoğunluk değerleri incelenerek hem kendi aralarında hem de referans bir poliester poliol kullanılarak hazırlanan poliüretan köpük ile karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmanın sistematik olması, kullanılan hammade oranına göre poliester poliol ve poliüretan köpükte meydana gelen farklılıkları gözlemleme olanağı sağlamaktadır. Ayrıca çalışma kapsamında sentezlenen poliester poliollerden oluşturulan poliüretan köpüğün referans bir poliester poliol ile hazırlanan poliüretan köpük ile karşılaştırılması, geliştirilen poliester poliollerin üstün veya zayıf özelliklerini inceleme fırsatı vermekle beraber ticarileşme olanağını da açıkça gözler önüne serebilmektedir.

2. GENEL KISIMLAR

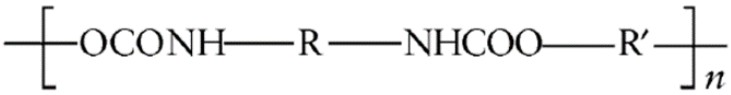
2.1.POLİÜRETANLAR (PU)

Poliüretanlar (PU), yapısında özel üretan bağları bulunduran polimerler olup yapılarındaki üretan bağlarından dolayı bu şekilde isimlendirilmişlerdir. İlk üretan (karbamat) yapısının sentezi, 1848 yılında Wurtz tarafından, alifatik monofonksiyonel izosiyanatlar ile alkoller arasındaki katılma reaksiyonu sonucunda gerçekleştirilmiştir [1]. Üretan sentezinin genel reaksiyonu Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Üretan sentezi.

İlerleyen sistematik araştırmalar ve çalışmalar neticesinde ilk PU 1937 yılında Otto Bayer tarafından bir diizosiyanat ile diol arasında gerçekleştirilen katılma reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir [2]. Otto Bayer ile birlikte ticari PU eldesi yeni bir boyut kazanarak, poliizosiyanat bileşikleri ile oligomerik polioller arasında gerçekleştirilen katılma reaksiyonu sonucunda ticari PU'lar üretilmeye başlanmıştır. PU'ların en genel formülü Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. PU'ların genel formülü.

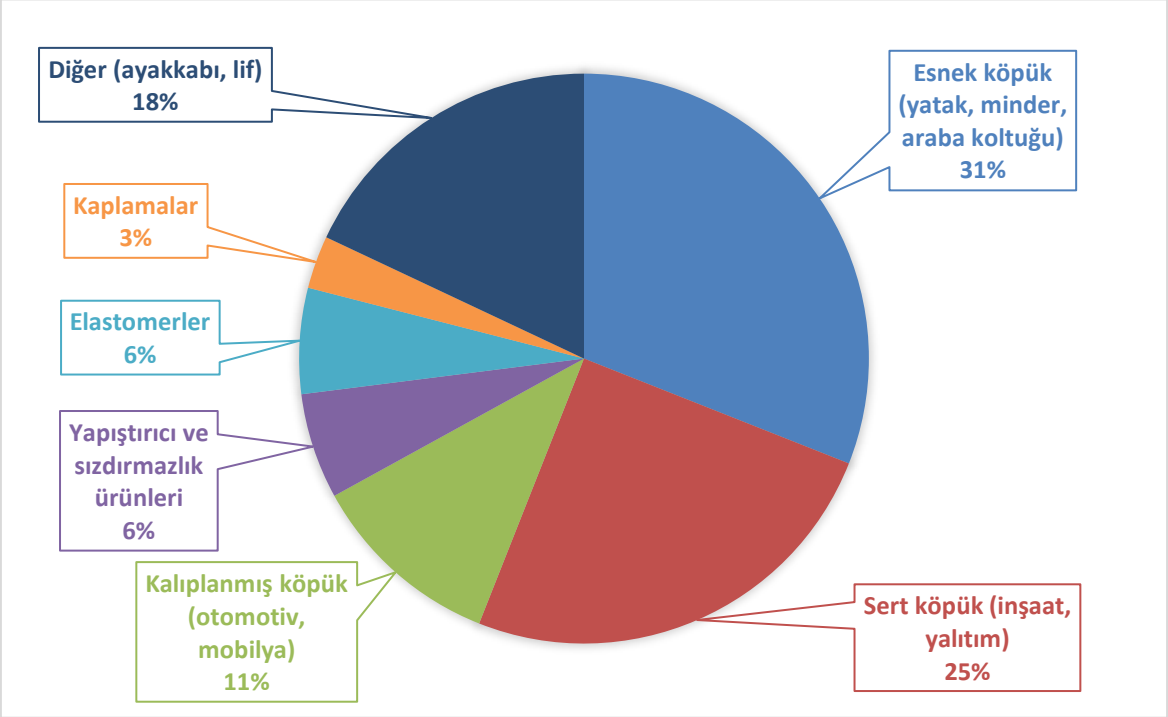
Günümüzde PU'lar dünyada kullanılan en yaygın polimer esaslı malzemelerden biridir. Geçmişten yana bu alanda yapılan çalışmalar ve araştırmalar, metallerin dayanıklılığını ve tokluğunu kauçuğun elastikiyeti ile PU'larda birleştirerek, çeşitli mühendislik ürünlerinde PU'ların, metal, plastik ve kauçuğun yerini almaya uygun hale getirmiştir. Sertlik, uzama, mukavemet ve modül değerleri bakımından üstün özellikleri nedeniyle biyomedikal uygulamalarda, inşaat uygulamalarında, otomotiv, tekstil ve diğer birçok sektörde yaygın

olarak kullanılmaktadır [3]. PU'ların bu denli geniş kullanım alanına sahip olmasının diğer sebepleri de ihtiyaca yönelik kontrol edilebilir fiziksel/mekaniksel özellikleri, görece ekonomik olması ve üretim kolaylığıdır [4]. PU'ların önemli çeşitleri ve özellikleri ile birlikte başlıca kullanım alanları Tablo 2.1'de sunulmuştur [5].

Tablo 2.1. PU çeşitleri ve başlıca kullanım alanları

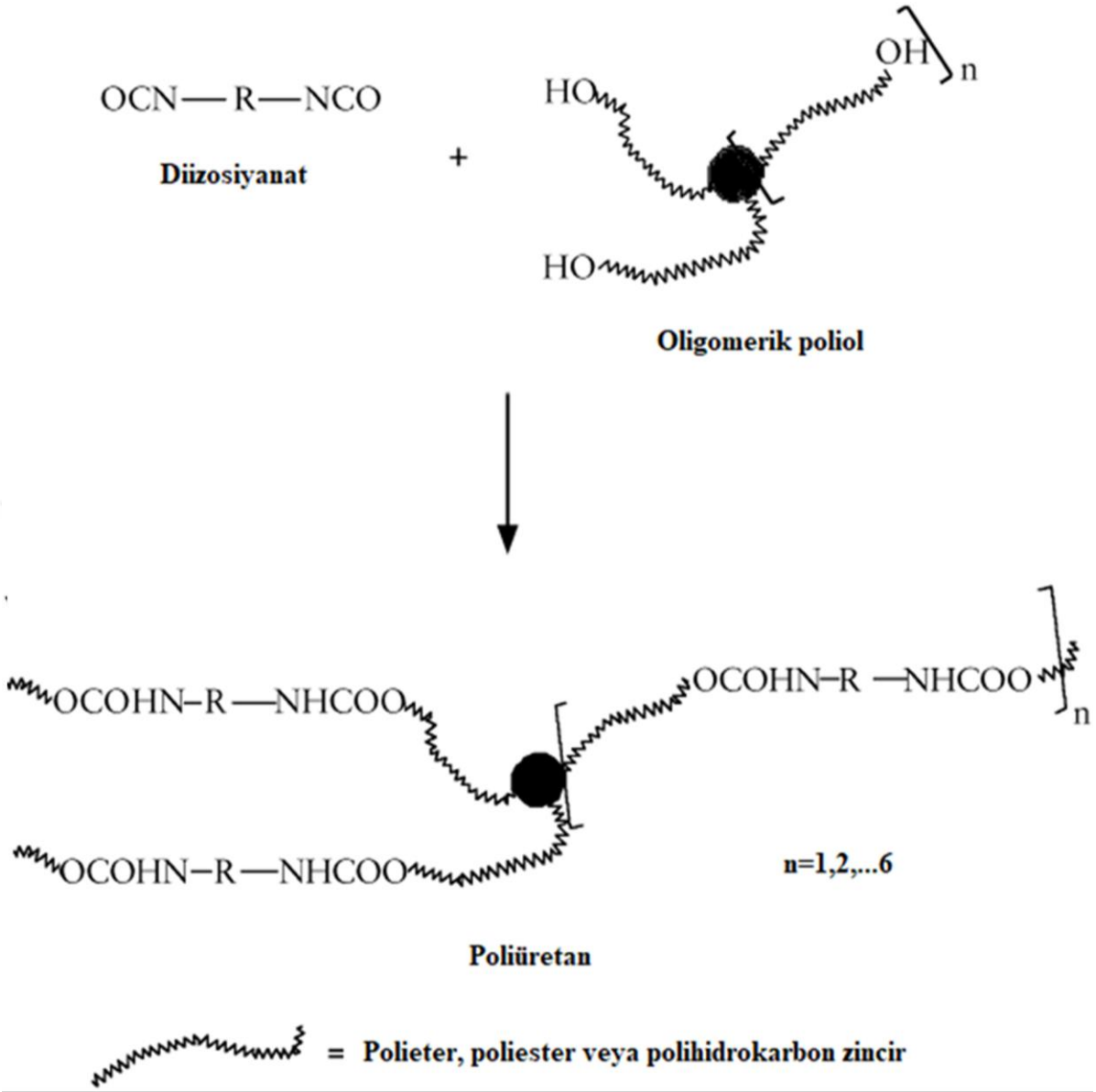
Poliüretan Çeşitleri	**Özellikler**	**Kullanım Alanları**
Termoplastik Poliüretanlar (TPU)	Aşınma direnci ve darbe dayanımları yüksektir.	İnşaat, otomotiv, tekstil (ayakkabı)
Esnek Poliüretanlar	Çok çeşitli şekil ve sertliklerde üretilebilir, dayanıklı ve hafiftir.	Mobilya, otomotiv (iç mekan), ambalaj
Sert Poliüretanlar	Termal iletkenlikleri düşüktür ve boyutsal kararlılığa sahiptir.	Yalıtım, tekstil (ayakkabı)
Kaplamalar, Yapıştırıcılar, Sızdırmazlık Elemanları ve Elastomerler (CASE)	Oldukça geniş bir sınıftır ve kullanım alanına yönelik üstün özelliklere sahiptir.	İnşaat, otomotiv, tekstil
Enjeksiyon Döküm (RIM)	Dayanımı yüksek ve hafiftir.	İnşaat (elektrik panoları), otomotiv (tampon), bilgisayar ve telekomünikasyon ekipmanları
Bağlayıcılar	Kullanılan malzemede dayanıklılığı artırır.	Ahşap paneller, döşeme yüzeyleri

PU'lar günümüzde inşaat, otomotiv ve tekstil gibi endüstriyel uygulamalarda önemli yer tutmaktadır. PU'ların 2016 yılına ait kullanım alanı yüzdeleri Şekil 2.3'te gösterilmiştir [6].



Şekil 2.3. PU'ların 2016 yılına ait kullanım alanı yüzdeleri.

Esnek ve sert PU'ların sentezi temel olarak oligomerik polioller üzerinden gerçekleştirilmektedir. Oligomerik polioller ile diizosiyanatların reaksiyonu sonucu oluşan PU'nun genel gösterimi Şekil 2.4'te sunulmuştur [7].



Şekil 2.4. PU oluşumu.

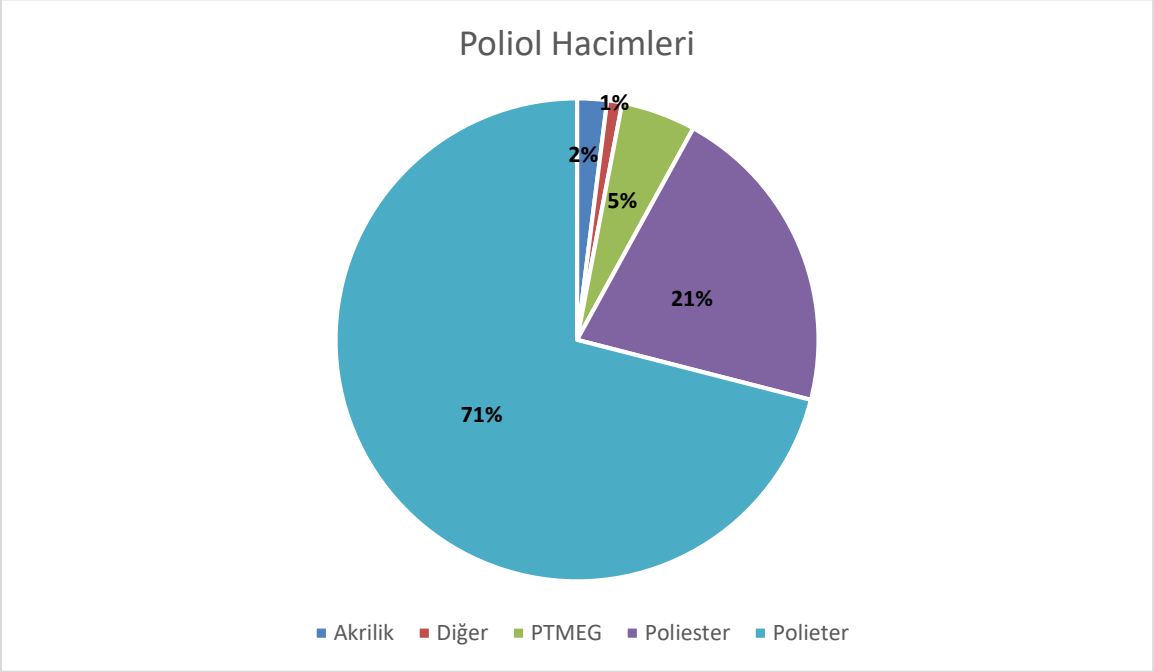
Kullanılan oligomerik poliollerin molekül ağırlığı genel olarak 300-10.000 Da aralığında olup, fonksiyonalitesi 2-8 arasında değişmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı ve düşük fonksiyonaliteli oligomerik polioller, elastik yapıda PU oluşturmakta iken düşük molekül ağırlıklı ve yüksek fonksiyonaliteli oligomerik polioller sert yapıda PU oluşumuna neden olmaktadır [7]. Oligomerik polioller genel olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar; polieter poliol (PETPOL) ve poliester poliol (PESPOL)'dür. PU, kullanılacak poliol çeşidine göre farklı özellikler kazanmakta olup, kullanım alanı da bu özelliklere göre değişmektedir.

Kullanılan poliol çeşidine göre PU üründe gözlenen farklılıklar veya benzerlikler Tablo 2.2'de gösterilmiştir [8, 9].

Tablo 2.2. Kullanılan poliol çeşidinin PU'ya etkisi.

Özellik	**Poliüretan Çeşidi**	
	Poliester Esaslı Poliüretan	**Polieter Esaslı Poliüretan**
Aşınma Direnci	Kayma aşınmasına karşı dirençlidir.	Çarpma/Sıkışma aşınmasına karşı dirençlidir.
Isıl Dayanım	Yüksek sıcaklıkta uzun süre dayanır ve ısıl yaşlanmaya karşı dirençlidir.	Hızlı sıcaklık değişimlerine karşı dayanıklıdır.
Düşük Sıcaklık Esnekliği	-	Sıcaklık düşüşünden daha az etkilenir.
Sertlik	Her iki çeşit de geniş sertlik aralığında üretilebilir. (35A-80D Shore sertliği)	
Yırtılma Dayanımı	Daha yüksek çekme ve yırtılma dayanımına sahiptir.	-
Su ve Nem Direnci	-	Hidrostatik stabilitesi yüksektir.
Kimyasal Dayanım	Kimyasal dayanımları daha yüksektir.	-
Mekanik Dayanım	Darbeyi absorblama kabiliyeti yüksektir.	Darbeyi geri iletme kabiliyeti yüksektir.

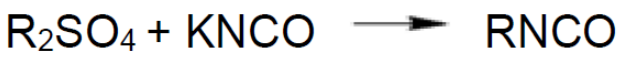
Dünya genelinde kullanım alanlarına göre ve ihtiyaca yönelik çeşitli polioller üretilmektedir. 2011 yılına ait dünya çapında üretilen çeşitli poliol hacimleri Şekil 2.5'te sunulmuştur [10].



Şekil 2.5. 2011 yılına ait dünya çapında üretilen çeşitli poliol hacimleri (PTEMG: politetrametilen eter glikol).

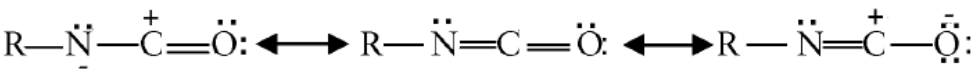
2.1.1. İzosiyanatlar

İzosiyanat, ilk olarak 1848 yılında Wurtz tarafından gerçekleştirilen dietil sülfat ile potasyum siyanür arasındaki reaksiyon sonucunda sentezlenmiştir. Wurtz tarafından gerçekleştirilen bu reaksiyon Şekil 2.6'da gösterilmiştir [11].



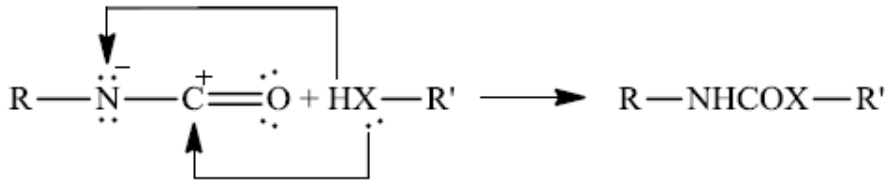
Şekil 2.6. İzosiyanat sentez reaksiyonu.

İzosiyanat, R–N=C=O şeklinde gösterilen fonksiyonel bir grup olup, yapısındaki rezonans durumu sebebiyle hidrojen aktif bileşikler ile yüksek reaktivite göstermektedir. Bu rezonans durumu Şekil 2.7'de gösterilmiştir [12].



Şekil 2.7. İzosiyanatlarda rezonans durumu.

Yapıdaki karbon atomunun elektron yoğunluğu düşük iken oksijen atomunun elektron yoğunluğu yüksektir. Karbon atomu pozitif yüklü olup oksijen atomu negatif yüklüdür, buna bağlı olarak azot atomu da kısmi olarak negatif yüklüdür. İzosiyanatların hidrojen aktif bileşiklerle (HXR) reaksiyonu esasen karbon-azot çifte bağında gerçekleşen bir katılma reaksiyonu olup Şekil 2.8'de reaksiyon mekanizması sunulmuştur.



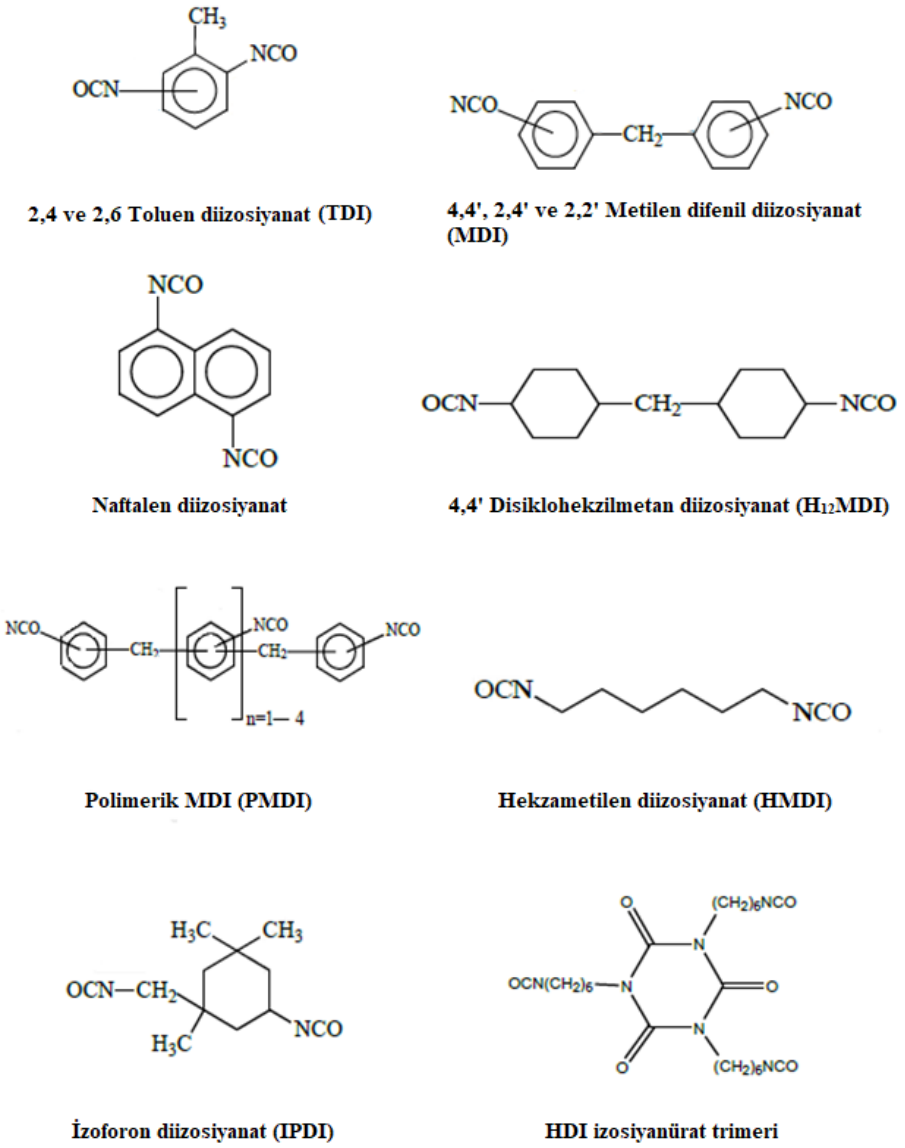
Şekil 2.8. İzosiyanatlar ile hidrojen aktif bileşikler arasında gerçekleşen katılma reaksiyonu.

Aktif hidrojen bileşiklerinin nükleofilik merkezi (hidroksil gruplarının oksijen atomu), elektrofilik karbon atomuna saldırmakta ve hidrojen, -NCO gruplarının azot atomu ile bağ kurmaktadır. Elektron çeken grupların varlığı, -NCO gruplarının reaktivitesini artırmakta ve buna zıt olarak, elektron veren grupların varlığı hidrojen aktif bileşiklere karşı reaktiviteyi azaltmaktadır [13].

Aromatik izosiyanatlar (R=aril) alifatik izosiyanatlardan (R=alkil) daha reaktif olup, -NCO veya HXR gruplarındaki sterik engelleme, reaktiviteyi önemli ölçüde azaltmaktadır [7]. Aromatik izosiyanatların yüksek reaktivitesi büyük oranda avantaj gibi görünse de bu durum aynı zamanda aromatik izosiyanat esaslı malzemelerde, ultraviyole radyasyonun da etkisiyle birlikte oksidatif yan reaksiyonların oluşumuna sebep olmaktadır. Oluşan yan reaksiyonlar, malzemede bölgesel renk farklılıklarına ve çeşitli farklı fiziksel etkilere sebep olabilmektedir. Bu etkiler; gevrekleşme (*embrittlement*), çatlama ve soyulmadır. PU üretiminde izosiyanat çeşidi ve oranlarının belirlenmesinde bu etkiler göz önüne alınmalıdır [5].

İzosiyanatlar farklı şekillerde sınıflandırılabilirler. En genel sınıflandırma aromatik ve alifatik izosiyanatlar şeklinde yapılabilir. Ticari kullanımı en yaygın olan aromatik izosiyanatlar metilen difenil diizosiyanat (MDI), polimerik MDI (PMDI) ve toluen

diizosiyanat (TDI)'tır. PU üretiminde ticari olarak kullanılan izosiyanat çeşitleri Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. PU üretiminde ticari olarak kullanılan izosiyanat çeşitleri.

2.1.1.1.İzosiyanat Reaksiyonları

İzosiyanatlar, alkollerin yanı sıra farklı tipteki molekül ve fonksiyonel gruplar ile reaksiyona girebilmektedir. PU üretiminde izosiyanat-alkol reaksiyonu kadar diğer yan reaksiyonlar da oldukça önem taşımaktadır.

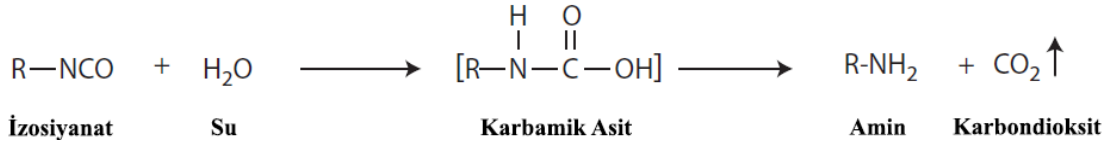
PU sentezinin temel reaksiyonu, izosiyanatların alkoller ile reaksiyonudur ve Şekil 2.10'da genel olarak gösterilmektedir. Meydana gelen bu kondenzasyon reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyon olup reaksiyon entalpisi (ΔH), izosiyanat çeşidinin yanı sıra alkolün hidroksil

biriminin primer yada sekonder olmasına göre 50 - 77 kJ/mol aralığında değişmektedir [14]. Daha önceden de belirtildiği üzere izosiyanatların alkoller ile reaksiyonu üretan gruplarının oluşumuna sebep olmaktadır.



Şekil 2.10. İzosiyanatların alkoller ile reaksiyonu.

İzosiyanatların su ile reaksiyonu, Şekil 2.12'de gösterildiği gibi, karbamik asit ara ürünü oluşumunu takiben amin oluşumu ve karbondioksit çıkışına sebep olmaktadır. Özellikle katalizör varlığında oldukça şiddetli bir şekilde gerçekleşen bu reaksiyon, izosiyanat fonksiyonalitesini düşürerek, PU ürünün uygulanma süresini azaltmakla birlikte üründe gözenek oluşumuna (*pinhole*) ve parlaklıkta düşüşe sebep olmaktadır [15]. Oluşan amin daha sonra, Şekil 2.12'de gösterildiği üzere, otokatalitik olarak izosiyanat ile reaksiyona girer ve PU üründe biüre çapraz bağlanmalarına sebep olabilecek bir molekül olan disübstitüe üreyi meydana getirir [16]. İzosiyanatların su ile reaksiyonu sonucu üründe oluşabilecek farklı türdeki bozulmalar sebebiyle reaksiyon ortamındaki nem minimum düzeyde tutulmalıdır.

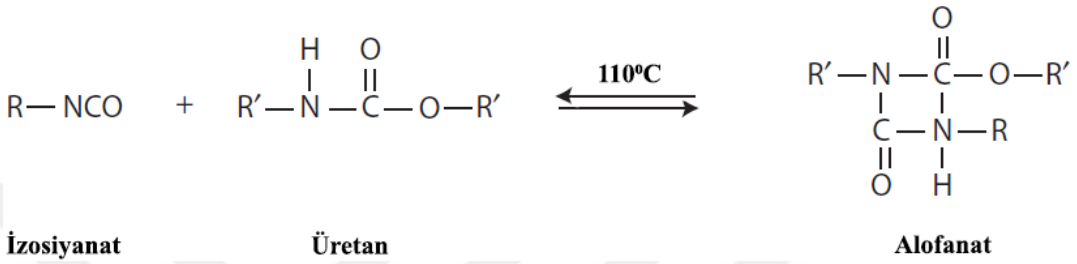


Şekil 2.11. İzosiyanatların su ile reaksiyonu.



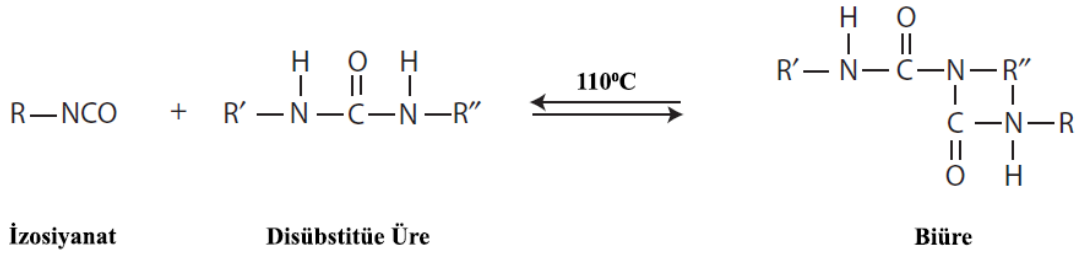
Şekil 2.12. İzosiyanatların aminler ile reaksiyonu.

Üretan grupları, yapılarında azot atomuna (N) bağlı hidrojen atomu (H) bulundurdukları için hidrojen aktif bileşikler olarak tanımlanabilmektedirler. Ancak üretan gruplarının yapısında bulunan karbonil gruplarının elektron çekme eğilimi sebebiyle üretan grubu, amin (-NH) gruplarından çok daha düşük reaktiviteye sahiptir. Alofanat oluşumuna sebep olan izosiyanat-üretan reaksiyonu düşük reaktivite sebebiyle 110ºC ve üzeri sıcaklıklarda, denge reaksiyonu olarak gerçekleşmekte ve Şekil 2.13 ile gösterilmektedir. [7].



Şekil 2.13. İzosiyanatların üretanlar ile reaksiyonu.

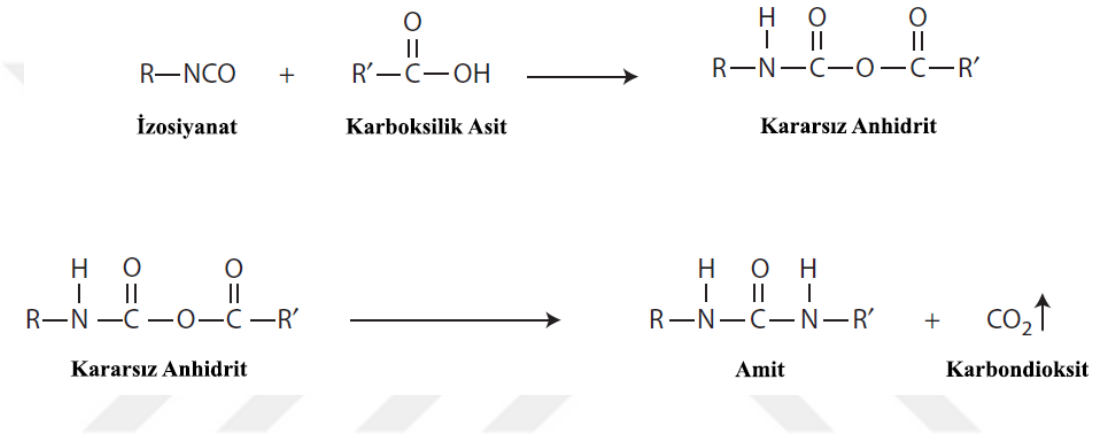
Üretan gruplarına benzer şekilde üre grupları da yapılarından kaynaklı olarak amin (-NH) gruplarından daha düşük reaktiviteye sahiptir. Biüre oluşumuna sebep olan izosiyanat-üre reaksiyonu da düşük reaktivite sebebiyle 110ºC ve üzeri sıcaklıklarda denge reaksiyonu olarak gerçekleşmekte ve Şekil 2.14 ile gösterilmektedir. [7]



Şekil 2.14. İzosiyanatların üre grupları ile reaksiyonu.

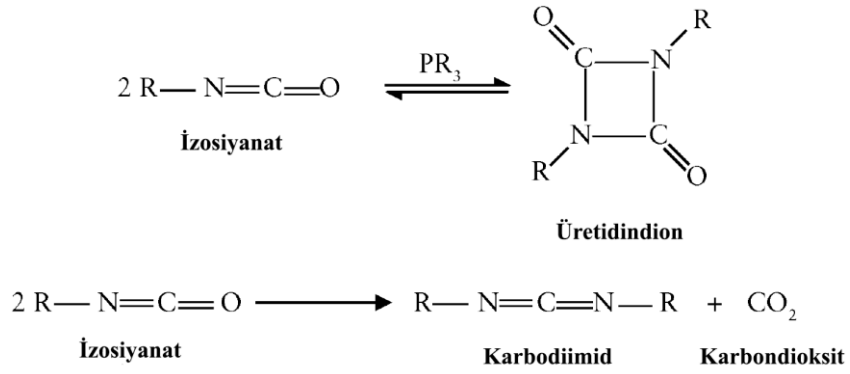
Üretan ve ürenin izosiyanat ile reaksiyonu sonucu oluşan alofanat ve biüre, polimerizasyon sistemlerinde, uzayan polimer zincirlerinde dallanmalara ve ayrıca izosiyanat tüketimine neden olarak üretan kimyasında sitokiyometrinin bozulmasına sebep olmaktadır. Alofanat, PU zincirde çapraz bağlantı noktaları meydana getirmektedir [17]. Alofanat bağı termal olarak kararsız olup, 150ºC ve üzeri sıcaklıklarda öncül izosiyanata disosiye olabilmektedir [18].

İzosiyanatların diğer bir reaksiyonu karboksilik asit bileşikleri ile olup ilgili reaksiyonlar Şekil 2.15'te gösterilmiştir. İzosiyanatların bu bileşiklerle etkileşimi aminlere benzer şekilde otokatalitiktir. Karboksilik asitlerin izosiyanatlara karşı reaktivitesi aminler, alkoller ve su kadar yüksek olmamakla beraber reaktivite oranı izosiyanatın ve karboksilik asitin yapısına bağlıdır [18]. İzosiyanatların karboksilik asitler ile reaksiyonu sonucu kararsız bir anhidrit ara ürünü takiben amit oluşumu ve karbondioksit çıkışı gözlenmektedir. PU sentezi sırasında ortamda bulunabilecek karboksilik asit miktarı sınırlandırılmadığı takdirde üründe çeşitli bozulmalar meydana gelmesi kaçınılmazdır.



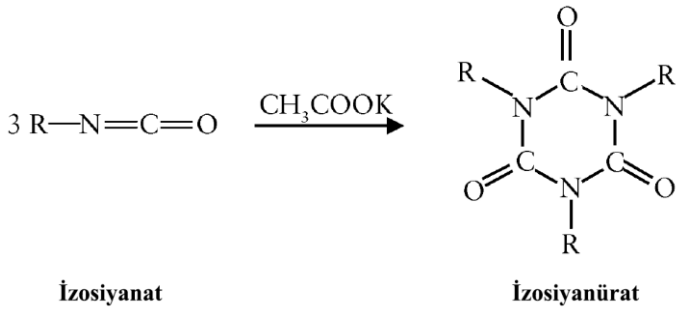
Şekil 2.15. İzosiyanatların karboksilik asitler ile reaksiyonu.

Diğer taraftan izosiyanat bileşikleri kendi arasında reaksiyona girerek de PU sentezini ve yapısını etkileyecek ürünler oluşturabilmektedir. İzosiyanatların dimerizasyonu, kendiliğinden veya fosfinlerin katalizörlüğünde meydana gelebilen bir diğer yan reaksiyon olup üretidindion ürününü meydana getirmektedir [19]. Ayrıca dimerizasyonda seçimli katalizlenme ile izosiyanat, karbodiimid gruplarının oluşumuna sebep olabilmektedir [18]. İzosiyanatların dimerizasyon reaksiyonu Şekil 2.16'da sunulmuştur.



Şekil 2.16. İzosiyanatların dimerizasyonu.

İzosiyanatların kendi arasında gerçekleşen bir diğer reaksiyon ise izosiyanatların trimerizasyonudur ve Şekil 2.17'de gösterilmektedir. İzosiyanatların trimerizasyonu, dimerleşmede olduğu gibi fosfinlerin varlığında veya bazı asitler, aminler ve karboksilatların etkisiyle katalizlenmektedir. Bu reaksiyonun sonucunda izosiyanüratlar oluşmaktadır. Dimer yapıların aksine bu trimer yapılar daha kararlıdır. Trimerizasyon sonucunda oluşan izosiyanüratlar, PU köpükte çapraz bağlanma miktarını oldukça yükseltmekte olup köpüğün fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmektedir. Ticari uygulamalarda polimerik MDI (PMDI) trimerizasyona uğratılarak sert PU köpük yapısının ısıl kararlılığı ve alev dayanımı artırılabilmektedir [18].



Şekil 2.17. İzosiyanatların trimerizasyonu.

2.1.2. Polioller

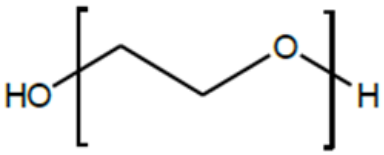
Polioller yapılarında iki veya daha fazla hidroksil grubu bulunduran bileşiklerdir. Poliol, nihai ürünün fiziksel özelliklerini ve işlenme biçimini belirleyen önemli bir bileşen olup poliolün zincir yapısı, hidroksil grubu sayısı ve içeriğindeki diğer farklı gruplar nihai

ürünün karakteristiklerinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Polioller temel karakteristik özelliklerine göre sınıflandırıldığında, kullanıldığı PU uygulamaları Tablo 2.3'te sunulmuştur [18].

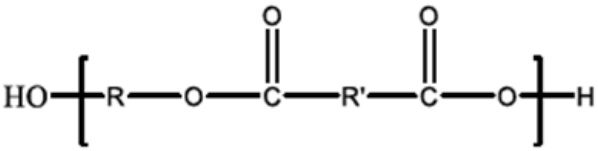
Tablo 2.3. Poliollerin temel karakteristik özellikleri ve kullanıldığı PU uygulamaları.

Karakteristik Özellikler	**Elastomerler, Kaplamalar, Esnek Köpükler**	**Elastoplastikler, Rijit Kaplamalar, Sert Köpükler**
Molekül Ağırlığı (Da)	1.000-6.500	150-1.000
Fonksiyonalite	2,0-3,0	3,0-8,0
Hidroksil Sayısı (mg KOH/g)	28-160	250-1.000

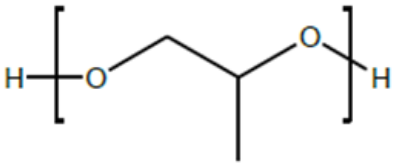
Ek olarak, PU üretiminde yaygın olarak kullanılan poliol çeşitleri Şekil 2.18'de gösterilmiştir [5].



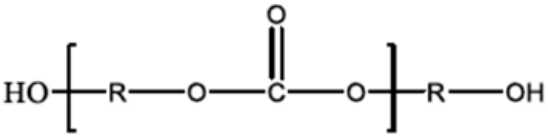
Polietilen glikol (PEG)



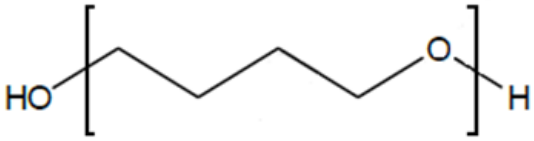
Poliester poliol (PESPOL)



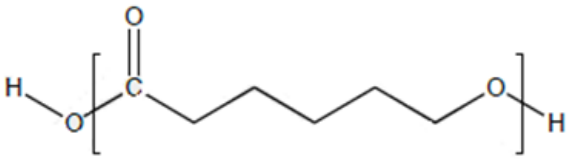
Polipropilen glikol (PPG)



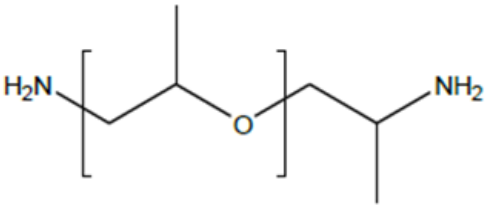
Polikarbonat poliol



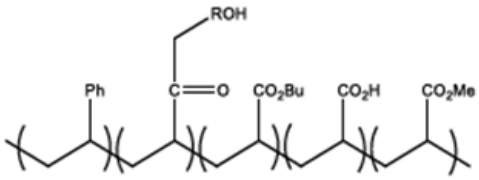
Politetrametilen glikol (PTMG)



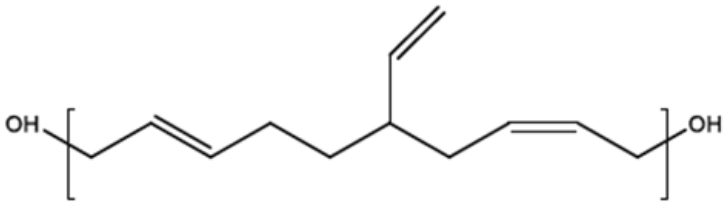
Polikaprolakton poliol



Aminle sonlandırılmış polieter (ATPE)



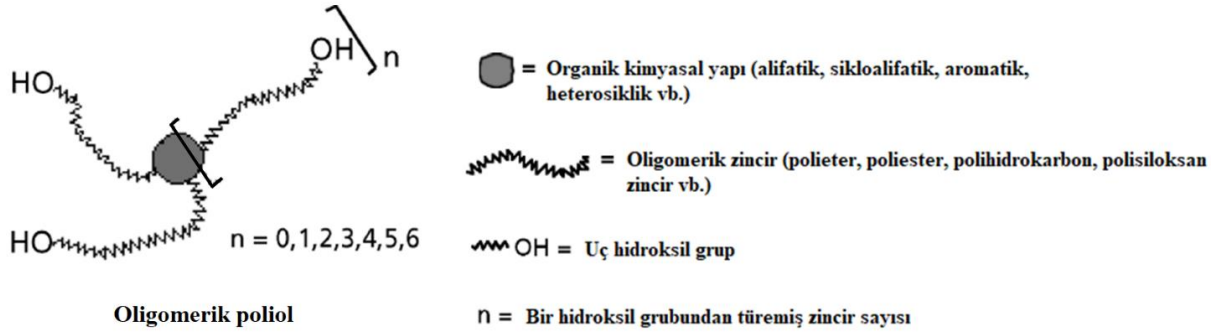
Poliakrilat poliol (Akrilik)



Polibütadien poliol

Şekil 2.18. PU üretiminde yaygın olarak kullanılan poliol çeşitleri.

PU üretiminde kullanılan polioller yapıları bakımından iki grupta sınıflandırılabilir. Birinci grupta, propilen glikol, etilen glikol, dipropilen glikol, dietilen glikol, 1,4 bütandiol, neopentil gibi düşük molekül ağırlığına sahip polioller bulunmaktadır. Bu poliollerin molekül ağırlıkları belirli ve uniformdur. PU üretiminde hali hazırda zincir uzatıcı (dioller gibi iki hidroksil grubu bulunduran polioller) veya çapraz bağlayıcı (trioller gibi ikiden fazla hidroksil grubu bulunduran polioller) olarak kullanılmaktadır. İkinci grupta ise oligomerik polioller bulunmakta olup, bu oligomerik poliollerin maksimum molekül ağırlıkları 10.000 Da'dur ve uç hidroksil grupları taşımaktadır. PU sentezinde genel olarak kullanılan oligomerik polioller mol başına 2 veya üzerinde hidroksil grubuna sahiptir. Oligomerik poliollerin genel gösterimi Şekil 2.19'da sunulmuştur.



Şekil 2.19. Oligomerik poliollerin genel gösterimi.

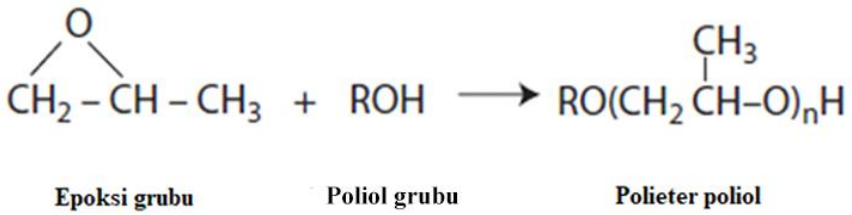
Oligomerik poliollerin bazı özellikleri şu şekildedir;

- Tüm oligomerik polioller düşük molekül ağırlığına sahiptir (10.000 Da'dan düşük),
- Tüm oligomerik polioller hidroksil uç grupları bulundurmaktadır,
- Tüm oligomerik polioller birincil (primer) veya ikincil (sekonder) hidroksil gruplarına sahiptir, ancak üçüncül (tersiyer) hidroksil gruplarına sahip değildir,
- Tüm oligomerik polioller 2-8 aralığında fonksiyonaliteye sahiptir,
- Tüm oligomerik polioller düşük sıcaklıklarda (40-60°C) sıvı ve viskoziteleri düşük olduğundan işlenmesi kolaydır [7].

2.1.2.1.Polieter Poliol (PETPOL)

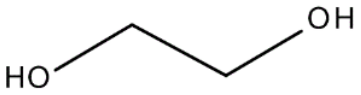
Polieter polioller yapılarında eter bağı bulunduran ve hidroksil fonksiyonel grupları içeren polimerlerdir. Uygun bir epoksit monomeri ile poliol arasında gerçekleşen katılma

polimerizasyonu sonucu elde edilebilmektedir. Sentez reaksiyonunda kullanılan polioller başlatıcı olarak işlev göstermektedir [20]. Polieter poliol sentezi genel olarak Şekil 2.20'de gösterilmiştir [21].

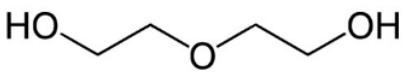


Şekil 2.20. Polieter poliol sentez reaksiyonu.

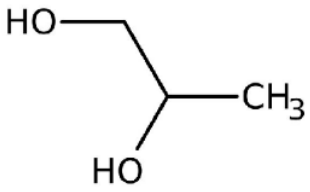
Elde edilen polieter poliolün fonksiyonalitesi, seçilen poliolün fonksiyonalitesine bağlı olarak değişmektedir. Poliol bir diol ise, ortaya çıkan polieter poliol iki fonksiyonaliteye sahip iken, poliol bir triol ise, sonuçta meydana gelen polieter poliol üç fonksiyoneliteye sahip olmaktadır. Buna benzer şekilde, polieter polioller yapıya katılan alkilen oksitin ve poliolün türüne göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedir. Polieter poliollerin sentezinde yaygın olarak kullanılan polioller; etilen glikol, dietilen glikol, propilen glikol, gliserin, pentaeritritol, trimetilol propan, sükroz veya sorbitol'dür [22]. İlgili poliollere ait kimyasal gösterimleri Şekil 2.21'de sunulmuştur.



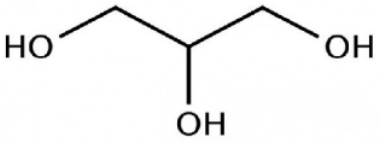
Etilen glikol



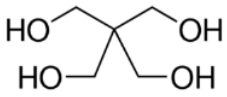
Dietilen glikol



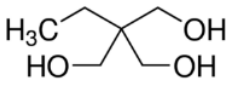
Propilen glikol



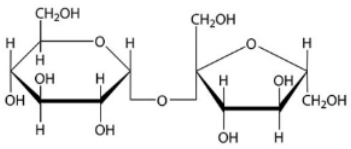
Gliserin



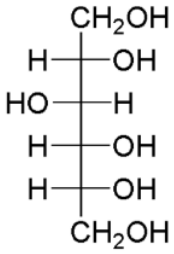
Pentaeritritol



Trimetil propan



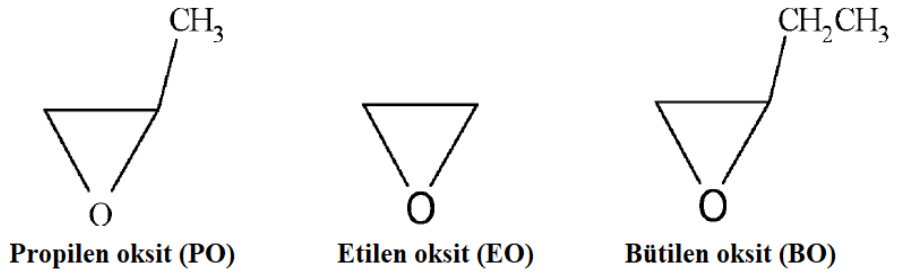
Sükroz



Sorbitol

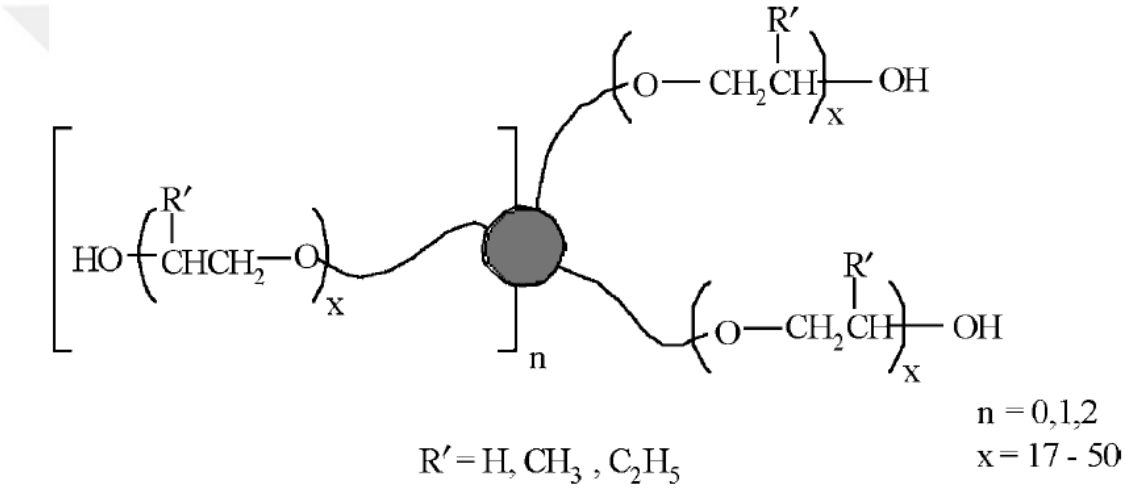
Şekil 2.21. Polieter poliollerin sentezinde yaygın olarak kullanılan polioller.

Polieter poliollerin sentezinde diğer önemli bir monomer olan alkilen oksitlerden yaygın olarak kullanılanları propilen oksit (PO), etilen oksit (EO) ve butilen oksit (BO)'tir. Bu kimyasallara ait gösterim Şekil 2.22'de sunulmuştur [7].



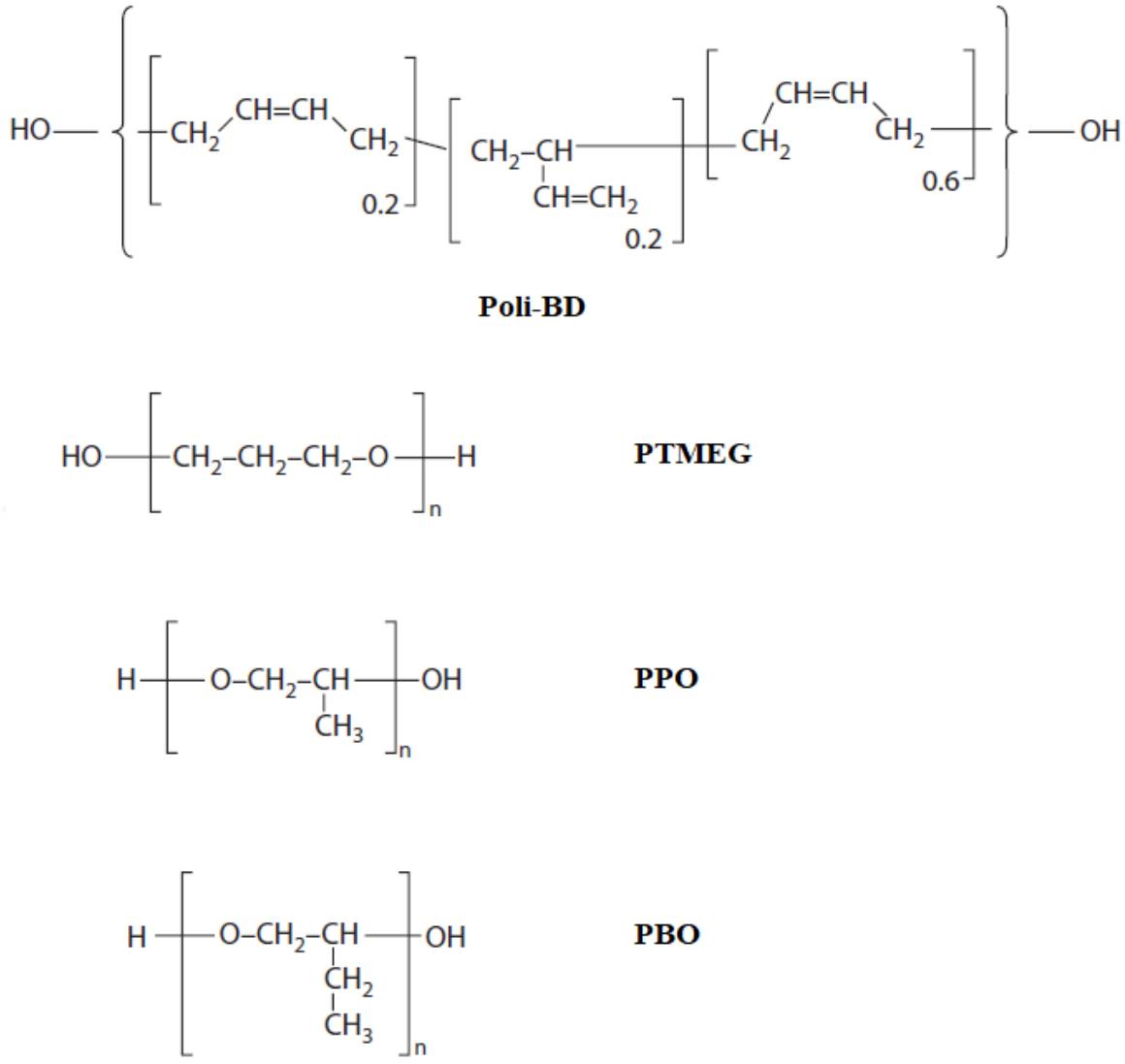
Şekil 2.22. Polieter poliollerin sentezinde yaygın olarak kullanılan alkilen oksitler.

Polieter poliollerin genel gösterimi Şekil 2.23'te sunulmuştur [7].



Şekil 2.23. Polieter poliollerin genel gösterimi.

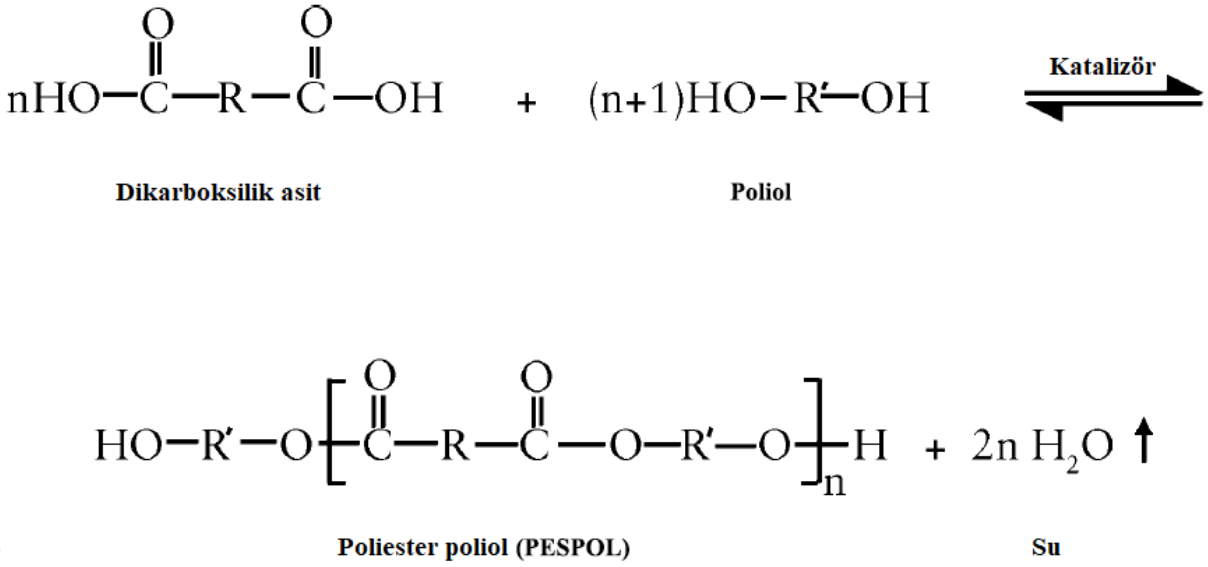
Polieter poliollerden üretilen PU'lar, poliester bazlı PU'lar kadar güçlü ve sert olmasa da yapılarındaki eter bağı sayesinde hidrolitik stabiliteleri oldukça yüksektir. Polieter polioller arasında polibütadien (poli-BD), politetrametilen eter glikol (PTMEG), polipropilen oksit glikol (PPO) ve polibütilen oksit glikol (PBO) bulunmaktadır. Bu poliollerin kimyasal yapıları Şekil 2.24'te gösterilmiştir. Özellikle PTMEG yüksek hidrolitik stabilitesi nedeniyle hidrolize dirençli PU elastomerlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [18].



Şekil 2.24. Bazı önemli polieter poliollerin kimyasal yapıları.

2.1.2.2. Poliester Poliol (PESPOL)

Poliester polioller (PESPOL), multifonksiyonel karboksilik asitler ile polioller arasında gerçekleşen poliesterifikasyon reaksiyonu veya siklik esterlerin halka açılması polimerizasyonu sonucu sentezlenmektedir [23]. Dikarboksilik asitler ve glikoller arasındaki polikondenzasyon reaksiyonu bir denge reaksiyonu olup, reaksiyon sonucunda oluşan suyun sürekli olarak ortamdan elimine edilmesiyle birlikte reaksiyon, PESPOL'lerin oluşumu yönüne kaydırılır. PESPOL üretiminde ait reaksiyonun genel gösterimi Şekil 2.25'te sunulmuştur.



Şekil 2.25. PESPOL sentez reaksiyonu.

PESPOL üretimi sırasında sentezlenecek yapıda uç hidroksil grupları oluşturmak için poliol fazlası kullanılmaktadır. Reaksiyon katalizör ilavesi yapılmadan (asidik karboksil grupları tarafından kendi kendine katalizlenme) gerçekleşebilse de en iyi performans için (düşük reaksiyon süresi, düşük asit indisi) az miktarda katalizör ilavesi yapılmaktadır.

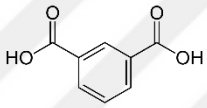
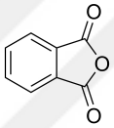
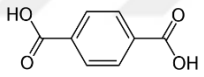
Bu amaçla, p-tolüen sülfonik asit, kalay bileşikleri (kalay oktoat), antimon, titanyum (tetrabütiltitanat), çinko (çinko asetat), manganez (manganez asetat) veya kurşun bileşikleri gibi spesifik katalizörler kullanılmaktadır. Son yapılan çalışmalar, enzimatik katalizörlerin de (lipazlar) kullanılabileceğini göstermektedir [24].

PETPOL sentezinde kullanılan poliollerin tümü PESPOL sentezi için de kullanılabilmektedir. PESPOL sentezi için kullanılan dikarboksilik asitler temel olarak iki sınıfa ayrılabilir. Bunlar; alifatik dikarboksilik asitler ve aromatik dikarboksilik asitlerdir. Kullanılan dikarboksilik asidin yapısına bağlı olarak PESPOL'ün kimyasal ve fiziksel özellikleri değişmektedir. Yaygın olarak kullanılan alifatik dikarboksilik asitler ve aromatik dikarboksilik asitlere ait genel formüller sırasıyla Tablo 2.4 ve Tablo 2.5'te gösterilmiştir [7].

Tablo 2.4. Yaygın olarak kullanılan alifatik dikarboksilik asitler ve genel formülleri.

Dikarboksilik asit	Formül	Molekül ağırlığı (g/mol)	Asit sayısı (mg KOH/g)
Adipik asit	$HOOC(CH_2)_4COOH$	146	768
Glutarik asit	$HOOC(CH_2)_3COOH$	132	849
Süksinik asit	$HOOC(CH_2)_2COOH$	118	950
Sebasik asit	$HOOC(CH_2)_8COOH$	202	555
Azelaik asit	$HOOC(CH_2)_7COOH$	186	603

Tablo 2.5. Yaygın olarak kullanılan aromatik dikarboksilik asitler ve genel formülleri.

Dikarboksilik asit	Formül	Molekül ağırlığı (g/mol)	Asit sayısı (mg KOH/g)
İzoftalik asit		166	675
Ftalik anhidrit		148	757
Tereftalik asit		166	675

PETPOL'lerin fonksiyonalitesi, sentezleri sırasında oluşan yan reaksiyonlar sebebiyle teorik değerden düşük olabilirken, PESPOL'lerde ise gerçek fonksiyonalite, teorik fonksiyonaliteye çok yakındır. Bu sebeple, PU üretiminde PESPOL'lerin kullanımı oldukça avantajlıdır.

Reaksiyona girmemiş karboksil gruplarının varlığından dolayı PESPOL'lerin asitliği, PETPOL'lerin asitliğinden daha yüksektir. Ticari PESPOL'lerin çoğu maksimum 2 mg KOH/g asit inidisi değerine sahip iken, PETPOL'ler için bu değer 0,1 mg KOH/g'dır. Asit indisinin düşük tutulması, PU sentezi aşamasında reaksiyon veriminin artırılmasına ve yan reaksiyon oluşumunun azaltılmasına olanak sağlamaktadır. Diğer taraftan, PESPOL'lerin üstün mekanik ve kimyasal özellikleri genel olarak kristalin yapıları ile ilişkilendirilmektedir.

PESPOL ve PETPOL'lerin dışında farklı türde oligomerik polioller de bulunmaktadır. Çeşitli oligomerik polioller ve PU uygulamalarında kullanım alanları Tablo 2.6'da gösterilmektedir [7].

Tablo 2.6. Çeşitli oligomerik polioller ve PU uygulamalarında kullanım alanları.

Elastik poliüretanlarda kullanılan oligomerik polioller	**Sert poliüretanlarda kullanılan oligomerik polioller**
1- Polialkilen oksit polioller (polieter polioller)	1- Polieter polioller
2- Polimer polioller (dolgulu polioller)	2- Aminik polioller
3- Politetrahidrofuran polioller	3- Kondenzasyon esaslı polioller
4- Poliester polioller	4- Poliester polioller
5- Polibütadien polioller	5- Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polioller
6- Akrilik polioller	6- Alev geciktirici polioller
7- Diğer oligomerik polioller	7- Poliüretan atıklarının kimyasal geri kazanımı yoluyla elde edilen polioller

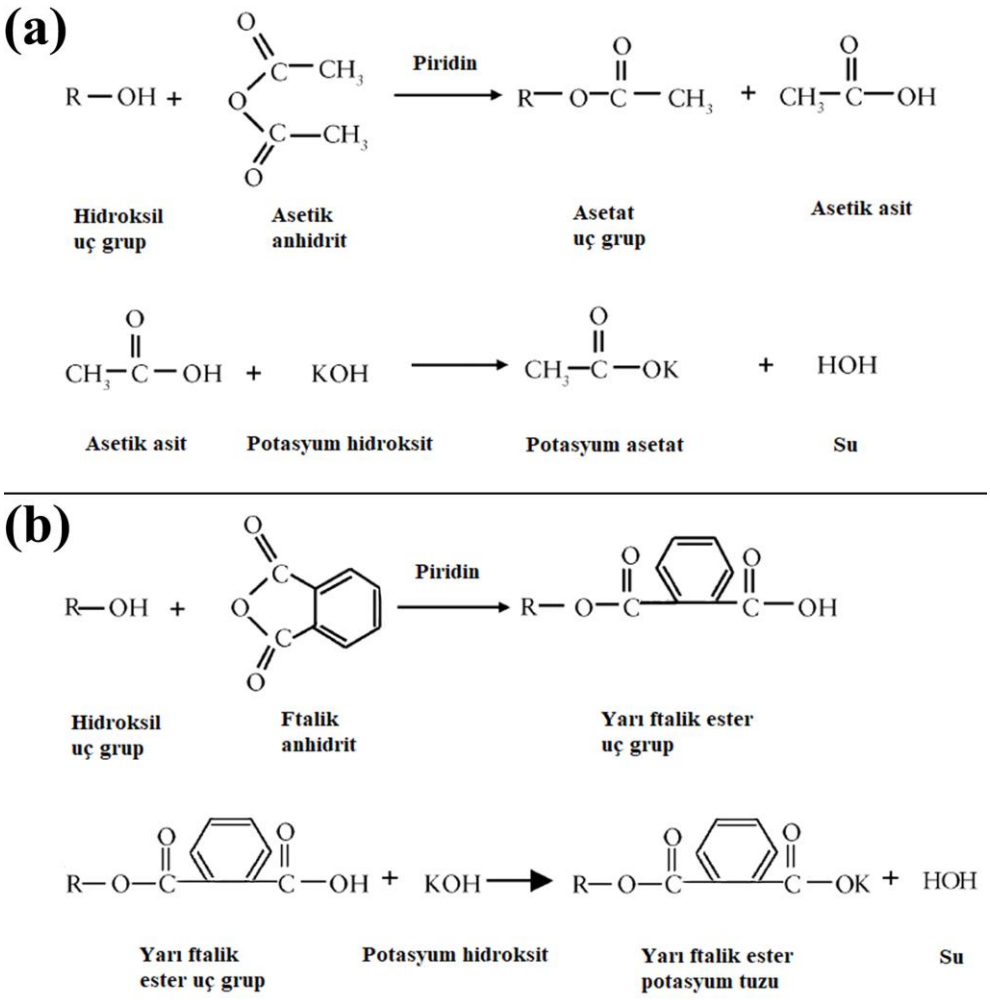
2.1.3. Oligomerik Poliollerin Karakterizasyonu

PU sentezinde kullanılan oligomerik poliollerin standart analitik yöntemler ile belirlenen ve PU'ların özelliklerini etkileyen ortak fiziko-kimyasal özellikleri başlıca şu şekilde sıralanabilir; hidroksil sayısı, hidroksil yüzdesi, fonksiyonalite, primer hidroksil içeriği, molekül ağırlığı ve dağılımı, ekivalent ağırlık, su içeriği, viskozite, asit indisi ve renk. Bu özellikler tek tek alt başlıklar halinde incelenmiştir.

2.1.3.1. Hidroksil Sayısı

Oligomerik polioller için önemli ve temel karakterizasyonlardan biri olan hidroksil sayısı, poliollerin yapılarında bulunan hidroksil uç gruplardan ileri gelmektedir. Oligomerik poliollerde bulunan hidroksil uç grupları izosiyanatlar ile tepkimeye girerek nihai ürün olan PU oluşumunu sağlamaktadır. Dolayısıyla poliolde bulunan hidroksil uç grubu sayısı nihai ürünün özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Başka bir ifade ile hidroksil sayısı, poliollerin izosiyanatlar ile reaksiyona girebilecek uç hidroksil gruplarının miktarını tanımlamaktadır. Hidroksil sayısı, miligram potasyum hidroksit (mg KOH) cinsinden 1 gram poliol başına düşen hidroksil (OH) miktarına karşılık gelmektedir (mg KOH/g). Hidroksil sayısının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan yöntem, hidroksil uç gruplarının organik

anhidritler (asetik veya ftalik anhidrit) ile reaksiyona sokulması yöntemidir. Bu reaksiyon neticesinde oluşan asidik karboksil grupları ekimolar potasyum hidroksit ile nötralize edilmektedir. Hidroksil sayısının tespiti için kullanılan reaksiyonlar Şekil 2.26'da gösterilmiştir. Hidroksil sayısı tespiti için hidroksil uç grubun asetik anhidrit ile piridin varlığında gerçekleştirilen reaksiyonundan ilk basamakta asetat uç grup ve asetik asit ürünleri oluşmaktadır. İkinci basamakta ise oluşan asetik asit potasyum hidroksit ile reaksiyona sokularak potasyum asetat ve su elde edilmektedir. Diğer bir yöntemde ise hidroksil uç grup ftalik anhidrit ile yine piridin varlığında reaksiyona sokulmaktadır. Reaktanların ilk yöntemden farklı olmasından dolayı ilk basamakta yarı ftalik bir ester uç grup oluşmaktadır. İkinci basamakta ise yarı ftalik ester uç grup potasyum hidroksit ile reaksiyona girerek, yarı ftalik ester potasyum tuzu ve su oluşturmaktadır.



Şekil 2.26. Hidroksil sayısı tespitinde kullanılan reaksiyonlar (a: asetik anhidrit kullanıldığında oluşan reaksiyon, b: ftalik anhidrit kullanıldığında oluşan reaksiyon).

Şekil 2.26'da sunulan reaksiyonlardan da anlaşılacağı üzere nötralizasyon sırasında 1 mol hidroksil grubu için 1 mol potasyum hidroksit (56.100 mg KOH) sarf edilmektedir. Buna göre; oligomerik bir poliolün hidroksil sayısı (mg KOH/g), harcanan potasyum hidroksit miktarının poliolün molekül ağırlığına bölünmesi ile hesaplanabilmektedir. Hidroksil sayısının hesaplanması Denklem 2.1'e göre gerçekleştirilmektedir.

$$Hidroksil\ sayısı\ (OH\ sayısı) = \frac{f \times 56.100}{M_n} \qquad (2.1)$$

Bu denklemde,

Hidroksil sayısı (OH sayısı): Oligomerik poliolün hidroksil sayısı (mg KOH/g)

M_n: Oligomerik poliolün sayıca ortalama molekül ağırlığı (g/mol)

f: Fonksiyonalite (hidroksil grubu sayısı/mol)

56.100: Potasyum hidroksitin ekivalent ağırlığı (mg)

Benzer şekilde Denklem 2.1 kullanılarak hidroksil sayısı ve fonksiyonalitesi bilinen bir oligomerik poliolün ortalama molekül ağırlığı da yine aynı formül üzerinden hesaplanabilmektedir.

Asetik anhidrit ve ftalik anhidrit kullanılarak hidroksil grubu tayin yöntemi sırasıyla ASTM E222 ve ASTM D4274'te ayrıntılı olarak tarif edilmiştir [25, 26]. Uç hidroksil gruplarının, asidik türlerle etkileşimin kullanılmadığı, p-tolüensülfonil izosiyanat ile reaksiyonuna dayanan hidroksil sayısı tayini için kullanılan yöntem ise ASTM E1899'da açıklanmaktadır [27]. Bu yöntemde potansiyometrik titratör cihazı kullanılmakta olup bu cihaz, hidroksil sayısı tayininin oldukça hızlı ve piridin kullanılan geleneksel yöntemlere göre daha güvenli şekilde gerçekleştirilmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca yakın kızılötesi spektroskopi (NIR) ile hızlı şekilde hidroksil sayısı tespiti de kullanılabilen metodlar arasında yer almaktadır [28].

2.1.3.2.Hidroksil Yüzdesi

Hidroksil yüzdesi (%OH), polioldeki hidroksil miktarının ifade edilmesinde kullanılan diğer bir terimdir. Hidroksil (-OH) grubunun formül tartısı 17 g/OH olup hidroksil yüzdesi, hidroksil gruplarının oligomerik poliole kütlesel oranı olarak tanımlanmaktadır. Bir poliol bileşiğinin hidroksil yüzdesi Denklem 2.2 ve 2.3 ile hesaplanabilmektedir.

$$\%OH = \frac{f \times 17}{M_n} = \frac{f \times 17}{\frac{f \times 56.100}{OH\ sayısı}} \tag{2.2}$$

$$\%OH = \frac{OH\ sayısı}{33} \tag{2.3}$$

2.1.3.3.Fonksiyonalite

Fonksiyonalite, oligomerik poliollerde tekrarlayan birim başına düşen hidroksil grubu sayısı olarak tanımlanmaktadır. Fonksiyonalitenin belirlenmesinde temel olarak oligomerik poliolün hidroksil sayısı ve molekül ağırlığı kullanılmaktadır. Hidroksil sayısı bilinen bir oligomerik poliolün molekül ağırlığı, buhar basıncı osmometrisi (VPO) veya jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlendikten sonra fonksiyonalitesi hesaplanabilmektedir. Fonksiyonalite basit olarak Denklem 2.4 ile hesaplanmaktadır.

$$M_n = \frac{f \times 56.100}{OH\ sayısı} \tag{2.4}$$

Bu denklemde,

M_n: Oligomerik poliolün sayıca ortalama molekül ağırlığı (g/mol)

f: Fonksiyonalite

OH sayısı: Oligomerik poliolün hidroksil sayısı (mg KOH/g)

Molekül ağırlığı ve hidroksil sayısına dayalı pratik fonksiyonalite hesabı, özellikle PESPOL'lerde çoğu zaman kesin ve doğru sonuçlar vermemektedir. Bunun sebebi, hammadde olarak kullanılan poliollerin reaksiyona girmeden kalan fazla kısmının sentezlenen PESPOL içerisinde kalarak hidroksil sayısını olduğundan fazla göstermesidir.

Ayrıca oligomerik poliollerin polidispersiteden kaynaklı olarak geniş molekül ağırlığı dağılımı göstermesi fonksiyonalitenin doğru hesaplanmasını zorlaştıran etkenlerden bir diğeridir.

Farklı fonksiyonaliteye sahip oligomerik poliollerden oluşan bir karışımın ortalama fonksiyonalitesi Denklem 2.5 ile belirlenebilir.

$$f_e = x_1 \times f_1 + x_2 \times f_2 + \cdots + x_n \times f_n \quad (2.5)$$

Denklem 2.5'e göre,

f_e: Ekivalent fonksiyonalite

x_1, x_2, x_n: Karışım içerisindeki oligomerik poliollerin molar oranları

f_1, f_2, f_n: Karışım içerisindeki oligomerik poliollerin fonksiyonaliteleri

2.1.3.4. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı

Fonksiyonalitesi ve hidroksil sayısı bilinen bir oligomerik poliolün molekül ağırlığı Denklem 2.4 ile hesaplanabilmektedir. Teorik hesaplama dışında ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w), jel permeasyon kromatografisi (GPC) ile belirlenebilmektedir. Oligomerik polioller polidispers yapıda bulunduğundan, bu tür polimerlerde molekül ağırlığı dağılımı önemli bir karakteristik olarak yer almaktadır. Molekül ağırlığı dağılımı veya polidispersite (PDI), oligomerik poliolün ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının (M_w) sayıca ortalama molekül ağırlığına (M_n) oranı olarak tanımlanmaktadır. Molekül ağırlığı dağılımı matematiksel olarak Denklem 2.6 ile gösterilmiştir. Oligomerik poliollerin GPC ile molekül ağırlığı tayininde çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) kullanılmaktadır.

$$MWD = \frac{M_w}{M_n} \quad (2.6)$$

PU sentezinde dar molekül ağırlığı dağılımına sahip oligomerik poliollerin kullanılması, üründe daha iyi fiziksel ve mekanik özelliklerin elde edilmesini sağlamaktadır. Halka açılması reaksiyonu ile elde edilen oligomerik polioller, polikondenzasyon ile elde edilen oligomerik poliollere göre daha dar molekül ağırlığı dağılımı göstermektedir [7, 29].

2.1.3.5. Ekivalent Ağırlık (EW)

Oligomerik poliolün molekül ağırlığının (M_w) fonksiyonaliteye oranı ekivalent ağırlık olarak bilinmektedir. Ekivalent ağırlık, hidroksil sayısı ve hidroksil yüzdesi üzerinden de ayrı ayrı hesaplanabilmektedir. Denklem 2.7 ve 2.8'de her iki hesaplama yöntemi de gösterilmektedir.

$$EW = \frac{M}{f} = \frac{\frac{f \times 56.100}{OH\ sayısı}}{f} = \frac{56.100}{OH\ sayısı} \tag{2.7}$$

veya

$$EW = \frac{M}{f} = \frac{\frac{f \times 17}{\%OH}}{f} = \frac{17}{\%OH} \tag{2.8}$$

Oligomerik poliolün ekivalent ağırlığına, PU sentezi için gerekli izosiyanat miktarının belirlenmesinde gerek duyulmaktadır. Oligomerik poliolün birim ekivalent ağırlığına karşılık, birim ekivalent ağırlığa sahip diizosiyanat bileşiği reaksiyona girmektedir. Diizosiyanatlar için ekivalent ağırlık, oligomerik poliollerdekine benzer şekilde, molekül ağırlıklarının –NCO grubu sayısına bölünmesi ile belirlenmektedir [7].

2.1.3.6. Su İçeriği

Su içeriği, oligomerik polioller içerisindeki serbest, kimyasal olarak bağ yapmamış, suyun yüzdesi olarak ifade edilmektedir. Aynı zamanda nem miktarı olarak da bilinmektedir. Poliol içerisindeki nem miktarı, reaksiyon sırasında açığa çıkan su miktarı ve bu suyun ortamdan uzaklaştırılabilme verimi ile doğrudan ilişkilidir. Ayrıca, sentezde kullanılan hammadde miktarı ve türü de açığa çıkacak suyun miktarını etkilemektedir [30, 31]. Klasik olarak su içeriği, Karl-Fischer yöntemi ile ASTM D4672 ve ISO 14897 standartlarına göre belirlenebilmektedir [32, 33]. Genel olarak, oligomerik poliollerin çoğu için kabul edilebilir su içeriği % 0.05-0.1 arasındadır.

2.1.3.7. Birincil (Primer) Hidroksil Grubu İçeriği

PU sentezinde kullanılan oligomerik poliollerde bulunan uç hidroksil grupları yanlızca birincil (primer) veya ikincil (sekonder) hidroksil gruplarıdır. Tersiyer hidroksil grupları ve

fenolik uç gruplar ise izosiyanatlara karşı düşük reaktivite göstermelerinden dolayı oligomerik poliollerde bulunması istenmeyen gruplardır. Birincil hidroksil grupları, katalizörsüz izosiyanat reaksiyonunda, ikincil hidroksil gruplarına göre yaklaşık 3 kat daha fazla reaktivite göstermektedir. Oligomerik poliolün izosiyanatlarla potansiyel reaktivitesinin belirlenmesi için birincil hidroksil grubu içeriği önemli bir karakteristiktir. Birincil hidroksil grubu içeriğinin belirlenmesinde en kolay ve pratik yöntem ^{19}F-NMR veya ^{13}C-NMR olup, ASTM D4273'te ayrıntılı olarak açıklanmaktadır [34].

2.1.3.8. Viskozite

Viskozite, oligomerik polioller için oldukça önemli bir başka fiziksel özellikdir. Bütün oligomerik polioller genel olarak düşük sıcaklıklarda (40-60°C) veya oda sıcaklığında sıvı halde bulunmaktadır. Bu durum, PU sentezi esnasında proses kolaylığı açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır. Oligomerik poliollerin viskozitesi, Brookfield viskozimetresi kullanılarak ASTM D4878 standart test yöntemine göre belirlenebilmektedir [35].

2.1.3.9. Renk

Oligomerik poliollerin renk tayini Gardner ve Apha renk ölçütlerine göre ASTM D4890 standart test yöntemi ile yapılmaktadır [36]. Apha renk skalası genellikle, çok açık renkli veya renksiz oligomerik poliollerin renk tayininde kullanılırken Gardner renk skalası, sarı ile kahverengi arasında daha yoğun bir renge sahip olan oligomerik poliollerin renk tayininde kullanılmaktadır. Oligomerik poliollerin şeffaf olması tercih edilse de pek çok uygulamada PETPOL'ler ile birlikte kullanıldıklarından dolayı nihai PU köpük ürünün renginde büyük etki göstermemektedir.

2.1.3.10. Asit İndisi

Asit indisi veya asit sayısı, oligomerik poliol içerisinde reaksiyona girmemiş halde bulunan asitlerin miktarını tanımlamaktadır. Asit indisi, 1 gram numunenin asitliğini nötralize etmek için gereken potasyum hidroksitin miligram cinsinden miktarı olarak ifade edilmektedir (mg KOH/g). Denklem 2.9'da matematiksel olarak gösterilmektedir. Oligomerik poliollerin poliizosiyanatlar ile reaksiyonu tersiyer aminler tarafından katalizlendiğinden oligomerik poliollerin yapısında bulunan reaksiyona girmemiş asit grupları, asit-baz nötralizasyonu nedeniyle aminlerin katalitik aktivitesini azaltmaktadır. Bu sebeple, PU sentezi sırasında

reaktivitenin olumsuz etkilenmemesi amacıyla oligomerik poliollerin asit indisi dikkatle kontrol edilmelidir. Birçok oligomerik poliol için kabul edilebilir asit indisi değeri yaklaşık 0,05-0,1 mg KOH/g aralığında olup PESPOL'ler için ise bu değer yaklaşık 2 mg KOH/g veya altıdır.

Asit indisi değeri, ASTM D4662'de belirtildiği gibi, 1 gramlık numunenin etanol-toluen karışımı (50ml:50ml) ile çözülmesinin ardından fenolftalein indikatörlüğünde 0,1N potasyum hidroksit ile titrasyonu sonucu elde edilmektedir [37].

$$Asit\ İndisi\ (AI) = [(A - B)N \times 56{,}1]/W \tag{2.9}$$

Denkleme 2.9'a göre,

A: Başlangıçtaki potasyum hidroksit miktarı (ml)

B: Titrasyon sonunda potasyum hidroksit miktarı (ml)

N: Potasyum hidroksit çözeltisinin normalitesi (gram ekivalent/l)

56,1: Potasyum hidroksitin molar kütlesi (g/mol)

W: Numunenin ağırlığı (g)

2.2. SERT PU'LARDA POLİOLLER

Sert PU uygulamalarında kullanılan oligomerik polioller, dallanma miktarının fazla olmasından dolayı yüksek fonksiyonaliteye (yaklaşık 3-8 hidroksil grubu/mol) sahiptir. Ayrıca bu poliollerde bir hidroksil grubundan türeyen zincir kısa olduğundan ekivalent ağırlıkları da düşük olmaktadır. Bu özelliklerin sonucu olarak, bu tip poliollerin aromatik diizosiyanatlar (MDI veya polimerik MDI) ile reaksiyonu, yoğun çapraz bağlı ve sert PU yapıların oluşumunu sağlamaktadır [12]. Düşük ekivalent ağırlıklarının sağladığı tekrarlayan polimer zincirinde yüksek yoğunluklu üretan grupları, zincirler arası etkileşimlerin ve hidrojen bağı kuvvetlerinin artmasına yol açmaktadır. Bu etkileşimlerin ve kuvvetlerin artması ise PU yapısının oldukça sert olmasına sebep olmaktadır. Sert PU uygulamalarında kullanılan oligomerik poliollerin hidroksil sayısı, esnek PU uygulamalarında kullanılan oligomerik poliollerin hidroksil sayısından çok daha yüksektir. Ayrıca, tekrarlayan polimer zincirindeki hidroksil gruplarının yüksek oranda bulunması, bu

hidroksil grupları arasında yüksek yoğunluklu hidrojen bağı etkileşimlerine neden olmaktadır. Bu durumun doğal bir sonucu olarak, hidrojen bağı etkileşimlerinin artışı da oligomerik zincirler arasındaki etkileşimi artırarak poliolün viskozitesini yükseltmektedir. Bu sebeple, sert PU uygulamalarında kullanılan oligomerik poliollerin viskozitesi, elastik PU uygulamalarında kullanılan oligomerik poliollerden daha yüksek olup, genel olarak 25°C'de 2.000-50.000 cP aralığında değişmektedir. Oligomerik poliollerin yapısındaki aromatik monomer varlığı, üretilen PU yapısına sertlik kazandırmaktadır. Bunun yanı sıra, fonksiyonalitesi düşük (f=3 ve altı) ancak aromatik grup içeren polioller de sert PU yapıları oluşturabilmektedir.

Sert PU köpüklerin hücresel yapısı iki yöntemle oluşturulabilmektedir [7]. Bunlar, şişirme maddesi olarak su kullanılan reaktif yöntem (izosiyanatların suyla reaksiyonuyla CO_2 gazı açığa çıkmakta) veya fiziksel şişirme ajanları kullanılan reaktif olmayan yöntem. Reaktif olmayan yöntemde kullanılan şişirme ajanları pentanlar, hidroflorokarbonlar gibi düşük kaynama noktasına sahip bileşiklerdir [7]. Bu bileşikler, poliollerin izosiyanat grupları arasındaki ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı ile buharlaşarak PU yapısının hücresel halini ortaya çıkarmaktadırlar. Sert PU köpükler yaklaşık %90 oranında kapalı hücre yapısına sahip olup, bu hücresel yapı, sert PU köpüklerin mükemmel ısıl yalıtım özellikleri göstermesini sağlamaktadır. Bu özelliklerinden dolayı sert PU köpükler, derin dondurucular, yapı ve binalarda ısı yalıtımı, kimyasal ve gıda endüstrisinde depolama tankları, borular ve yapı elemanları gibi ısı yalıtımının önemli olduğu alanlarda kullanılmaktadır [7].

2.2.1. Sert PU'larda PESPOL'ler

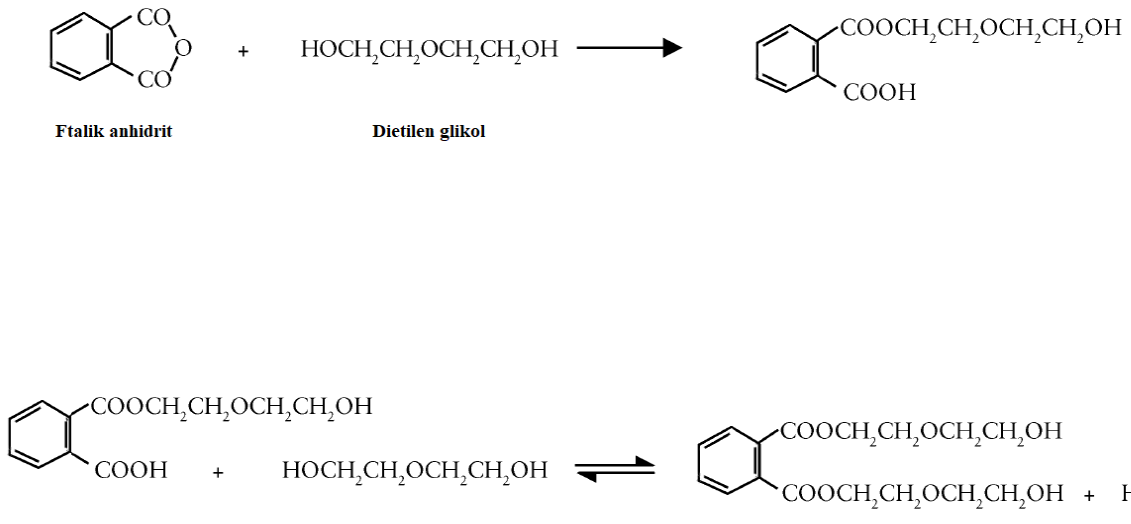
Sert PU köpükler için kullanılan ilk PESPOL'ler, adipik asit (AA) ve ftalik anhidrit (FA) gibi asitlerin, trimetilol propan (TMP) gibi çeşitli glikol veya poliollerin polikondenzasyon ürünlerinden hazırlanan, düşük moleküler ağırlıklı poliester yapılardır. Bu formülasyon, oleik asit ile modifiye edilerek şişirme ajanlarına karşı daha uyumlu hale getirilebilmektedir [7]. AA, FA ve TMP bazlı sert PU köpükler için iki örnek PESPOL'ün özellikleri Tablo 2.7'de sunulmaktadır.

Tablo 2.7. AA, FA ve TMP bazlı sert PU köpükler için iki örnek PESPOL'ün özellikleri.

Özellik		Birim	AA, FA ve TMP esaslı PESPOL	AA, FA, TMP ve oleik asit esaslı PESPOL
Molekül ağırlığı		Dalton	900	1.030
Hidroksil sayısı		mg KOH/g	350-390	350-390
Ortalama fonksiyonalite		mol başına OH grubu	6	6,6
Viskozite	70°C	mPa.s	-	1300-1500
	75°C	mPa.s	2.500-4.000	-
Akma noktası		°C	21	7
Asit sayısı		mg KOH/g	< 4	< 1
Yoğunluk (25°C)		g/ml	1,12	1,1

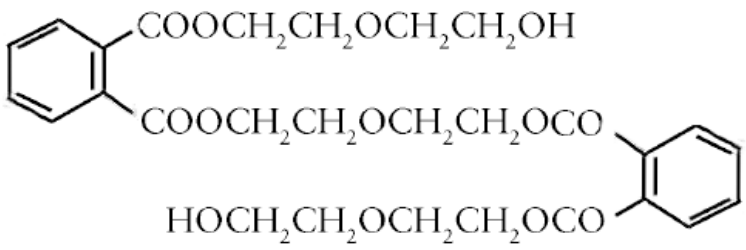
Aromatik PESPOL'ler temel olarak 3 farklı hammadde ile sentezlenebilmektedir. Bu hammaddeler; dimetil tereftalat (DMT), polietilen tereftalat (PET) atıkları ve ftalik anhidrittir (FA).

FA, birçok alanda kullanılan, yüksek saflıkta formları da bulunabilen ticari bir üründür. FA ve DEG (dietilen glikol) kullanılarak PESPOL sentez reaksiyonu Şekil 2.27'de sunulmuştur.



Şekil 2.27. FA ve DEG kullanılarak PESPOL sentez reaksiyonu.

Polikondenzasyon reaksiyonu sırasında, sentezlenen PESPOL bileşiminde farklı oligomerler ile birlikte serbest DEG'de bulunur. Oluşabilecek farklı oligomerik yapılara bir örnek Şekil 2.28'de gösterilmiştir.



Şekil 2.28. Oluşabilecek farklı oligomerik yapılara bir örnek.

Aromatik PESPOL'ler, farklı aromatik yapılardaki asitler ve polioller kullanılarak sentezlenebilmektedir. Kullanılan asidin ve poliolün çeşidine ve miktarına göre PU üründe ortaya çıkacak özellikler değişmektedir.

2.3. OLİGOMERİK POLİOL YAPISININ PU ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

2.3.1. Molekül Ağırlığı

Genel olarak lineer yapıdaki polimerlerde çekme dayanımı, uzama, elastikiyet, erime noktası, camsı geçiş sıcaklığı (T_g), modül ve molekül ağırlığı (M_w) gibi özellikler belirli bir maksimum değerde sabitlenmektedir [7]. Bu davranış, özellikle elastomerik ve elastan/lif yapıdaki (*spandex*) PU ürünlerde (PU elastomerler, "spandeks" lifleri, vb.) önemlidir.

Esnek, yarı esnek ve sert PU'ların, çapraz bağlı olması dolayısıyla, pratik olarak sonsuz molekül ağırlığına sahip oldukları söylenebilir. Bu tip PU ürünlerin çapraz bağ yoğunlukları (M_c), gösterecekleri mekanik ve fiziksel özelliklerle doğrudan ilişkili olup söz konusu bu çapraz bağlanmalar da oligomerik poliolün yapısına bağlıdır [18].

PU'nun ana bileşenlerinden biri olan oligomerik poliollerin molekül ağırlığı genellikle 400 - 6.500 dalton aralığında değişkenlik göstermektedir [7]. Poliolün molekül ağırlığı ne kadar düşük ise PU yapısı o kadar sert olmaktadır. Bir başka ifadeyle, poliolün molekül ağırlığı

arttıkça PU yapısı esnek ve elastik hale gelmektedir. Kısa zincirli bir oligomerik poliol ayrıca PU oluşumu aşamasında üre ve üretan bağı yoğunluğunun fazla olmasına sebep olmaktadır. Bu bağlar arasında gözlenen ikincil kuvvetler (H bağı etkileşimleri), moleküller arası yüksek kohezif etkiye sebep olmakta ve yapıya sertlik katarak PU'nun sert yapıda olmasını sağlamaktadır. Diğer taraftan, uzun zincirli bir oligomerik poliol ile oluşturulan yapının üre ve üretan bağlarının yoğunluğu daha azdır. Bu sebeple, moleküller arası etkileşimler (ikincil kuvvetler) çok daha zayıftır. Etkileşimlerin bu denli zayıf olması, poliol ana zincirinin hareketliliğinin artmasına, camsı geçiş sıcaklığının (T_g) düşmesine ve yapının elastikiyet kazanmasına sebep olmaktadır [7].

2.3.2. Moleküller Arası Kuvvetler

Polimer zincirleri arasındaki zayıf ikincil kuvvetler (polimer molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri) katı polimerlerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu kuvvetler polimerin mekanik, ısıl ve kimyasal dayanımını artırmakta, elektriksel kuvvetlere karşı direnç göstermesini sağlamaktadır. Zayıf ikincil kuvvetler genel olarak Van der Waals kuvvetleri (yaklaşık 0,5-1 kcal/mol), hidrojen bağları (yaklaşık 3-7 kcal/mol), London kuvvetleri ve kalıcı dipol kuvvetleridir (yaklaşık 1,5-3 kcal/mol). Bütün bu kuvvetlerin toplamı polimere önemli miktarda kohezif enerji vermektedir. Oligomerik poliollerin yapısında bulunan tekrarlayan zincirler ve fonksiyonel gruplar da çeşitli kohezif etkiler göstermekte, polimerin fiziko-mekanik özellikleri üzerine etki etmektedir. Genel olarak polimerde bulunan yan gruplar ve çapraz bağlanmalar, moleküller arası etkileşimleri azaltmaktadır [38, 7].

2.3.2.1. Oligomerik Poliolün Kimyasal Yapısı

Oligomerik poliollerde bulunan bağların yapısı ve fonksiyonel gruplar, oluşan PU yapısının özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu etki, bağların ve fonksiyonel grupların kohezif enerjileri ile ilgilidir. PU ve oligomerik poliollerin yapısında bulunan fonksiyonel grupların molar kohezif enerjileri Tablo 2.8'de gösterilmektedir.

Tablo 2.8. PU ve oligomerik poliollerin yapısında bulunan fonksiyonel grupların molar kohezif enerjileri [7].

Fonksiyonel grup yapısı	Fonksiyonel grup ismi	Kohezif enerji (kcal/mol)
—CH_2—	Metilen	0,68
—O—	Eter	1,00
—C(=O)—O—	Ester	2,90
—C_6H_4—	Aromatik	3,80
—C(=O)—NH—	Amit	8,50
—O—C(=O)—NH—	Üretan	8,74

PESPOL'lerin kimyasal yapılarından kaynaklanan kohezif enerji yoğunluğu, diğer poliol çeşitlerine göre PU üründe daha üstün fiziko-mekanik özellikler göstermesini açıklamaktadır. Bu üstün özellikler PU elastomerler, esnek ve sert PU için oldukça değerlidir.

Tablo 2.8'den görüleceği üzere aromatik grupların kohezif enerjisi diğer fonksiyonel gruplara göre daha yüksektir. Aromatik grup içeren bir oligomerik poliol (özellikle PESPOL ve PETPOL) kullanıldığında elde edilen PU ürünün gerilme ve sıkışma dayanımı gibi fiziko-mekaniksel özellikleri artmakta, bunun tersine uzama miktarı gibi elastik özellikleri azalmaktadır. Aynı fonksiyonaliteye sahip aromatik ve alifatik poliollerden aromatik yapıya sahip olan poliol ile oluşturulan PU ürünün fiziko-mekanik özellikleri ve boyutsal kararlılığı alifatik yapıda olan poliolden oluşturulmuş PU ürüne göre daha üstündür [7].

Oligomerik poliollerin yapısında bulunan kovalent bağ çeşitleri de oluşan PU ürünün özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir. Oligomerik poliollerde ve PU'larda bulunan bağlar ve bu bağların disosiyasyon enerjileri Tablo 2.9'da sunulmuştur [39].

Tablo 2.9. Oligomerik poliollerde ve PU'larda bulunan bağların disosiyasyon enerjileri.

Kovalent bağ	Disosiyasyon enerjisi (kcal/mol)
C≡N	213
C=O	174
C=C	146
C−F	103-123
O−H	111
C−H	99
N−H	93
C−O	86
C−C	83
C−Cl	81
C−N	73
C−S	62
O−O	35

Ana zincirlerinde disosiyasyon enerjisi yüksek bağlar (C=O, C=C, C-F) içeren oligomerik polioller, disosiyasyon enerjisi düşük bağlar (C-O, C-N, C-Cl) içerenlere göre daha üstün ısıl kararlılık göstermektedir. Bu durumda C-O bağlarına sahip PETPOL'lerden hazırlanan PU'lar, PESPOL'ler (C=O bağlarına sahip) kullanılarak oluşturulan PU yapılara göre daha düşük ısıl kararlılığa sahiptir. Aminik polioller, yapılarında bulunan C-N bağının düşük ayrışma enerjisine sahip olmasına bağlı olarak ısıya dayanıksız PU oluştururken ana zincirlerinde çift bağ veya aromatik grup içeren oligomerik polioller, alifatik ve doymuş yapıdaki poliollere göre ısıl dayanımı daha yüksek PU ürünler vermektedir. Bu sayede yüksek ısıl kararlılığa sahip oligomerik polioller yangına karşı dayanıklı PU ürün eldesini mümkün kılmaktadır [40].

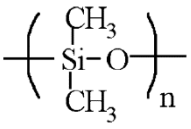
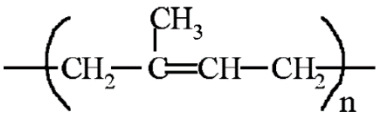
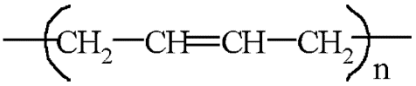
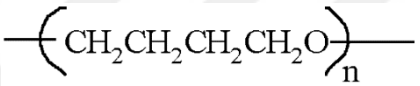
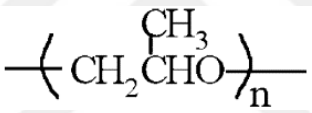
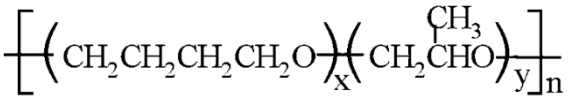
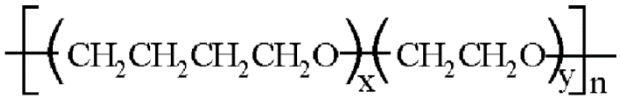
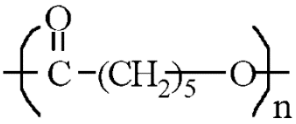
2.3.3. Zincir Sertliği

Moleküler esneklik, polimer molekülünün ana zincirindeki tekli bağların dönme kabiliyetine bağlı olup, bu serbest dönüşteki kısıtlamalar esnekliği azaltmaktadır. Ana zincirde bulunan eter bağları gibi serbest dönme özelliği olan bağlar, polimer zincirine esneklik katmaktadır. Polimer zincirinin esnekliğinin artışı da yapının daha yumuşak ve elastik olmasına ayrıca erime noktasında ve camsı geçiş sıcaklığında (T_g) düşüşe yol açmaktadır. Polimer zincirlerinde, moleküler esnekliğe ve serbest dönüşe izin vermeyen, sikloalifatik halkalar, aromatik halkalar ve heterosiklik halkalar gibi sert kimyasal gruplar, yapının sertliğini, erime noktasını ve camsı geçiş sıcaklığını (T_g) artırmaktadır [41].

Lineer alifatik zincirlerde, C-C bağları etrafındaki serbest dönüş karakteristik olsa da C atomlarına bitişik H atomlarının sebep olduğu elektropozitif itme kuvveti bu serbest dönüşü bir miktar kısıtlamaktadır. CH_2 grubu, oksijen atomu ile yer değiştirdiğinde (polieter zincirlerinde olduğu gibi), H atomlarının sebep olduğu elektropozitif itme kuvveti ortadan kalkmakta, dönüş C-O bağının etrafında daha kolay gerçekleşmektedir. Bu durum, molekülün daha rahat hareket etmesine ve esnekliğinin artmasına yol açmaktadır [42]. Diğer taraftan, yapıda sterik bir engel varsa (örneğin: sikloalifatik gruplar), ana zincir etrafındaki rotasyon kısıtlanmakta ve molekül daha sert hale gelmektedir. Ana zincir üzerindeki aromatik halkalar büyük ve sert üniteler olduğundan molekülün esnekliğini önemli ölçüde azaltmaktadırlar.

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g), polimer zincirinin esnekliği ile doğrudan ilişkili olup oligomerik poliol içerisinde düşük camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip segmentler, PU üründe özellikle düşük sıcaklıklarda elastik özelliklerin korunmasını sağlamaktadır. Oligomerik poliollerin yapısında bulunan bazı önemli polimerik grupların camsı geçiş sıcaklıkları Tablo 2.10'da gösterilmektedir.

Tablo 2.10. Oligomerik poliollerin yapısında bulunan polimerik grupların camsı geçiş sıcaklıkları [7].

Polimer	**Tekrar eden ünite**	**Camsı geçiş noktası, T_g (°C)**
Polidimetilsiloksan		-123
Poliizopren (1,4 cis)		-73
Polibütadien (1,4 cis)		-95
Politetrahidrofuran		-86
Polipropilen oksit (PO)		-64
THF-PO kopolimeri		-77
THF-EO kopolimeri		-65
Polikaprolakton		-60

THF: tetrahidrofuran

EO: etilen oksit

PO: polipropilen oksit

2.3.4. Kristalinite

PU'larda kristalizasyon, polimerlerin genelinde olduğu gibi farklı grupların düzenli hale geçerek kristalin bölgeler oluşturması olarak açıklanmaktadır. Kristalin bölgeler polimerik zincirin hareketliliğini kısıtlayarak esnekliği azaltmaktadır. Bu durum PU üründe sertlik, gerilme dayanımı ve erime noktasının artışına sebep olmaktadır. Öte yandan çözünürlüğün,

uzamanın ve esnekliğin azalmasına yol açmaktadır. Kristalin bölgelere sahip PU'lar, kristalin özelliğe sahip oligomerik poliollerden elde edilmektedir. Genel olarak oligomerik poliollerin çok büyük bir kısmı amorf yapıda ve sıvı formdadır. Kristalin özellik gösteren oligomerik poliollere örnek olarak, politetrametilen glikoller, poli (ε-kaprolakton) polioller, poli (etilen adipat) glikoller ve diğer bazı PESPOL'ler ile polietilen glikoller gösterilebilir.

2.3.5. Çapraz Bağlanma

PU'larda çapraz bağlanma, moleküler hareketliliği ve esnekliği düşürerek sertliği, yumuşama noktasını ve elastik modülü artırmakta, uzamayı ve çözücüye bağlı şişmeyi azaltmaktadır. Lineer polimerlerin aksine çapraz bağlı polimerlerde çözünme gözlenmez, organik çözücüye maruz kalan çapraz bağlı polimerler şişerler [7]. Çapraz bağlanma derecesi oligomerik poliolün fonksiyonalitesine ve çapraz bağlanma noktaları arasındaki molekül ağırlığına bağlıdır.

2.3.5.1. Oligomerik Poliolün Fonksiyonalitesi

Oligomerik poliolün fonksiyonalitesi, oluşan PU ürünün sertliğinde önemli rol oynamaktadır. Görece düşük fonksiyonaliteye sahip (f=2-3), yüksek molekül ağırlıklı oligomerik polioller, düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip esnek, elastik PU ürünlerin oluşumuna yol açmaktadır. Buna karşın, yüksek foknsiyonaliteye sahip (f=3-8), düşük molekül ağırlıklı oligomerik polioller yüksek çapraz bağ yoğunluklu sert PU ürünleri oluşturmaktadır. [43]

Sert PU köpük uygulamalarında oligomerik poliolün fonksiyonalitesi, köpüğün sıkışma dayanımı ve gerilme dayanımı özellikleri üzerine büyük bir etkiye sahiptir. Fonksiyonalitenin artışı malzemenin sıkışma dayanımını artırırken öte yandan gerilme dayanımını düşürmektedir. Fonksiyonalite ile birlikte artan çapraz bağ yoğunluğu beraberinde malzemenin daha kırılgan olmasını getirmektedir.

Sert PU köpüklerin üretiminde yüksek fonksiyonaliteli oligomerik poliollerin kullanımı ile birlikte boyutsal kararlılık artırılabilmektedir. Bu tip malzemelerin özellikle boyutsal kararlılığın önemli olduğu yalıtım uygulamalarında kullanımı oldukça yaygındır.

Gerilim-gerinim (*strees-strain*) özellikleri dikkate alındığında esnek PU köpükler düşük yük taşıma kapasitesi ve yüksek geri toparlanma özelliklerine sahiptir. Sert PU köpükler ise belirli bir akma noktasına sahip, geri toparlanma özellikleri bulunmayan ancak yüksek yük taşıma kapasitesine sahip malzemelerdir. Yarı esnek PU köpükler, esnek köpükler gibi belirli bir akma noktasına sahip olmayan, gerilim-gerinim özellikleri bakımından diğer iki sınıfın arasında yer alan malzemelerdir.

PU oluşum proseslerinde jel noktasındaki dönüşüm yüzdesi oligomerik poliolün fonksiyonalitesi ile doğrudan ilişkilidir. Fonksiyonalitesi düşük poliollerin jel noktasındaki dönüşüm yüzdesi yüksektir. Tersi olarak, fonksiyonalitesi yüksek poliollerin ise jel noktasındaki dönüşüm yüzdesi düşüktür. Bu sebeple,

PU'da en iyi özelliklerin elde edilebilmesi için fonksiyonalitesi çok yüksek oligomerik poliollerin (f=7-8) kullanımı yerine, nispeten daha düşük fonksiyonaliteye sahip poliollerin (f=4-6) kullanımı daha iyi sonuçlar verebilmektedir. İzosiyanat ve oligomerik poliol fonksiyonalitesine bağlı olarak oluşacak PU'nun jel noktasındaki teorik dönüşüm yüzdeleri Tablo 2.11'de sunulmuştur.

Tablo 2.11. İzosiyanat ve oligomerik poliol fonksiyonalitesine bağlı olarak oluşacak PU'nun jel noktasındaki teorik dönüşüm yüzdesi [7].

İzosiyanat fonksiyonalitesi	2	3
Oligomerik poliol fonksiyonalitesi	**Jel noktasındaki dönüşüm yüzdesi (%)**	
2	-	72
3	72	50
4	58	33
6	45	20
8	38	14

Jel noktasından sonra -NCO grupları ve -OH grupları arasındaki reaksiyon yavaş bir şekilde devam ederken PU köpüğün özellikleri süreyle gerçekleşen reaksiyona bağlı olarak gelişmektedir.

2.3.5.2. PU'ların Organik Çözücüler ve Su ile Etkileşimi

Üretan ve üre gruplarının polar yapısı ve bu gruplar arasındaki kuvvetli hidrojen bağları, PU'ları hidrokarbonlara ve yağlara karşı oldukça dirençli kılmaktadır [18].

Lineer PU'lar, ketonlar (metil etil keton, sikloheksanon, vb.), asetat alkil esterleri (metil asetat, butil asetat), THF, dimetilformamid, metilen klorür, trikloroetan gibi çözücüler içerisinde çözünebilir. Elde edilen PU çözeltileri, elastan (*spandeks*) elyafları, kaplamalar, yapıştırıcılar ve sentetik derilerin üretiminde kullanılmaktadır. Diğer taraftan, çapraz bağlı PU'lar organik çözücüye maruz kaldıklarında şişmektedir. Çapraz bağ yoğunluğu arttığında ise şişme derecesi azalmaktadır.

Bir PU'nun hidrolitik direnci, büyük ölçüde oligomerik poliol zincirinin yapısına bağlıdır. Hidrofobik özelliği bulunan zincirler ve su iticilik özelliğine sahip polioller, mükemmel hidrolitik kararlılığa sahip PU'lar hazırlanmasına olanak sağlamaktadır.

2.3.6. Isıl Kararlılık

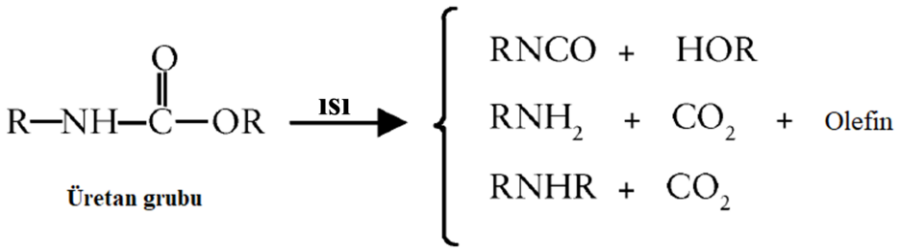
PU yapısında yer alan bağların kohezyon ve disosiyasyon enerji değerlerine dayanarak, oligomerik poliol yapısının PU'nun ısıl kararlılığına etkisi öngörülebilmektedir. Oligomerik poliol yapısına bağlı olarak PU'nun ısıl kararlılık karşılaştırması aşağıdaki gibidir [7]:

poliester polioller > polieter polioller > polibütadien polioller

aromatik polioller > sikloalifatik polioller > alifatik polioller

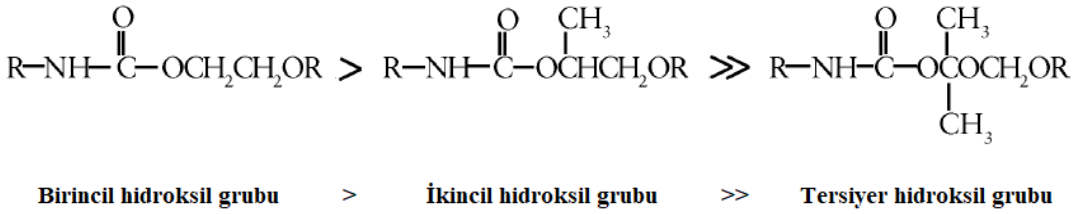
Üretan gruplarının ısıl kararlılığı, izosiyanat gruplarına olduğu kadar oligomerik poliolde bulunan uç hidroksil gruplarına da bağlıdır.

Üretan gruplarının ısıl bozunmasına ait genel reaksiyon Şekil 2.29'da gösterilmiştir [44].



Şekil 2.29. Üretan gruplarının ısıl bozunma reaksiyonu.

Birincil (primer) hidroksil gruplarına sahip oligomerik poliollerden elde edilen PU'lar, ikincil (sekonder) hidroksil gruplarına sahip poliollerden üretilen PU'lara göre ısıl olarak daha kararlıdır. Tersiyer hidroksil gruplarına sahip poliollerden hazırlanan PU'lar ise ısıl kararlılığı en düşük gruptur. Temel olarak, hidroksil grubu çeşidine göre elde edilmiş PU'ların ısıl kararlılık karşılaştırması Şekil 2.30'da gösterilmiştir.



Şekil 2.30. Hidroksil grubu çeşidine göre elde edilmiş PU'ların ısıl kararlılıklarının karşılaştırması.

PU'ların ısıl kararlılığında diğer bir etken, polimer zincirlerin hareketliliğidir. Yüksek fonksiyonaliteye sahip oligomerik poliollerden elde edilmiş, zincirsel hareketliliği düşük olan çapraz bağlı PU yapıların ısıl direnci, hareketliliği yüksek, çapraz bağ yoğunluğu nispeten düşük olan PU ürünlere (elastik PU) göre daha yüksektir. Sikloalifatik ve aromatik yapılar düşük mobilite ve yüksek sertliğe neden olduğundan sikloalifatik ve aromatik oligomerik poliollerden hazırlanan PU'ların daha yüksek ısıl dayanımı bulunmaktadır.

2.4.PU SENTEZİ İLE İLGİLİ YAPILAN BİLİMSEL ÇALIŞMALAR

Sanayide üretimi yapılan sert PU köpükler için geliştirilen PESPOL'lerin taşıması gereken bazı hedef fiziksel özellikler bulunmaktadır. Bu özellikler temel olarak viskozite, asit indisi değeri, hidroksil sayısı değeri ve nem miktarıdır. PU üretimi sırasında kullanılan PESPOL'ün işlenebilirlik bakımından viskozitesinin düşük olması hedeflenmektedir. Sanayi standartlarında verimli ve üstün özellikli PU üretimi için kullanılacak PESPOL'ün asit indisi değerinin 2 mgKOH/g ve altı olması istenmektedir. Özellikle sert PU köpüklerde kullanılmak üzere geliştirilen PESPOL'lerin hidroksil sayısı değeri genel bir yaklaşım ile 250 - 1.000 mgKOH/g arasında olması beklenmekte ve PU üründen istenen özelliklere göre bu değer ayarlanabilmektedir [18]. Ayrıca PESPOL'ün içerdiği nem miktarının mümkün olduğu kadar düşük olması gerekmektedir [45] .

Ahmet Celalettin Turan'ın yapmış olduğu yüksek lisans tez çalışmasında, sert PU köpük uygulamalarında kullanılmak üzere polietilen tereftalat (PET) atıklarından PESPOL sentezi gerçekleştirmiştir. Çalışmada polietilen tereftalat (PET) atığı, farklı oranlardaki dietilen glikol (DEG) ve trietilen glikol (TEG) ile 3,5 ton kapasiteli endüstriyel bir reaktörde, 260 - 290ºC aralığında değişen çeşitli sıcaklıklarda reaksiyona sokularak (glikoliz, poliesterifikasyon, transesterifikasyon) oligomerik poliesterler sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünlerin hidroksil sayısı değerlerinin 104 – 408 mgKOH/g aralığında, asit indisi değerlerinin 0,14 – 3,2 mg KOH/g aralığında ve viskozite değerlerinin ise 25ºC'de 480 – 11.000 cP aralığında değiştiği bildirilmiştir. Ayrıca elde edilen poliollerin sert PU üreticileri tarafından denenerek başarılı bulunduğu belirtilmesine karşın bu sonuca ait veri tezde sunulmamıştır [46].

Benzer olarak, Mustafa Orkun Karaman'ın yapmış olduğu yüksek lisans tez çalışmasında poliol kaynağı olarak polietilen tereftalat (PET) şişe atıkları ile birlikte dietilen glikol (DEG), trietilen glikol (TEG), dipropilen glikol (DPG), polietilen glikol (PEG), 1,4-bütandiol ve 1,6-hekzandiol kullanılmış olup, asit kaynağı olarak ise ftalik anhidrit (FA) ve adipik asit (AA) kullanılarak farklı formülasyonlarda PESPOL'ler sentezlenmiştir. Çalışma kapsamında öncelikle PET atıklarının glikolizi gerçekleştirilmiş olup daha sonra oluşan ürünlerin AA ve FA ile esterifikasyonları sonucu oligomerik PESPOL'ler elde edilmiştir. 1,4 L'lik çelik reaktörde, 220ºC sıcaklıkta gerçekleştirilen esterifikasyon reaksiyonları sonucunda asit indisi değerleri 1-3 mgKOH/g aralığında, hidroksil sayısı değerleri 220 – 460 mgKOH/g aralığında ve viskozite değerleri 25ºC'ta 720 – 9.600 cP aralığında değişen PESPOL'ler sentezlenmiştir [47].

Joanna Maria'nın tez çalışmasında, çeşitli dikarboksilik asit ve poliollerin 2L'lik ve 1L'lik cam reaktörlerde poliesterifikasyon reaksiyonu neticesinde doymuş yapılı lineer PESPOL'ler sentezlenmiştir. Azot beslemesiyle 220ºC'de gerçekleştirilen çalışmada, oluşan ürünün asit indisi değerlerinin 1,77- 2,46 mgKOH/g aralığında, molekül ağırlıklarının 1.000 g/mol civarında, hidroksil sayısı değerlerinin 100 mgKOH/g'dan düşük ve viskozitelerinin yüksek olduğu belirtilmiştir. Asit indisi biraz daha yüksek (3-7 mgKOH/g) olan PESPOL'lerin ise molekül ağırlıklarının 10.500 g/mol'e kadar çıktığı ve viskozitelerinin çok daha yüksek olduğu görülmüştür [48].

Benzer bir yüksek lisans tez çalışmasında Tuğba Yazıcı, farklı çeşitlerdeki dikarboksilik asit ve poliollerin 0,5L'lik cam reaktörde poliesterifikasyon reaksiyonu neticesinde PESPOL'ler sentezlemiştir. Sentez reaksiyonu 220ºC'de gerçekleştirilmiş olup, reaksiyon parametreleri amaca yönelik optimize edilerek temel olarak sert PU köpük üretiminde kullanılmak üzere molekül ağırlığı 300-500g/mol arasında değişkenlik gösteren PESPOL ürünleri elde edilmiştir. Sentezlenen PESPOL'lerin asit indisi değerlerinin 5-7 mgKOH/g arasında değiştiği ve hidroksil sayısının ortalama 350 mgKOH/g olduğu bildirilmiştir [49].

Sandro Matos'un tez çalışmasında, esnek PU köpük uygulamalarında kullanılmak üzere çeşitli oranlardaki uzun zincirli yağ asitleri ile 1,2-etilen glikol ve 1,4-bütandiolün reaksiyonu neticesinde doymuş PESPOL sentezi gerçekleştirmiştir. Reaksiyonlar genel olarak 20L'lik metal reaktörde, 220ºC sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen PESPOL'lerin asit indisi değerlerinin 1 mgKOH/g'ın altında, hidroksil sayısı değerlerinin 50-100 mgKOH/g aralığında ve viskozite değerlerinin 25ºC'ta 300 cP'un altında olduğu belirlenmiştir. Ayrıca molekül ağırlıklarının 1.000-2.000 g/mol aralığında değiştiği paylaşılmıştır. Uzun zincirli yağ asidi ve iki fonksiyonel gruba sahip diol kullanımının esnek PU köpük oluşturduğu tespit edilmiştir [50].

David J. Shieh'ın Huntsman International LLC. adına yapmış olduğu patent çalışmasında sert PU köpük uygulamalarında kullanılmaya uygun, farklı çeşitlerde ve oranlarda polioller ile birlikte tereftalat kaynakları reaksiyona sokularak yüksek fonksiyonaliteli (f>2,8) aromatik PESPOL'ler sentezlenmiştir. 5L'lik cam reaktör kullanılarak yapılan çalışmada, poliol olarak; gliserin, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, metil glukozid ve sorbitol gibi çeşitli alkoller kullanılmış olup asit olarak; büyük oranda PET, tereftalik asit, ftalik anhidrit, izoftalik asit ve meta-ftalik asit gibi aromatik asitler tercih edilmesine karşın az miktarda uzun zincirli doğal yağ asitleri de kullanılmıştır. Reaktör, 230ºC sıcaklıkta 2 saat boyunca sabit tutulmuş olup sürenin sonunda 120ºC'a kadar soğuması beklenmiştir. Soğuyan reaktöre belirli miktarlarda poliol (pentaeritritol) ve yağ (soya yağı) beslemesi yapılarak tekrar 230ºC'a ısıtılmıştır. Sentezlenen PESPOL'lerin asit indisi değerlerinin 1 mgKOH/g'dan düşük, hidroksil sayısı değerlerinin 300-400 mgKOH/g arasında olduğu ve viskozitelerinin 25 ºC'ta 4.000-10.000 cP aralığında değiştiği belirlenmiştir [51].

Herwart C. Vogt ve arkadaşları BASF Wyandotte Corporation adına yapmış oldukları patent çalışmasında çeşitli polikarboksilik asit veya anhidritler ile polihidrik alkollerin

reaksiyonu sonucu PESPOL'ler elde etmişlerdir. Polikarboksilik asit olarak adipik asit ve ftalik anhidrit kullanılmış olup polihidrik alkol olarak ise etilen glikol, 1,4-bütandiol, tetraetilen glikol ve trimetilol propan kullanılmıştır. 220 ºC civarında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kullanılan polikarboksilik asit veya anhidritler, polihidrik alkollere oranla başlangıçta sitokiyometrik olarak fazla beslenmiş olup açığa çıkan suyun %90'ı ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra polihidrik alkol ilavesi gerçekleştirilerek reaksiyon sitokiyometrisi yeniden düzenlenmiştir. Reaksiyon, asit indisi istenen seviyelere düşene kadar, yaklaşık 16-20 saat boyunca devam ettirilmiştir. Bu yöntemle sentezlenen PESPOL'lerin asit indisi değerlerinin 0,5-1,8 mgKOH/g aralığında olduğu, hidroksil sayısı değerlerinin 50-350 mgKOH/g aralığında olduğu ve molekül ağırlıklarının 400-2.000 g/mol aralığında değiştiği belirlenmiştir [52].

Athanasia A. Septevani ve arkadaşları yaptıkları çalışmada polieter poliol bazlı PU'ların sahip olduğu üstün özellikleri koruyarak benzer özelliklere sahip PU köpüklerin elde edilebilmesi amacıyla polieter poliollerin yerine kullanılabilecek biyo bazlı PESPOL'lerin PU köpüğe etkisini incelemiştir. Ticari olarak elde edilebilen palm yağı (*palm kernel oil*) esaslı bir PESPOL ile ticari bir standart polieter poliolün çeşitli oranlardaki karışımları ile sentezlenen PU köpüklerin reaksiyon profilleri ve yoğunlukları incelenmiştir. PU köpükte palm yağı esaslı PESPOL oranı arttıkça kremleşme, jelleşme ve dokunma zamanları azalmıştır. Dikkat çeken bir nokta olarak palm yağı esaslı PESPOL oranı en düşük PU köpüğün sahip olduğu dokunma zamanı, polieter poliol bazlı köpüğe oranla 1,5 kat daha fazladır. PESPOL miktarı artırıldıkça bu sürenin azalarak polieter poliol bazlı PU köpüğün sahip olduğu dokunma zamanına yaklaştığı görülmektedir. Ayrıca PESPOL bulunduran karışımlardan sentezlenen PU köpüklerin yoğunluklarının 35,6-37,5 kg/m^3 aralığında değişmekte olduğu, polieter bazlı poliolden sentezlenen köpüğün yoğunluğunun ise 35,5 kg/m^3 olduğu belirlenmiştir. Köpüklerin basma dayanımı incelendiğinde palm yağı esaslı PESPOL kullanılan PU'ların, polieter poliol bazlı PU'lara göre hemen hemen aynı basma dayanımına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Köpüğün morfolojik olarak incelenmesi ile birlikte ortalama hücre çapı 516-748 µm aralığında hesaplanmış olup PESPOL miktarının artması ile birlikte hücre çapının da arttığı tespit edilmiştir [53].

Monica Duldner ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada sert PU'larda kullanılmak üzere, PET atıklarından poliester-eter poliol sentezi gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında sentez

kısmı temel olarak üç basamaktan oluşmaktadır. İlk basamak olarak PET atıklarının, yaygın olarak kullanılan dioller (dietilen glikol ve dipropilen glikol) ve izosorbitten elde edilen bir diol ile çeşitli oranlardaki glikoliz reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Daha sonra glikolize edilmiş karışım nispeten düşük sıcaklıklarda (140ºC) 1-2 saat boyunca ftalik anhidrit ile monoesterifikasyon (kısmi esterifikasyon) reaksiyonuna sokulmuştur. Son olarak karışım, propilen oksit ile alkoksilasyon reaksiyonuna sokularak nihai ürün elde edilmiştir. Elde edilen nihai ürünlerin asit indisi değerleri 1,2-0,1 mgKOH/g aralığında değişmekte olup, hidroksil sayıları 170-341 mgKOH/g aralığında, viskoziteleri 25ºC'ta 2.700-10.300 cP aralığında ve nem miktarları % 0,10-0,35 aralığında değişmektedir. Çalışma kapsamında sentezlenen poliester-eter polioller kullanılarak PU köpükler elde edilmiş olup bu köpüklerin özellikleri de incelenmiştir. Buna göre, köpüklerin reaksiyon profilleri dikkate alındığında ortalama olarak kremleşme zamanı 21 saniye, jelleşme zamanı, 82 saniye ve dokunma zamanı 176 saniye olarak belirlenmiştir. Köpüklerin yoğunluklarının 26-30 kg/m^3 aralığında değişmekte olduğu ve basma dayanımlarının ISO 844 test standartına göre 160-266 kPa aralığında değiştiği görülmektedir [54].

K. H. Badri ve arkadaşları yaptıkları çalışmada temel olarak sert PU köpüklerde kullanılması amacıyla yüksek fonksiyonaliteye sahip, rafinasyon, ağartma ve deodorizasyon gibi özel işlemlerden geçirilmiş (RBD) palm yağı esaslı PESPOL'ler geliştirmiştir. PESPOL'ler 2L'lik cam reaktörde, 200ºC sıcaklık civarında ve azot beslemesi altında sentezlenmiştir. Temel olarak diol bazlı ve sorbitol bazlı olmak üzere iki farklı palm yağı esaslı PESPOL sentezlenmiştir. Yüksek fonksiyonaliteye sahip (f: 4-4,5) sorbitol esaslı PESPOL'ün viskozitesinin 25ºC'ta 1.313 cP olduğu, nem miktarının %0,09 olduğu ve hidroksil sayısı değerinin 450-470 mgKOH/g aralığında olduğu belirlenmiştir. Her iki çeşit PESPOL'ün MDI ile reaksiyona sokularak kalıplama yoluyla sentezlenen köpüklerinin yoğunlukları yaklaşık 39 kg/m^3 olarak ölçülmüş olup, basma dayanımı diol bazlı PESPOL'den üretilen PU için 196,8 kPa, sorbitol bazlı PESPOL'den üretilen PU için 222,2 kPa olarak belirlenmiştir [55].

Tez kapsamında, özellikle endüstriyel uygulamalar için gerekli olan asit indisi düşük PESPOL yapıların geliştirilmesi amacıyla reaksiyon koşullarının oluşan ürünün asit indisi değerine etkileri araştırılmıştır. Literatürden farklı olarak asit indisi değeri 2 mgKOH/g değerinin altında ürünler, viskozite değerleri artırılmaksızın sentezlenmeye çalışılmıştır. Bu

kapsamda, PESPOL başlangıç malzemelerinin seçimi ve yükleme oranlarının belirlenmesi ile birlikte sistematik bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan ürünlerin viskozite, hidroksil sayısı, asit indisi ve nem miktarı gibi özelliklerinin belirlenmesinin yanı sıra bu ürünlerin hepsi için PU köpük oluşturularak reaksiyon profili, serbest yoğunluk ve mekanik testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, tez kapsamında geliştirilen PESPOL'ler ile hazırlanan PU köpüklerin taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile morfolojik yapıları incelenmiştir.

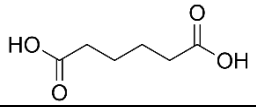
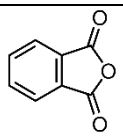
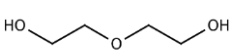
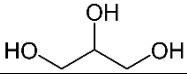
3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1.PESPOL SENTEZİNDE KULLANILAN MALZEMELER

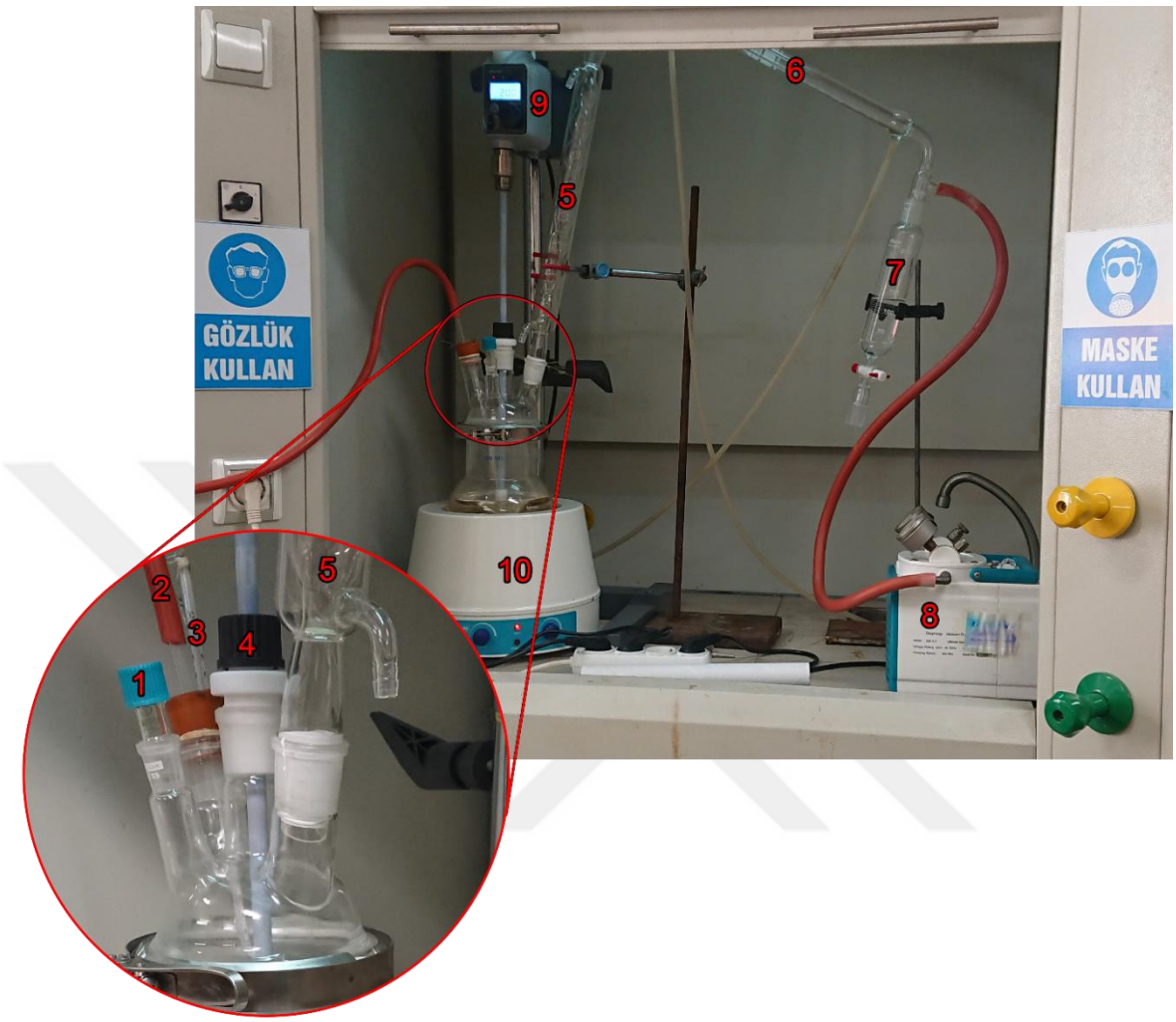
3.1.1. Hammaddeler

Sentezlenmiş olan PESPOL'lerde kullanılan kimyasal maddeler temel olarak iki kategoriye ayrılabilir. Bunlar; karboksilli asit veya anhidritleri ile poliol bileşikleridir. Bu bağlamda, tez kapsamında sentezlenen PESPOL'lerde kullanılan karboksilli asit ve anhidrit sırasıyla adipik asit (AA) ve ftalik anhidrit (FA) olarak seçilmiştir. Poliol olarak ise iki fonksiyonel gruba sahip dietilen glikol (DEG) ve üç fonksiyonel gruba sahip gliserin (GLY) kullanılmıştır. Tez kapsamında kullanılan PESPOL başlangıç malzemelerinin tamamı FLOKSER San. ve Tic. A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Kullanılan asit-anhidrit ve alkollerin özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. PESPOL sentezinde kullanılan malzemeler ve özellikleri.

Hammadde Kategorisi	Hammaddeler	Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime / Kaynama Noktası (ºC)	Fiziksel Görünüm
Dikarboksilik asit-anhidrit	Adipik Asit		146	152 / 337	Beyaz toz
	Ftalik Anhidrit		148	131 / 295	Beyaz toz / kristal
Polioller	Dietilen Glikol		106	-10 / 245	Şeffaf sıvı
	Gliserin		92	18 / 290	Şeffaf sıvı

3.1.2. Ekipmanlar



Şekil 3.1. PESPOL sentezi için kullanılan sistem ve bileşenleri.

Tez kapsamında PESPOL sentezinde 2 L hacme sahip, 4 boyunlu ve kelepçeli reaktör kullanılmıştır. Sistem bileşenleri Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

1- Numune alma tıpası
2- Azot besleme girişi
3- Termometre
4- Karıştırıcı yatağı
5- Geri soğutucu
6- Düz soğutucu

7- Silindirik damlatma hunisi
8- Vakum
9- Karıştırıcı
10- Isıtıcı

3.2.PESPOL SENTEZ YÖNTEMİ

PESPOL sentezinde kullanılan diasitler-anhidritler ile polioller, foksiyonel grup sayılarına bağlı olarak ekivalent mol oranlarında tepkimeye girmektedir. Genel olarak reaksiyon sitokiyometrisi eşit molar oranlarda olmasına karşın reaksiyon sonunda oluşan ürünün hidroksil uç grupları ile sonlanmasının sağlanması amacıyla ve ortamdan sıcaklık veya vakum gibi etkenlerden dolayı uzaklaşan poliollerin reaksiyon ortamında tükenmemesi amacıyla poliol reaktanları asit reaktanlara göre sitokiyometrik olarak daha yüksek oranlarda beslenmektedir. Bu durum dikkate alınarak kullanılacak hammaddeler tartıldıktan sonra 2 L hacme sahip cam reaktör içerisine beslenmiş, ardından hava girişinin minimum düzeyde tutulabilmesi ve sızdırmazlığın en iyi şekilde sağlanabilmesi amacıyla reaktör kapağının iyi sabitlenmesine çalışılmıştır. Sistem kurulumu tamamlandıktan sonra karıştırıcı çalıştırılarak azot beslemesi başlatılmıştır. Bir miktar karışım sağlandıktan sonra ısıtıcı devreye sokulmuştur. Bunun yanında, poliesterifikasyon reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyon olduğundan dolayı reaksiyon ortamının sıcaklığı iyi şekilde kontrol edilmiştir. Reaksiyonun verimli bir şekilde gerçekleşebilmesi için reaksiyon ortamının sıcaklığı 220-230ºC civarında tutulmuştur. Termometre ile doğrudan reaksiyon ortamından ölçülen sıcaklık 230ºC'ye ulaştığında, bu sıcaklığın korunabilmesi amacıyla ısıtıcı ayarlaması dikkatle yapılmıştır. Reaksiyon ortamının asit indisi değeri takip edilerek gerçekleşen dönüşüm yüzdesi belirlenmiştir. Dönüşüm yüzdesi değişiminde yavaşlama gözlenmeye başlandığında reaksiyon dengeye ulaşmaya başlamış demektir. Bu durumda reaksiyonu ürünler yönüne kaydırabilmek amacıyla ortama katalizör ilavesi ve yan ürün olarak oluşan suyun uzaklaştırılabilmesi için vakum uygulanmıştır. Bu aşamadan önce azot beslemesi kesilmiştir.

3.3.PESPOL KARAKTERİZASYONU

3.3.1. Asit İndisi Tayini

Belirli aralıklarla pipet yardımı ile reaksiyon ortamından alınan 1 gramlık numuneler, hacimce 1:1 oranda hazırlanmış olan 100 ml etanol-toluen karışımı vasıtasıyla çözelti haline getirilmiştir. Bu çözelti daha sonra büret içerisinde bulunan 0,1 N potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi ile fenolftalein indikatörlüğünde titre edilmiştir. Çözeltide pembe-mor renk gözlemlendiği anda titrasyon bitirilmiş ve sarfiyat not edilmiştir. Denklem 3.1 kullanılarak PESPOL'ün asit indisi değeri belirlenmiştir.

$$Asit\ İndisi\ (AI) = [(A - B)N \times 56{,}1]/W \tag{3.1}$$

Denkleme 3.1'e göre,

A: Başlangıçtaki potasyum hidroksit miktarı (ml)

B: Titrasyon sonunda potasyum hidroksit miktarı (ml)

N: Potasyum hidroksit çözeltisinin normalitesi (gram ekivalent/l)

56,1: Potasyum hidroksitin molar kütlesi (g/mol)

W: Numunenin ağırlığı (g)

3.3.2. Hidroksil Sayısı Tayini

PESPOL'lerin hidroksil sayıları ASTM D4274 standart testine göre belirlenmiştir [26]. 111-116 g ftalik anhidritin üzerine 700 ml piridin ilave edilerek belirteç (*reagent*) çözeltisi hazırlanmıştır. Örnekler, içeriğinde tahmin edilen hidroksil sayısı göz önüne alınarak tartılmış ve şişelere konmuştur. Yaklaşık olarak 1 g tartılan örneklerin üzerine 25 ml ftalik anhidrit ve piridinden oluşan belirteç çözeltisi ilave edilmiştir. Ayrıca şahit çözelti olarak örnek içermeyen 25 ml ftalik anhidrit-piridin belirteç çözeltisi şişelenerek kapakları kapatılmıştır. Şişeler 2 saat boyunca 98ºC sıcaklıkta tutulmuştur. Sürenin sonunda şişeler soğutulmuş ve kapakları açılarak içerdeki basınç alınmıştır. Her bir şişeye 50 ml piridin ve 1-2 damla fenolftalein ilave edilerek 0,5 N NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyonda

meydana gelen NaOH sarfiyatı üzerinden, Denklem 3.2'de gösterildiği şekilde, örneklerin hidroksil sayıları mgKOH/g cinsinden tespit edilmiştir.

$$Hidroksil\ Sayısı\ (OH\ sayısı) = [(V_2 - V_1)N \times 56{,}1]/W \qquad (3.2)$$

Bu denklemde,

Hidroksil sayısı (OH sayısı): PESPOL'ün hidroksil sayısı (mg KOH/g)

V_2: Şahit için harcanan NaOH miktarı (ml)

V_1: Örnek için harcanan NaOH miktarı (ml)

N: NaOH çözeltisinin normalitesi (eq.g/l)

56,1: Potasyum hidroksitin ekivalent ağırlığı (mg/meq)

W: Örneğin miktarı (g)

3.3.3. Viskozite Tayini

Viskozite tayininde Brookfield DV2T model viskozimetre ve bu cihaza uygun RV tipindeki miller (*spindle*) kullanılmıştır. Sentezlenen PESPOL'lerin viskozitelerinin belirlenebilmesi amacıyla örnekler, ASTM D4878 test standartlarına uygun şekilde kaplara konularak 25ºC sıcaklığa getirilmiştir [35]. İlk olarak viskozitesi bilinen bir sıvının ölçüm değerleri belirlenmiş olup cihazın faktör hesabı gerçekleştirilmiştir. Daha sonra her bir örnek için kullanılması uygun mil (*spindle*) belirlenmiş olup aynı cihaz ile viskozite ölçümleri cihazdan okunmuştur. Okunan değerler hesaplanan faktör ile düzeltilerek örneklerin gerçek viskozite değerleri belirlenmiştir.

3.3.4. Nem Miktarı Tayini

PESPOL'lerin içeriğindeki nem miktarı 25ºC sıcaklıkta, Karl Fischer cihazı ile tespit edilmiştir.

3.3.5. Kırılma İndisi Tayini

Reaksiyon sonucunda açığa çıkan atık su biriktirilerek içeriğindeki muhtemel kaçak glikol miktarı tahmin edilmeye çalışılmıştır. Bunun için öncelikle kütlece %50, %40, %30, %20, %10 ve %5'lik gliserin-dietilen glikol (50:50) çözeltisi hazırlanmıştır. Poliol olarak kullanılan gliserin ve dietilen glikolün reaksiyon boyunca ortamdan uzaklaşma miktarlarının eşit olduğu varsayılmıştır. Çözeltilerin ve atık suların her biri için oda sıcaklığında (25ºC'de) kırılma indisi değerleri Zeiss Opton marka bir Abbe refraktometresi ile belirlenmiştir.

3.3.6. Poliüretan Köpük Analizleri

Tez çalışmasının ikinci aşaması olarak geliştirilen PESPOL'lerden sert PU köpük üretimi ve bu köpüklerin analizleri FLOKSER San. ve Tic. A.Ş.'den destek alınarak gerçekleştirilmiştir. Firmanın PU köpük hazırlama koşulları takip edilmiş olup, PU köpüklerin analizleri firmanın iç test metodlarına bağlı kalınarak yapılmıştır.

4. BULGULAR

4.1.SENTEZLENEN PESPOLLER

Çalışma kapsamında, düşük viskoziteye sahip PESPOL'lerin sentezlenebilmesi ve sentezlenen PESPOL'lerin hidroksil sayısı değerlerinin belirli düzeyde (600 mgKOH/g'dan düşük) tutulabilmesi amacıyla her bir deneme için poliol/diasit-anhidrit ekivalent mol oranının 3:1 oranında sabit tutulmasına karar verilmiştir. Bu hususta dikkat edilmesi gereken en önemli nokta, poliollerin fonksiyonel grup sayısına bağlı olarak kullanılacak ekivalent miktarlarının doğru şekilde hesaplanmasıdır. Örneğin; poliol içeriğindeki gliserin miktarı artırıldıkça beslenecek poliolün toplam miktarı, 3:1'lik poliol/diasit-anhidrit ekivalent oranının sağlanabilmesi amacıyla düşürülmelidir. Reaksiyon koşulları her bir deneme için sabit tutulmuş olup bütün reaksiyonlar için süre, reaktördeki hammaddelerin homojenizasyonundan sonra 5 saat olarak belirlenmiştir. Kullanılan glikollerin kendi içerisindeki oranına göre 3 grup çalışma yapılmıştır. Her bir grup çalışma içerisinde 3 farklı PESPOL sentezi yapılarak toplamda 9 deneme gerçekleştirilmiştir. İlk grup çalışmada DEG/GLY oranı kütlece 70:30 olarak belirlenmiş olup, AA/FA oranı kendi içerisinde kütlece 50:50, 40:60 ve 30:70 olacak şekilde 3 farklı deneme yapılmış ve bu ürünler D1-D2-D3 olarak isimlendirilmiştir. İkinci grup için yapılan çalışmalarda DEG/GLY oranının kütlece 50:50 oranında sabit tutulmasına karar verilmiş olup, AA/FA oranı bir önceki grup gibi kütlece 50:50, 40:60 ve 30:70 olacak şekilde 3 farklı deneme gerçekleştirilmiş ve bu ürünler D4-D5-D6 olarak isimlendirilmiştir. Son grup için yapılan denemelerde ise DEG/GLY oranı kütlece 30:70 olarak seçilmiş olup, AA/FA oranı diğer çalışma gruplarındaki gibi yine kütlece 50:50, 40:60 ve 30:70 olacak şekilde 3 farklı PESPOL sentezlenmiş ve D7-D8-D9 olarak isimlendirilmiştir. Sentezlenen PESPOL'lerin formülasyonları ile birlikte viskozite, hidroksil sayısı, asit indisi ve nem miktarı değerleri tablolarla gösterilmiş olup reaksiyon boyunca asit indisindeki değişimlere bağlı olarak dönüşüm yüzdesindeki değişimler karşılaştırmalı olarak grafikler halinde sunulmuştur. PESPOL'lerin her birinin sentezi aşamasında eşit miktarda katalizör (kütlece %0,02) kullanılmış olup reaksiyon süreleri (330 dk), vakum miktarları (0,08 MPa) ve sıcaklık değerleri (230ºC) eşit tutulmuştur.

Tez kapsamında hazırlanan PESPOL ürünlere ait deneysel gösterim Tablo 4.1'de sunulmuştur ve sırasıyla hazırlanan PESPOL ürünler D1-D9 şeklinde kısaltılmıştır. Tezin bundan sonraki kısımlarında bu şekilde isimlendirmeye devam edilmiştir.

Tablo 4.1. Sentezlenen PESPOL'lerin formülasyonları.

Deneme No	AA (% g/Asit)	FA (% g/Asit)	DEG (% g/Poliol)	GLY (% g/Poliol)	Poliol/Diasit-anhidrit Mol Oranı
D1	50	50	70	30	2,6
D2	40	60	70	30	
D3	30	70	70	30	
D4	50	50	50	50	2,4
D5	40	60	50	50	
D6	30	70	50	50	
D7	50	50	30	70	2,2
D8	40	60	30	70	
D9	30	70	30	70	

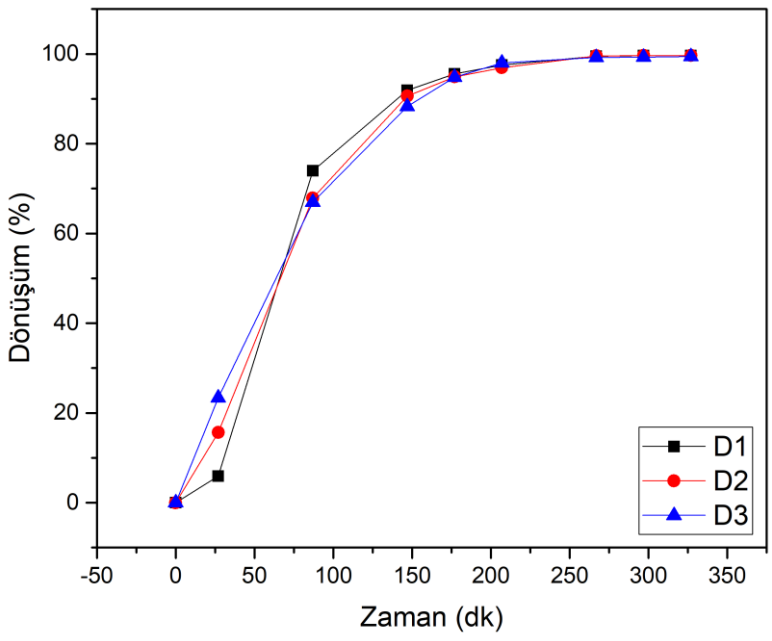
4.1.1. DEG/GLY Oranı Kütlece 70:30 Olan Denemeler

Bu grupta yapılan denemeler için poliol/diasit-anhidrit ekivalent mol oranının 3:1'de tutulabilmesi amacıyla öncelikli olarak kullanılacak poliol/diasit-anhidrit miktarları belirlenmiştir. Bu amaçla, kullanılan poliol/diasit-anhidrit bileşiklerinin fonksiyonel grup sayısı ve buna bağlı olarak ekivalent ağırlıkları üzerinden hesaplamalar yapılmıştır. Örneğin daha önceki bölümlerde bahsedildiği üzere DEG ve GLY için fonksiyonel grup sayılarının sırasıyla 2 ve 3 olduğu dikkate alınmıştır. Ayrıca söz konusu bu oranın molar oranı cinsinden 2,6'ya denk geldiği tespit edilmiştir. Bu seride sentezlenen PESPOL'ler D1-D2-D3 kodlarıyla belirlenmiş olup, bu ürünlerin başlangıç kompozisyonları ve viskozite, hidroksil sayısı, asit indisi ve nem miktarı değerleri karşılaştırmalı olarak Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. D1, D2 ve D3 kodlu PESPOL'lerin formülasyonları ve analiz sonuçları.

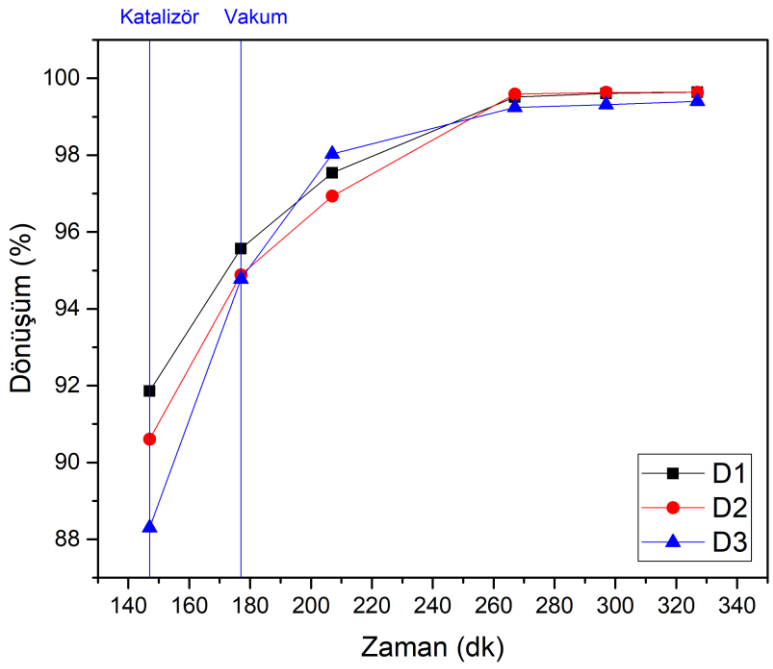
Deneme No	AA (% g/Asit)	FA (% g/Asit)	DEG (% g/Poliol)	GLY (% g/Poliol)	Viskozite (25°C'de, cP)	OH Sayısı (mgKOH/g)	Asit İndisi (mgKOH/g)	Nem Miktarı (%)
D1	50	50	70	30	1.233	545	0,99	0,06
D2	40	60	70	30	1.703	538	1,00	0,14
D3	30	70	70	30	2.333	528	1,63	0,07

Tablo 4.2'den görüleceği üzere DEG/GLY oranı kütlece 70:30 olarak sabit tutulup FA oranı artırıldığında viskozitenin FA oranı ile birlikte artış gösterdiği, hidroksil sayısının düştüğü ve asit indisi değerlerinin yükseldiği gözlenmiştir. Benzer şekilde FA oranı arttıkça nem miktarının da artış gösterdiği görülmekte olup D2 denemesinin nem miktarının D3 denemesine göre daha yüksek olmasının sebebi olarak reaksiyon ortamına uygulanan vakumun ortamdaki suyu yeteri kadar uzaklaştıramamış olabileceği düşünülmektedir. Yukarıda ifade edildiği üzere D1-D2-D3 serisinde FA kullanımının artışına bağlı olarak PESPOL ürünün viskozitesinin yükselmesi beklendiği üzere aromatik grupları içeren FA'nın yapı içerisinde daha fazla oranda yer alması ve polimer segmentleri arasında sterik engellemenin de etkisiyle zincir sertliğinin artmasıyla açıklanabilir. Benzer şekilde FA oranının %50 den %70'e yükselmesiyle hidroksil sayısı değerinin 545 mgKOH/g'dan 528 mgKOH/g değerine düşmesi de yine FA'nın AA'ya göre daha reaktif olması ve poliol bileşikleri ile daha hızlı biçimde reaksiyona girmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna karşın ortamdaki FA'nın görece artması ile birlikte asit indisi değerinin 0,99 mgKOH/g değerinden 1,63 mgKOH/g değerine artması da yine FA miktarı ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 4.1. D1, D2 ve D3 kodlu PESPOL'lerin zamana bağlı dönüşüm yüzdeleri.

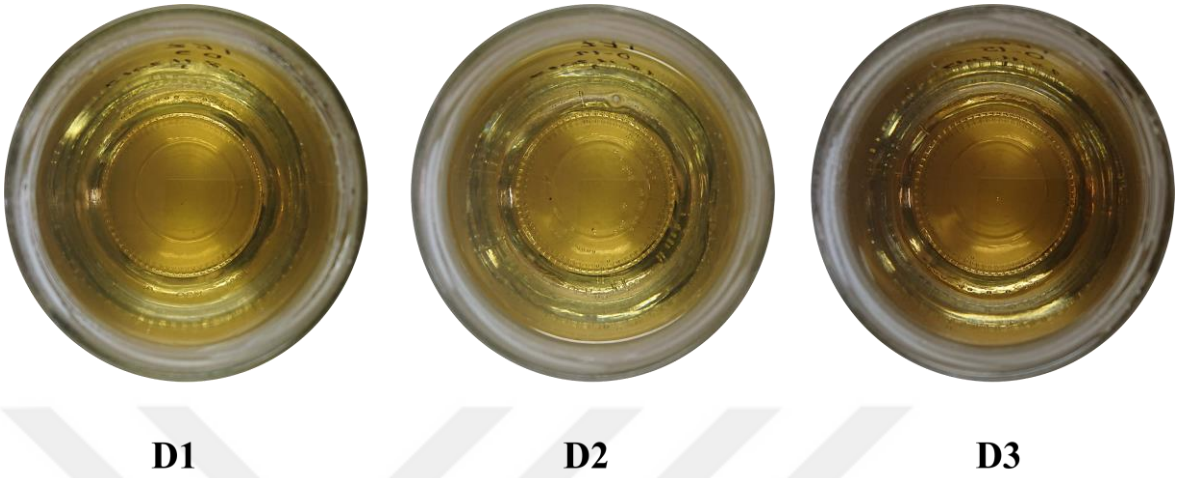
D1-D2-D3 kodlu PESPOL ürünlerin zamana bağlı % dönüşüm değerleri sırası ile Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Yukarıda ifade edildiği üzere bu dönüşüm yüzdeleri, başlangıçtaki ortamın asit indisi değeri ile reaksiyon sonucunda oluşan ürünün asit indisi değeri arasındaki farkın başlangıçtaki ortamın asit indisi değerine oranlanması ile hesaplanmıştır. Grafikten görüldüğü üzere 330 dakika sonunda her bir reaksiyonun dönüşüm seviyesi %99 civarına ulaşmıştır. Yine Şekil 4.1'den görüleceği üzere D1-D2-D3 kodlu PESPOL ürünlerde FA miktarının artışına bağlı olarak başlangıçta dönüşümün daha yüksek olduğu ancak belirli bir süre sonunda tüm reaksiyon koşulları için % dönüşüm değerlerinin birbirine yaklaştığı ve hemen hemen aynı olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.2. D1, D2 ve D3 kodlu PESPOL'lerin %90 dönüşüme ulaştıklarından sonraki zamana bağlı dönüşüm yüzdeleri.

Şekil 4.2'de gösterilen ve dönüşümün yaklaşık %90'ın üzerinde olduğu bölgede zamana bağlı olarak değişim incelendiğinde, katalizör ve vakum uygulaması gibi dönüşümü artırması beklenen etkenlerin reaksiyona giren asit miktarını artırdığı ve dolayısıyla dönüşümün daha da yükselerek %99 civarlarına geldiği belirlenmiştir. Bu kapsamda D1 ve D2 için % dönüşüm değerlerinin %99,6 olduğu, D3 için ise %99,4 olduğu tespit edilmiştir. Bir denge reaksiyonu olan PESPOL üretiminde katalizör ve vakum uygulamaları

sonrasında %99 üzerinde dönüşümün sağlanması reaksiyounun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir.



Şekil 4.3. D1, D2 ve D3 kodlu PESPOL'lerin fiziksel görünümleri.

Bunlara ek olarak, D1, D2 ve D3 denemelerine ait PESPOL'lerin fiziksel görüntüleri Şekil 4.3'te gösterilmektedir. Buna göre D1 ve D2 denemeleri açık sarı renkte olup, D3 denemesi biraz daha koyu sarı renktedir. Rengin biraz daha koyu olmasının sebebinin aromatik gruba sahip FA miktarının daha fazla olması şeklinde değerlendirilmiştir.

4.1.2. DEG/GLY Oranı Kütlece 50:50 Olan Denemeler

Bu grupta yapılan denemelerde poliol içeriğindeki gliserin miktarı artırıldığı için poliol/diasit-anhidrit ekivalent mol oranının 3:1'de tutulabilmesi amacıyla kullanılacak poliol/diasit-anhidrit miktarları belirlenmiştir. Söz konusu bu miktarların molar oranının 2,4'e denk geldiği tespit edilmiştir. Bu seride sentezlenen PESPOL'ler D4-D5-D6 kodlarıyla belirlenmiş olup, bu ürünlerin başlangıç kompozisyonları ve viskozite, hidroksil sayısı, asit indisi ve nem miktarı değerleri karşılaştırmalı olarakTablo 4.3'te gösterilmiştir.

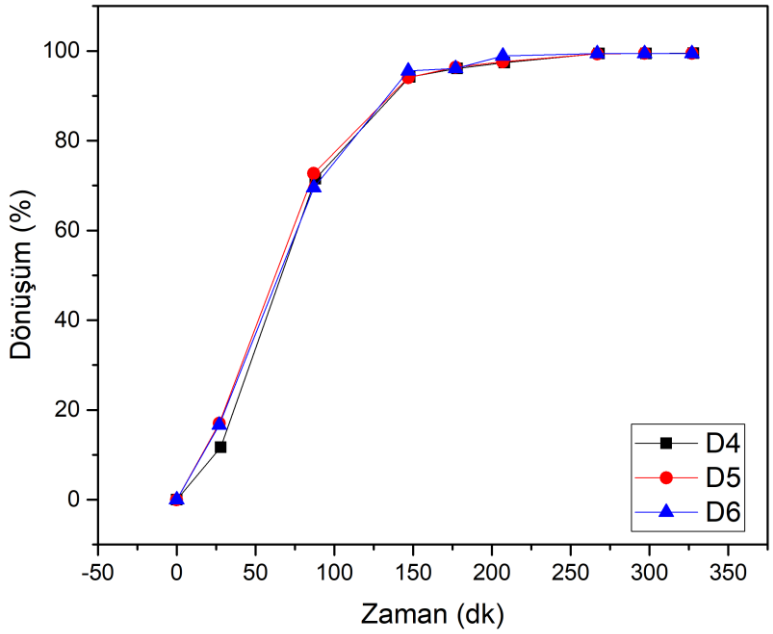
Tablo 4.3. D4, D5 ve D6 kodlu PESPOL'lerin formülasyonları ve analiz sonuçları.

Deneme No	AA (% g/Asit)	FA (% g/Asit)	DEG (% g/Poliol)	GLY (% g/Poliol)	Viskozite (25°C'de, cP)	OH Sayısı (mgKOH/g)	Asit İndisi (mgKOH/g)	Nem Miktarı (%)
D4	50	50	50	50	4.730	587	1,59	0,05
D5	40	60	50	50	6.652	571	1,62	0,07
D6	30	70	50	50	31.042	476	1,64	0,09

Tablo 4.3'ten görüleceği üzere DEG/GLY oranı kütlece 50:50 olarak sabit tutulup FA oranı artırıldığında viskozitenin FA oranı ile birlikte yükseldiği, hidroksil sayısının azaldığı ve asit indisi değerlerinin artış gösterdiği tespit edilmiştir. Diğer taraftan FA oranı arttıkça nem miktarının oldukça düşük oranda artış gösterdiği görülmektedir. D4-D5-D6 serisinde FA kullanımının artışına bağlı olarak PESPOL ürünün viskozitesinin yükselmesi bir önceki bölümde de ifade edildiği üzere aromatik grupları içeren FA'nın yapı içerisinde daha fazla oranda yer alması ve sterik engellemenin de etkisiyle zincir sertliğinin artmasıyla açıklanabilir. Bu durum D1-D2-D3 serisinde elde edilen PESPOL ürünlerden elde edilen sonuçlarla da birebir örtüşmektedir. D4-D5-D6 için elde edilen viskozite değerleri D1-D2-D3 ile karşılaştırılacak olursa PESPOL formülasyonunda GLY miktarının artışına bağlı olarak viskozite değerlerinin yaklaşık 4-15 kat arttığı tespit edilmiştir. Örneğin; D4 kodlu ürünün viskozite değeri 4.730 cP iken D1 kodlu ürünün viskozite değeri 1.233 cP'dir. Viskozitede gözlenen bu farklanma FA yüzdesinin artışına bağlı olarak daha da belirginleşmektedir. İki analog ürün olan D3 ve D6'nın viskozite değerleri sırasıyla 2.333 cP ve 31.042 cP'dir. Ancak bu noktada D6 kodlu PESPOL ürün için deneme sırasında reaktör sızdırmazlığının tam olarak sağlanamaması sebebiyle poliolün reaksiyon ortamından uzaklaşmasına bağlı olarak hidroksil sayısının bu seride yer alan diğer iki örneğe göre belirgin oranda düşük kaldığı ve muhtemelen bunun da etkisiyle viskozite değerinin beklenenin çok üzerinde olduğu görülmüştür.

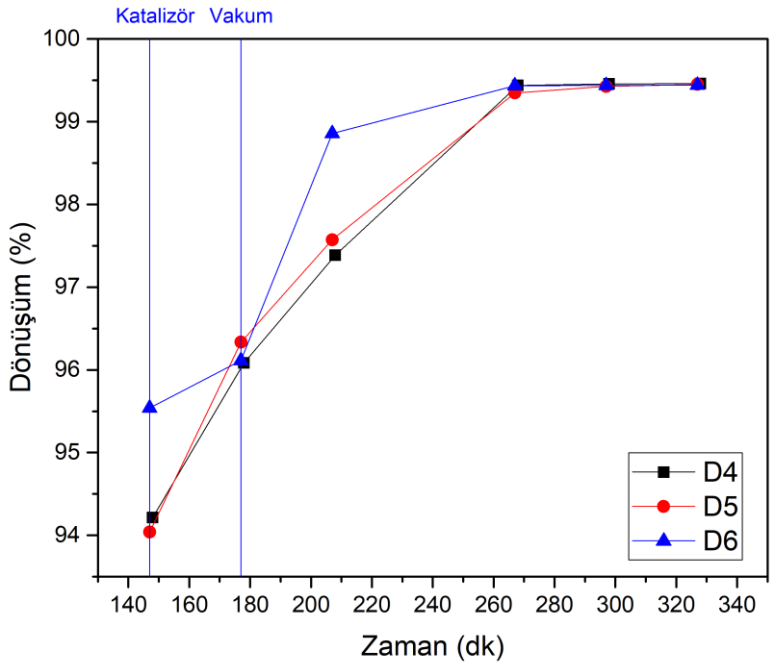
FA oranının %50 den %70'e çıkarılmasıyla hidroksil sayısı değerinin 587 mgKOH/g'dan 476 mgKOH/g değerine düşmesi de yine FA'nın AA'e göre daha reaktif olması ve poliol bileşikleri ile daha hızlı biçimde reaksiyona girmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, ortamdaki FA'nın görece artması ile birlikte asit indisi değerinin 1,59

mgKOH/g değerinden 1,64 mgKOH/g değerine yükselmesi de yine FA miktarı ile ilişkilendirilebilir.



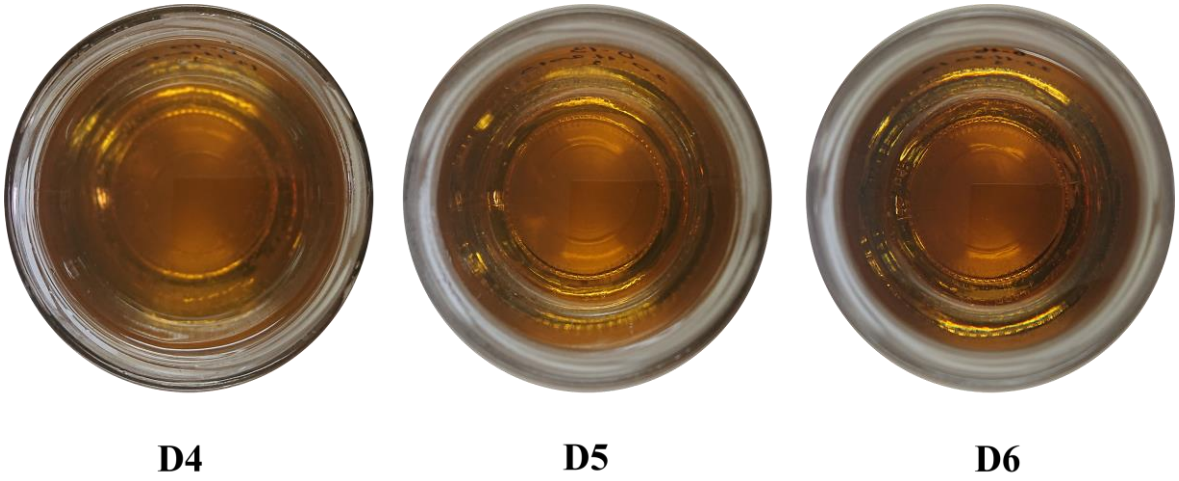
Şekil 4.4. D4, D5 ve D6 kodlu PESPOL'lerin zamana bağlı dönüşüm yüzdeleri.

D4-D5-D6 kodlu PESPOL ürünlerin zamana bağlı % dönüşüm değerleri sırası ile Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te sunulmuştur. Grafikten görüldüğü üzere 330 dakika sonunda her bir reaksiyonun dönüşüm seviyesi bir önceki seriye benzer şekilde %99 civarına ulaşmıştır. Yine Şekil 4.4'ten görüleceği üzere D4-D5-D6 kodlu PESPOL ürünlerde FA miktarı artışının % dönüşüm miktarlarına etkisinin bulunmadığı ve her bir deneme için % dönüşümün hemen hemen aynı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.5. D4, D5 ve D6 kodlu PESPOL'lerin %90 dönüşüme ulaştıklarından sonraki zamana bağlı dönüşüm yüzdeleri.

Şekil 4.5'te gösterilen ve dönüşümün yaklaşık %90'ın üzerinde olduğu bölgede zamana bağlı olarak değişim incelendiğinde, bir önceki seriye benzer şekilde katalizör ve vakum uygulaması gibi dönüşümü artırması beklenen etkenlerin reaksiyona giren asit miktarını artırdığı ve dolayısıyla dönüşümün daha da yükselerek %99 civarlarına geldiği belirlenmiştir. Bu kapsamda D4, D5 ve D6 için % dönüşüm değerlerinin %99,4 olduğu tespit edilmiştir. %99 üzerinde dönüşümün sağlanması reaksiyounun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir.



Şekil 4.6. D4, D5 ve D6 kodlu PESPOL'lerin fiziksel görünümleri.

D4, D5 ve D6 denemelerine ait PESPOL'lerin fiziksel görüntüleri Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Buna göre her bir denemenin rengi birbirine benzer şekilde koyu turuncu olduğu ve bir önceki seride elde edilen PESPOL ürünlere göre daha koyu renkte olduğu belirlenmiştir. Bu durumun PESPOL üretiminde kullanılan GLY miktarının artırılmasına atfedilebileceği düşünülmektedir.

4.1.3. DEG/GLY Oranı Kütlece 30:70 Olan Denemeler

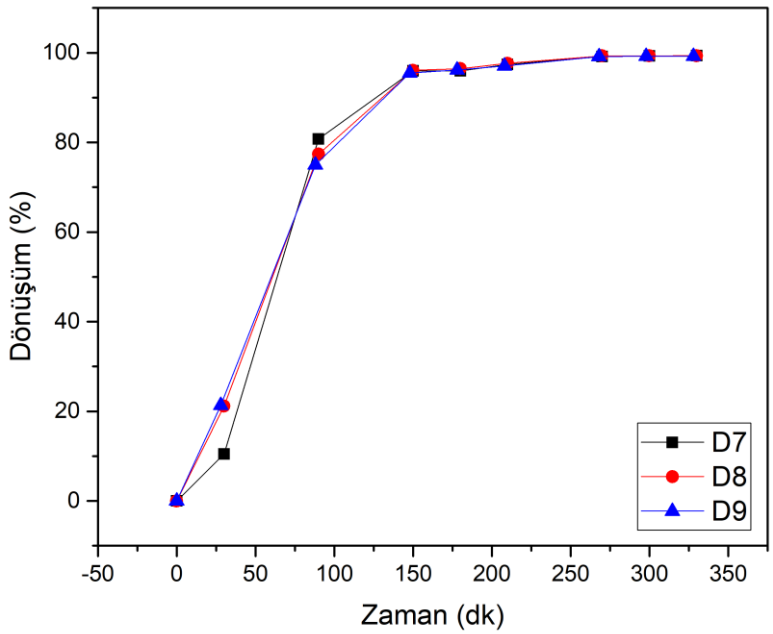
Bu grupta yapılan denemelerde poliol içeriğindeki gliserin miktarı bir önceki gruba göre daha da artırıldığı için poliol/diasit-anhidrit ekivalent mol oranının 3:1'de tutulabilmesi amacıyla kullanılacak poliol/diasit-anhidrit miktarları belirlenmiştir. Söz konusu bu miktarların molar oranının 2,2'ye denk geldiği tespit edilmiştir.

Tablo 4.4. D7, D8 ve D9 kodlu PESPOL'lerin formülasyonları ve analiz sonuçları.

Deneme No	AA (% g/Asit)	FA (% g/Asit)	DEG (% g/Poliol)	GLY (% g/Poliol)	Viskozite (25°C'de, cP)	OH Sayısı (mgKOH/g)	Asit İndisi (mgKOH/g)	Nem Miktarı (%)
D7	50	50	30	70	18.773	599	2,10	0,07
D8	40	60	30	70	31.098	594	2,12	0,09
D9	30	70	30	70	93.303	514	2,36	0,10

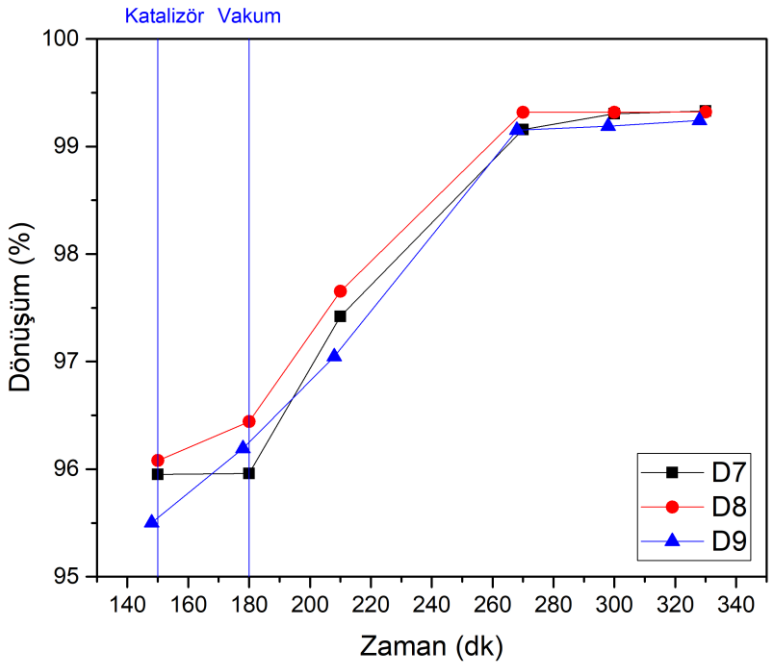
Tablo 4.4'ten görüleceği üzere DEG/GLY oranı kütlece 30:70 olarak sabit tutulup FA oranı artırıldığında, daha önceki serilere benzer şekilde viskozitenin FA oranı ile birlikte artış gösterdiği, hidroksil sayısının düştüğü ve asit indisi değerlerinin yükseldiği saptanmıştır. Öte yandan, FA oranı arttıkça nem miktarının oldukça düşük oranda artış gösterdiği görülmektedir. D7-D8-D9 serisinde FA kullanımının artışına bağlı olarak PESPOL ürünün viskozitesinin yükselmesi daha önceki bölümleri destekleyecek şekilde aromatik grupları içeren FA'nın yapı içerisinde daha fazla oranda yer alması ve sterik engellemenin de etkisiyle zincir sertliğinin artmasıyla açıklanabilir. Bu durum, diğer serilerde elde edilen PESPOL ürünlerin sonuçlarıyla örtüşmektedir. D7-D8-D9 için elde edilen viskozite değerleri diğer seriler ile karşılaştırılacak olursa PESPOL formülasyonunda GLY miktarının artışına bağlı olarak viskozite değerlerinin çok belirgin artış gösterdiği tespit edilmiştir. Örneğin; D7 kodlu ürünün viskozite değeri 18.773 cP iken D1 ve D4 kodlu analog PESPOL ürünlerin viskozite değerleri sırasıyla 1.233 cP ve 4.730 cP'dir. Viskozitede gözlenen bu farklanma FA yüzdesinin artışına bağlı olarak daha da belirginleşmektedir. Üç analog ürün olan D9, D6 ve D3'ün viskozite değerleri sırasıyla 93.303 cP, 31.042 cP ve 2.333 cP olarak belirlenmiştir.

FA oranının %50 den %70'e çıkarılmasıyla hidroksil sayısı değerinin 599 mgKOH/g'dan 514 mgKOH/g değerine düşmesi de yine FA'nın AA'ya göre daha reaktif olması ve poliol bileşikleri ile daha hızlı biçimde reaksiyona girmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, ortamdaki FA'nın görece artması ile birlikte asit indisi değerinin 2,10 mgKOH/g değerinden 2,36 mgKOH/g değerine artması da yine FA miktarı ile açıklanabilir. Burada dikkat çekici diğer bir husus, D1-D9 ürünlerinde GLY miktarının artışına bağlı olarak asit indisi değerlerinin yükselmesidir. Örneğin; başlangıç formülasyonunda %30 oranında GLY kullanılan D1 ürününün asit indisi değeri 0,99 mgKOH/g iken sırasıyla %50 ve %70 oranlarında GLY içeren PESPOL ürünlerinin (D4 ve D7) asit indisi değerleri 1,59 ve 2,10 mgKOH/g olarak hesaplanmıştır. Bu durumun başlıca nedeninin GLY'nin üç fonksiyonlu olmasına bağlı olarak tüm hidroksil gruplarının aynı reaktivitede olmaması ve diasit-anhidrit bileşikleri ile görece daha yavaş reaksiyona girmesi şeklinde açıklanabilir. İlaveten, tez kapsamında sentezlenen tüm PESPOL ürünlerinin nem miktarlarının başlangıç maddelerinin türü ve oranlarından bağımsız olarak birbirine oldukça yakın hatta neredeye aynı olması da uygulanan vakumun ortamda oluşan suyu verimli bir şekilde uzaklaştırdığını göstermektedir.



Şekil 4.7. D7, D8 ve D9 kodlu PESPOL'lerin zamana bağlı dönüşüm yüzdeleri.

D7-D8-D9 kodlu PESPOL ürünlerin zamana bağlı % dönüşüm değerleri sırası ile Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de sunulmuştur. Grafikten görüldüğü üzere 330 dakika sonunda her bir reaksiyonun dönüşüm seviyesi daha önceki serilere benzer şekilde %99 civarına ulaşmıştır. Yine Şekil 4.7'den görüleceği üzere D7-D8-D9 kodlu PESPOL ürünlerde FA miktarı artışının % dönüşüm miktarlarına etkisinin bulunmadığı ve her bir deneme için % dönüşümün hemen hemen aynı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.8. D7, D8 ve D9 kodlu PESPOL'lerin %90 dönüşüme ulaştıklarından sonraki zamana bağlı dönüşüm yüzdeleri.

Şekil 4.8'de gösterilen ve dönüşümün yaklaşık %90'ın üzerinde olduğu bölgede zamana bağlı olarak değişim incelendiğinde, daha önceki serilere benzer şekilde katalizör ve vakum uygulaması gibi dönüşümü artırması beklenen etkenlerin reaksiyona giren asit miktarını artırdığı ve dolayısıyla dönüşümün daha da yükselerek %99 civarlarına geldiği belirlenmiştir. Bu kapsamda, D7 ve D8 için % dönüşüm değerlerinin %99,3 olduğu, D9 için işe bu değerin %99,2 olduğu saptanmıştır. Sonuç olarak, %99 üzerinde dönüşümün sağlanması reaksiyounun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir.



D7 D8 D9

Şekil 4.9. D7, D8 ve D9 kodlu PESPOL'lerin fiziksel görünümleri.

D7, D8 ve D9 denemelerine ait PESPOL'lerin fiziksel görüntüleri Şekil 4.9'da gösterilmektedir. Buna göre her bir denemenin rengi birbirine benzer şekilde koyu turuncudur. Bir önceki seride olduğu gibi bu serinin de D1-D2-D3 PESPOL ürünlere göre daha koyu renkte olduğu belirlenmiştir. Bu durumun PESPOL üretiminde kullanılan GLY miktarının artırılmasından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir.

4.1.4. Reaksiyon Sonucu Oluşan Suyun Analizi

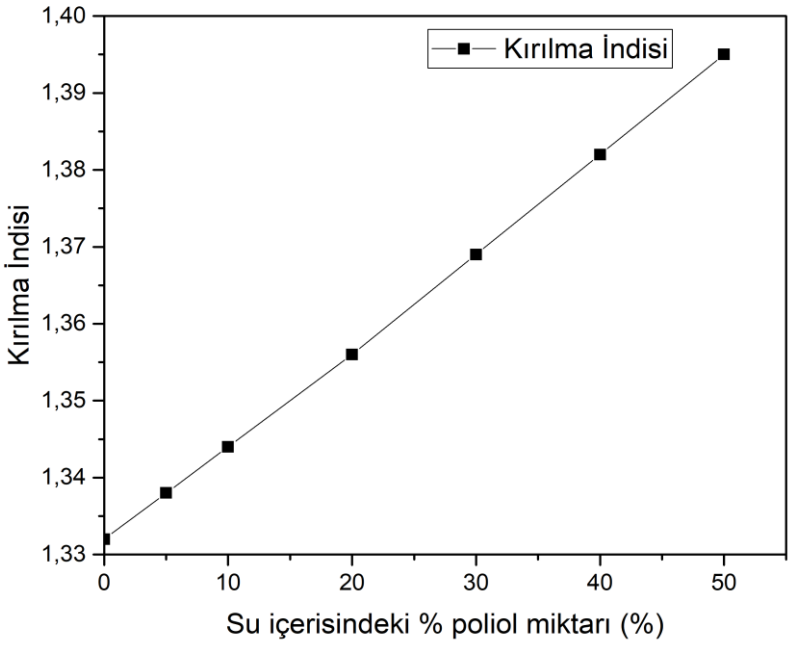
Reaksiyon sonucu oluşan suyun asit indisi ve poliol içeriği tespit edilerek reaksiyon sırasında ortamdan uzaklaşan reaksiyona girmemiş reaktanların belirlenmesine çalışılmıştır. Bu kapsamda reaksiyon sonucunda açığa çıkan su damlatma hunisi yardımıyla toplandıktan sonra Bölüm 3.3.1'de anlatılan asit indisi testi ile reaksiyon ortamından uzaklaşan asit miktarı hesaplanmıştır. Buna karşın açığa çıkan suyun içerisindeki uzaklaşan poliol miktarının tespit edilebilmesi için öncelikle belli konsantrasyonlarda su içerisinde poliol çözeltileri hazırlanarak bu çözeltilerin kırılma indisleri takip edilmiştir. Poliol olarak kullanılan GLY ve DEG'in reaksiyon boyunca ortamdan uzaklaşma miktarlarının eşit olduğu varsayılarak hazırlanan kütlece %50, %40, %30, %20, %10 ve %5'lik GLY-DEG'in (50:50) destile suyla seyreltilmiş çözeltileri için kırılma indisi değerleri Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Bu kalibrasyon eğrisine göre çözeltideki poliol oranı arttıkça kırılma indisinde doğrusal bir artış gözlenmiştir. Takiben D1-D9 kodlu PESPOL ürünlerin hazırlanması sırasında açığa çıkan atık suyun kırılma indisi değerleri belirlendikten sonra Şekil 4.10'daki kalibrasyon doğrusu vasıtasıyla içeriğindeki poliol miktarı hesaplanmış ve

karşılaştırmalı olarak aşağıda yorumlanmıştır. Kalibrasyon doğrusunun denklemi Denklem 4.1'deki gibidir.

$$Kırılma\ indisi = 1{,}3315 + 0{,}00126 \times (\%\ poliol\ miktarı) \qquad (4.1)$$

Bütün PESPOL'lerin sentez aşamasında açığa çıkan su miktarı tartılarak ağırlıkları belirlenmiştir. PESPOL'lerin sentezi sırasında açığa çıkan suların kütlesi, asit indisi ve kırılma indisi değerleri Tablo 4.5'te sunulmuştur.

Tablo 4.5'teki kırılma indisi verileri ve Denklem 4.1 kullanılarak % poliol içeriği belirlenen atık suların içeriğindeki olası poliol miktarları ve bu miktarın reaksiyon başlangıcında beslenen toplam poliol miktarına oranı Tablo 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Farklı yüzdelerdeki poliol çözeltilerinin kırılma indisleri.

Tablo 4.5. PESPOL sentezi sırasında açığa çıkan suların kütlesi, asit indisi ve kırılma indisi değerleri.

Denemeler	Açığa Çıkan Suyun Kütlesi (g)	Açığa Çıkan Suyun Asit İndisi (mgKOH/g)	Açığa Çıkan Suyun Kırılma İndisi
D1	123,1	0,27	1,340
D2	126,6	1,09	1,347
D3	143,5	1,63	1,367
D4	130,4	0,71	1,338
D5	132,7	0,96	1,345
D6	287,5	2,50	1,409
D7	142,3	1,28	1,339
D8	122,3	1,32	1,344
D9	229,4	2,07	1,392

Tablo 4.5'ten görüleceği üzere D1-D9 kodlu PESPOL'lerin sentezi sırasında açığa çıkan suların içeriğinde tespit edilen en yüksek asit seviyesinin D6 kodlu ürün için 2,50 mgKOH/g olduğu görülmektedir. Bu değer başlangıçta reaksiyon ortamında bulunan toplam asit miktarının (AI_0=311,7 mgKOH/g) %0,1'inden daha düşüktür. Açığa çıkan sudaki oldukça düşük asit içeriği reaksiyon ortamından asit bileşiklerinin uzaklaşmadığını göstermekte olup D1-D9 kodlu tüm ürünlerde açığa çıkan sulardaki asit içeriği ihmal edilmiştir.

Tablo 4.6. Kayıp glikol miktarları ve yüzdeleri.

Denemeler	Açığa Çıkan Suyun Poliol Yüzdesi (%)*	Kayıp Poliol Miktarı (g)	Kayıp Poliol Yüzdesi (%)
D1	6,7	8,3	0,7
D2	12,3	15,6	1,4
D3	28,2	40,4	3,6
D4	5,2	6,7	0,6
D5	10,7	14,2	1,3
D6	61,5	176,8	16,4
D7	6,0	8,5	0,8
D8	9,9	12,1	1,2
D9	48,0	110,1	10,6

*: PESPOL üretimi sırasında açığa çıkan su içerisindeki poliol yüzdesi kırılma indisi kalibrasyon doğrusu kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.6'dan görüleceği üzere PESPOL üretimi sırasında oluşan suyun içeriğinde %5,2-%61,5 arasında değişen oranlarda poliol bulunmaktadır. Ancak toplam poliol yüklemesine göre bu oranların %0,6 ile %16,4 arasına denk geldiği saptanmıştır. Aslında genel olarak değerlendirildiğinde D1-D2-D4-D5-D7-D8 kodlu ürünler için oluşan su içerisindeki poliol miktarının % 10 civarında veya daha altında olduğu ve toplam poliol içeriğine göre de kaybın maksimum %1,3 olduğu görülmektedir. Örneğin; D4 kodlu PESPOL ürünün hazırlanması sırasında kayıp poliol miktarının başlangıçta yüklenen poliole göre binde 6 oranında olması özellikle endüstriyel anlamda probleme neden olabilen poliol kaçağının kullanılan sistemle düşük seviyede tutulabildiğini göstermektedir. Bu ürünler içerisinde özellikle D3, D6 ve D9 kodlu PESPOL ürünlerinin oluşumunda açığa çıkan suyun poliol içeriğinin daha yüksek olduğu ve toplam başlangıçta beslenen poliol kütlesine göre poliol kayıp yüzdesinin %3,6 ile %16,4 arasında olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun başlıca nedeninin özellikle D6 kodlu ürün için reaktör kapağının sızdırmazlığının tam olarak sağlanamaması olduğu değerlendirilmiştir. Diğer taraftan, ilgi çekici bir şekilde D1-D9 kodlu ürünlerde başlangıçtaki FA yüklemesinin yüksek olduğu ürünlerde (D3-D6-D9) kayıp poliol yüzdesinin daha yüksek olması dikkat çekmektedir. Bununla ilgili olabileceği düşünülen söz konusu bu PESPOL örnekleri için asit indisi değerlerinin aynı grupta bulunan diğer PESPOL ürünlerine göre daha yüksek olması ortamda reaksiyona girmemiş poliol

fazlasının uzaklaştığı şeklinde yorumlanabilir. Sonuç olarak, D6 numaralı örneğin haricinde kayıp poliol yüzdesinin, poliol bileşiğinin diasit-anhidrit bileşiğine molar oranı da dikkate alındığında kabul edilebilir seviyede olduğu ve bazı örnekler için kayıp seviyesinin oldukça düşük seviyede olduğu tespit edilmiştir.

4.2. SENTEZLENEN PU KÖPÜKLER

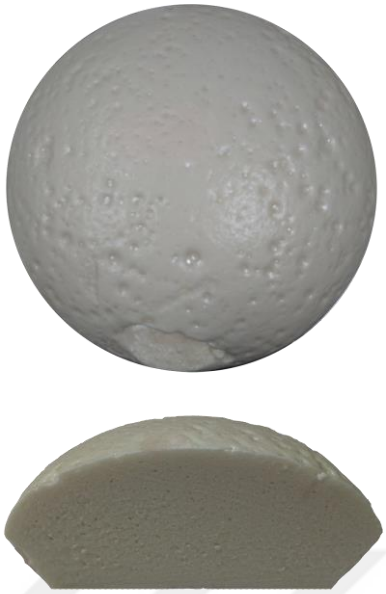
Çalışmanın ikinci basamağı olarak, elde edilen PESPOL'ler PU köpük oluşumunda kullanılmıştır. Sentezlenen PESPOL'lerin tümü aynı oranda katılacak şekilde PU köpük formülasyonu oluşturulmuştur. PU köpüklerin sentezine ait formülasyon Tablo 4.7'de gösterilmiştir. Oluşturulan PU köpüklerin reaksiyon profilleri, fiziksel mukavemetleri ve morfolojik yapıları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, sanayide standart olarak kullanılan, iki fonksiyonaliteye sahip ve tamamen aromatik yapıdaki bir PESPOL kullanılarak elde edilen PU köpük referans alınarak karşılaştırılmıştır. Referans olarak kullanılan PU köpüğün fiziksel görüntüsü Şekil 4.11'de sunulmuştur.

PESPOL'ler kullanılarak sentezlenen PU'ların yoğunlukları literatürde genel olarak 25-100 kg/m^3 aralığında değişmektedir [56]. Ticari olarak kaliteli ve performansı yüksek bir PU köpük için aranan en temel kriter, köpüğün düşük yoğunluklu olmasının yanında yüksek fiziksel dayanım göstermesidir.

Tablo 4.7. PU köpük formülasyonları.

Formülasyon	**Referans**	**Deneme 1-9**
Baz Polimiks	25	25
Polieter Poliol	35	35
Poliester Poliol (D 1-9)	-	40
Standart Poliester Poliol	40	-

PU köpük formülasyonunda Tablo 4.7'deki maddelere ek olarak katalizör, katkı maddeleri ve şişirici ajanlar her bir deneme için eşit olacak şekilde kullanılmıştır. Her bir denemeye ait poliol karışımı eşit miktarlarda PMDI ile reaksiyona sokularak PU köpükler elde edilmiştir.



Referans

Şekil 4.11. Referans PU köpüğün fiziksel görünümü.

4.2.1. D1, D2 ve D3 Kodlu PESPOL'lerden Sentezlenen PU Köpükler

Tablo 4.8. D1, D2 ve D3 kodlu PESPOL'lerden sentezlenen PU köpüklerin analizleri.

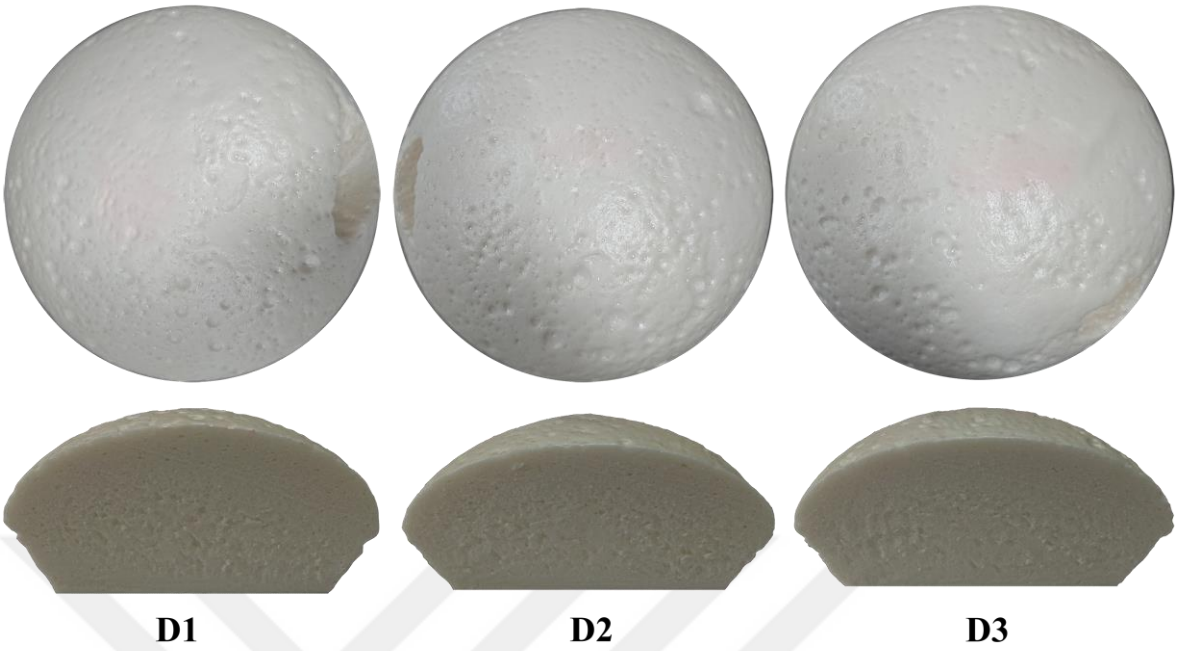
Köpük Özellikleri		**Referans**	**D1**	**D2**	**D3**
Reaksiyon Profili	**Kremleşme Zamanı (sn)**	6,5	8	9	8
	Jelleşme Zamanı (sn)	22,5	25	25	25
	Dokunma Zamanı (sn)	29	29	30	32
Kürlenme (kPa)	**3,5 dakika**	64	90	91	97
	5 dakika	78	118	113	125
	8 dakika	123	171	166	182
Serbest yoğunluk (kg/m3)		31,3	30	31,6	30,8

Tablo 4.8'de D1, D2 ve D3 denemelerine ait PU köpüklerin analizleri mevcuttur. Buna göre; D1, D2 ve D3 PESPOL denemelerinden elde edilen PU köpüklerin reaksiyon profillerinin birbirine benzer olduğu görülmektedir. Ancak denemelerin reaksiyon profilleri referans örneğin reaksiyon profili ile karşılaştırıldığında farklılıklar göze çarpmaktadır. Referans örneğin kremleşme zamanı 6,5 saniye iken denemelerde bu sürenin az miktarda uzayarak yaklaşık olarak 8 saniyeye çıktığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde referans örneğin jelleşme zamanı 22,5 saniye iken her bir deneme için bu süre artarak 25 saniyeye

yükselmiştir. Dokunma zamanları incelenecek olursa; D1 denemesinin dokunma zamanının 29 saniye olarak referans örneğin dokunma zamanı ile aynı olduğu tespit edilmiş olup D2 ve D3 denemelerinde bu süre artarak D2 denemesinde 30 saniyeye, D3 denemesinde ise 32 saniyeye kadar yükselmiştir. Dokunma zamanlarında gözlenen bu farklılığın kullanılan D2 ve D3 kodlu PESPOL ürünlerin hidroksil sayısının D1 ürününe göre daha düşük olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Şöyle ki, FLOKSER San. Ve Tic. A.Ş.'de gerçekleştirilen PU köpük denemelerinde standart ticari PESPOL için kullanılan miktarda izosiyanat bileşiği kullanılmış ve PU köpük oluşumunda ayrıca poliol-izosiyanat oranının araştırılmasına yönelik bir çalışma gerçekleştirilmemiştir. Bu bağlamda söz konusu D2 ve D3 kodlu PESPOL ürünlerde hidroksil sayısının görece düşük olması poliol-izosiyanat oranının düşüşüne diğer bir ifadeyle dokunma zamanının yükselmesine atfedilebilir.

Denemelerin PU köpük oluşumu sonrasındaki 3,5, 5 ve 8. Dakikalardaki basma dayanımları ölçülerek kürlenmenin devamlılığı kontrol edilmiştir. Referans ve her bir deneme için süre artışı ile basma dayanımındaki artış, köpüklerin başarılı bir şekilde kürlendiğini göstermektedir. 8. dakika sonundaki kürlenmeler dikkate alınarak, sırasıyla D3, D1 ve D2 denemelerinin referans örneğinden daha yüksek basma dayanımına sahip olduğu görülmektedir. Nihai PU köpüğün sertliği başlıca, kullanılan PESPOL'lerin fonksiyonalitesi ile ilişkili olduğundan dolayı referans örneğe göre %35 ile %48 arasında daha yüksek basma dayanımına sahip olması bu PESPOL'lerin fonksiyonalitesinin referans PESPOL'ün fonksiyonalitesinden (f=2) daha yüksek olmasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Ayrıca poliol-izosiyanat ekivalent oranına bağlı olarak basma dayanımının aynı grup içerisinde değişkenlik gösterebileceği düşünülmektedir.

D1 ve D3 denemelerinin serbest yoğunluklarının referans örneğinin serbest yoğunluğundan düşük olduğu, D2 denemesinin serbest yoğunluğunun ise referans örnek ve diğer denemelerden yüksek olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.12. D1, D2 ve D3 kodlu PESPOL'lerden sentezlenen PU köpüklerin fiziksel görünümleri.

Şekil 4.12'de D1, D2 ve D3 kodlu PESPOL'lerden üretilen PU köpüklerin üstten ve kesitten fotoğrafları sunulmuştur. Buna göre söz konusu PESPOL'lerden hazırlanan köpüklerin renk ve görünüş açısından birbirine oldukça benzer olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu köpüklerin detaylı morfolojik araştırmaları SEM analizi ile gerçekleştirilerek ilerdeki bölümlerde sunulmuştur.

4.2.2. D4, D5 ve D6 Kodlu PESPOL'lerden Sentezlenen PU Köpükler

Tablo 4.9. D4, D5 ve D6 kodlu PESPOL'lerden sentezlenen PU köpüklerin analizleri.

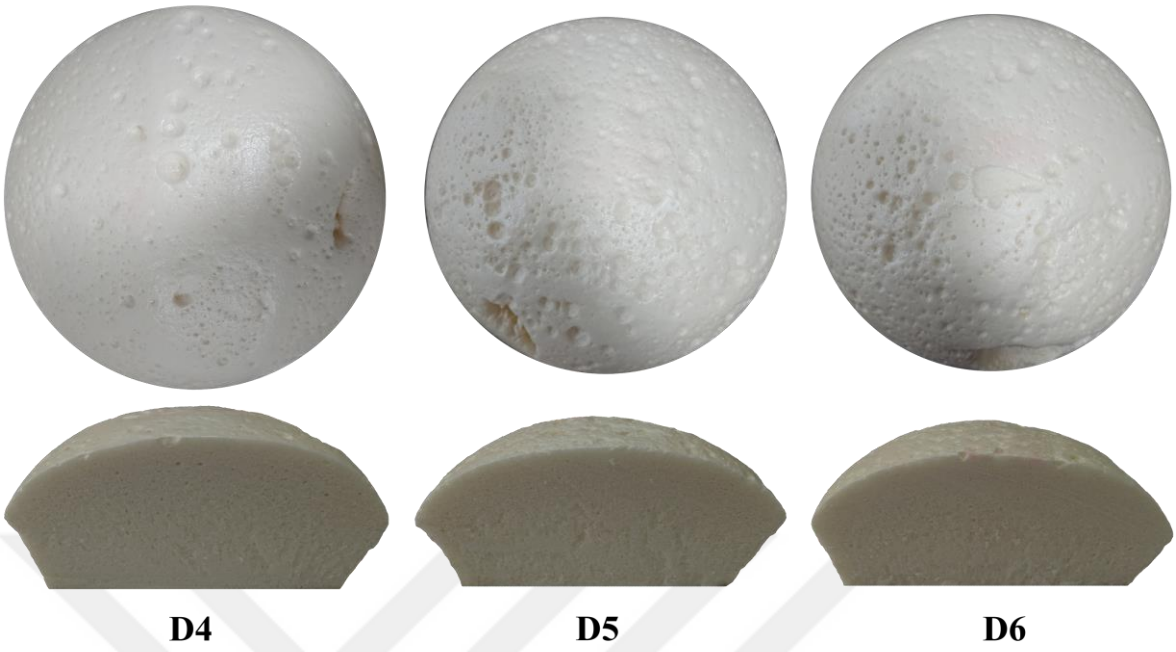
Köpük Özellikleri		**Referans**	**D4**	**D5**	**D6**
Reaksiyon Profili	**Kremleşme Zamanı (sn)**	6,5	8,5	10	8,6
	Jelleşme Zamanı (sn)	22,5	27,5	29	29
	Dokunma Zamanı (sn)	29	34	35	38
Kürlenme (kPa)	**3,5 dakika**	64	93	97	82
	5 dakika	78	121	102	120
	8 dakika	123	160	169	190
Serbest yoğunluk (kg/m3)		31,3	31,5	36,7	38

D4, D5 ve D6 PESPOL denemelerinden elde edilen PU köpüklerin reaksiyon profilleri, kürlenmeleri ve serbest yoğunluk değerleri Tablo 4.9'da sunulmuştur. Denemelerin reaksiyon profilleri referans örneğin reaksiyon profili ile karşılaştırıldığında farklılıklar olduğu görülmektedir. Referans örneğin kremleşme zamanı 6,5 saniye iken denemelerde bu sürenin uzayarak D4 ve D6 denemelerinde yaklaşık 8,5 saniyeye, D5 denemesinde ise 10 saniyeye kadar çıktığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde referans örneğin jelleşme zamanı 22,5 saniye iken her bir deneme için bu süre belirgin şekilde artış göstererek D4 denemesi için 27,5 saniyeye, D5 ve D6 denemeleri için ise 29 saniyeye kadar yükselmiştir. Dokunma zamanları incelenecek olursa; referans örneğin dokunma zamanı 29 saniye iken D4, D5 ve D6 denemeleri için bu süre sırasıyla 34, 35 ve 38 saniye olarak ölçülmüştür. Tez kapsamında sentezlenen D4, D5 ve D6 PESPOL'lerinden hazırlanan PU köpüklerin reaksiyon profillerinin yukarıda belirtildiği üzere referans örneğe göre daha uzun sürede gerçekleşmesinin başlıca nedeninin bu örnekler için değişen hidroksil sayısına bağlı olarak kullanılan izosiyanat bileşiği ile reaksiyona girme hızının değişmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca reaksiyon profiline ait bu sonuçlar, bir önceki seride hazırlanan D1, D2 ve D3 kodlu PESPOL'lerden hazırlanan PU köpüklerin reaksiyon profilleri ile karşılaştırılıldığında kremleşme, jelleşme ve dokunma zamanlarının uzadığı gözlemlenmiştir. Örneğin; D1, D2 ve D3'den hazırlanan PU köpüklerin jelleşme zamanları 25 saniye iken D4, D5 ve D6'dan hazırlanan PU köpükler için bu değerler 27,5-29 saniye aralığında değişmektedir. Bu durumun da aslında yukarıda ifade edildiği üzere hazırlanan ilgili PESPOL'lerin hidroksil sayılarına ve dolayısıyla köpük üretiminde kullanılan izosiyanat bileşiği ile ekivalentlik seviyesine göre değiştiğini göstermektedir.

Denemelerin 3,5, 5 ve 8. dakikalardaki basma dayanımları ölçülerek kürlenmenin devamlılığı kontrol edilmiştir. Referans ve her bir deneme için süre artışı ile basma dayanımındaki artış, köpüklerin başarılı bir şekilde kürlendiğini göstermektedir. 8. dakika sonundaki kürlenmeler dikkate alınarak, sırasıyla D4, D5 ve D6 denemelerinin referans örneğinden daha yüksek basma dayanımına sahip olduğu görülmektedir. Bir önceki gruba benzer şekilde, PU köpüğün sertliği başlıca kullanılan PESPOL'lerin fonksiyonalitesi ile ilişkili olduğundan dolayı referans örneğe göre %30 ile %54 arasında daha yüksek basma dayanımına sahip olması, bu PESPOL'lerin fonksiyonalitesinin referans PESPOL'ün fonksiyonalitesinden (f=2) daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bir önceki serideki PESPOL'lerden hazırlanan PU köpüğe göre 8 dakika sonunda basma

dayanımlarının D4 örneği için azaldığı, diğer iki örnek için (D5 ve D6) ise arttığı saptanmıştır. Bu sonucun bir açıklaması olarak, D5 ve D6 kodlu PESPOL'lerde FA oranının %50'den %70'e çıkmasına karşın AA miktarının %30'a gerilemesi yapının daha sert ve uygun kürlenme zamanında daha yüksek basma dayanımına sebep olabileceği şeklinde yorumlanmıştır. Buna karşın, Tablo 4.8 ve Tablo 4.9'dan görüleceği üzere D1 ve D4 analog PESPOL ürünlerinden hazırlanan PU köpüklerin basma dayanımlarının da genel olarak D4 için daha yüksek olduğu ancak 8 dakika sonunda D1'den hazırlanan PU köpüğün basma dayanımının daha üstün olduğu saptanmıştır. Basma dayanım sonuçlarında genel bir eğilim bulunsa da zamana bağlı olarak PU köpük içerisindeki reaksiyon devam etmekte olduğundan basma dayanımlarında bazı farklanmalar olduğu ve bunun için ilerleyen çalışmalarda PU köpük üretimi koşulları ile meydana gelen reaksiyonların yakından takibi ile detaylandırılması gerektiği değerlendirilmiştir. Ayrıca bu seri için poliol-izosiyanat ekivalent oranına bağlı olarak basma dayanımının değişkenlik gösterdiği ve bu grup içerisinde gittikçe düşen hidroksil sayısına (bkz. Tablo 4.2) karşılık gelen izosiyanat miktarının artmasına paralel olarak yapının basma dayanımın artabileceği düşünülmektedir.

D4 denemesinin serbest yoğunluğu referans örneği ile hemen hemen aynıdır. Ancak D5 ve D6 denemelerinde serbest yoğunluk gittikçe yükselerek referans örneğin sahip olduğu serbest yoğunluk değerinin belirgin şekilde üzerine çıkmıştır. PU köpüklerde serbest yoğunluğu etkileyen şişirici ajan, stabilizatör (silikonlar) ve poliollerin viskozitesi gibi faktörler bulunmakla birlikte bu seride görece yüksek serbest yoğunluğa sahip PU köpüklerin hazırlandığı D5 ve D6 kodlu PESPOL'lerin viskozitelerinin analoglarına (D2 ve D3) göre daha yüksek olmasından kaynaklanabileceği öngörülmektedir.



Şekil 4.13. D4, D5 ve D6 kodlu PESPOL'lerden sentezlenen PU köpüklerin fiziksel görünümleri.

Şekil 4.13'te D4, D5 ve D6 kodlu PESPOL'lerden üretilen PU köpüklerin üstten ve kesitten fotoğrafları gösterilmiştir. Buna göre söz konusu PESPOL'lerden hazırlanan köpüklerin renk açısından birbirine oldukça benzer olduğu tespit edilmiştir. D4 kodlu PU köpüğün referans köpük ile hemen hemen benzer boyutta olduğu ancak D5 ve D6 kodlu PU köpüklerin referans köpükten daha küçük boyutlara sahip oldukları diğer bir ifadeyle daha az şişme gösterdikleri belirlenmiştir. Bu ürünlerin serbest yoğunluk derecelerinin de boyutlarda gözlenen farklılıkları destekler nitelikte olduğu ve artan serbest yoğunluk değerine bağlı olarak ürünlerin beklendiği üzere daha düşük oranda şişerek köpük oluşturduğu sonucuna ulaşılmıştır.

4.2.3. D7, D8 ve D9 Kodlu PESPOL'lerden Sentezlenen PU Köpükler

Tablo 4.10. D7, D8 ve D9 kodlu PESPOL'lerden sentezlenen PU köpüklerin analizleri.

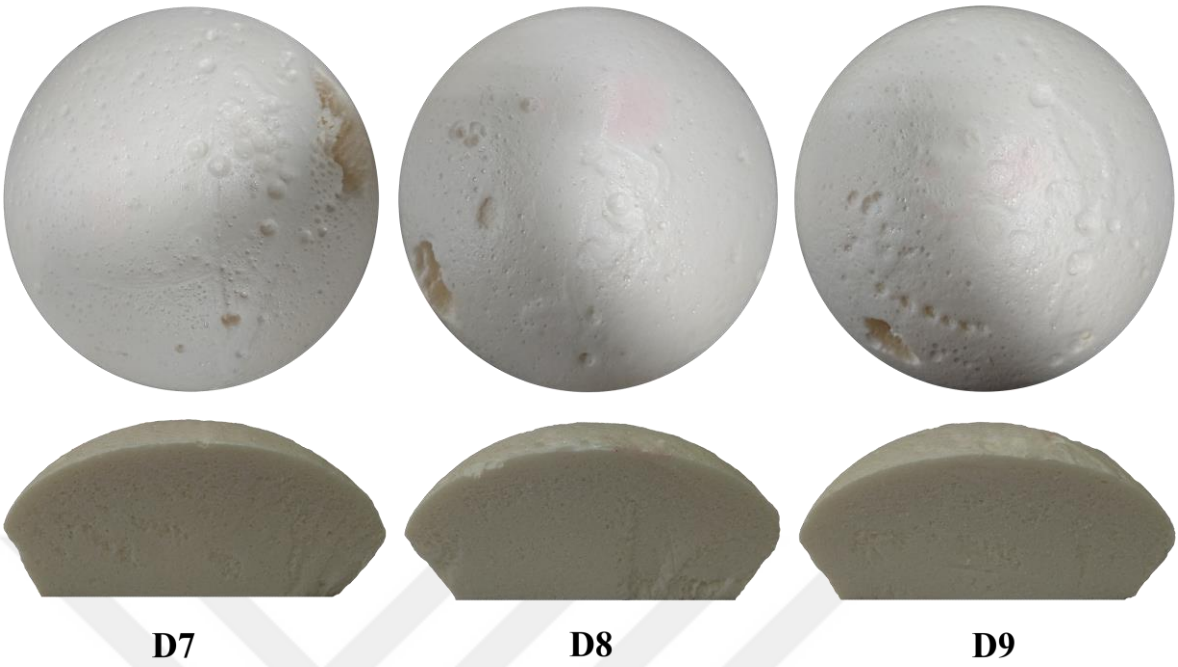
Köpük Özellikleri		Referans	D7	D8	D9
Reaksiyon Profili	Kremleşme Zamanı (sn)	6,5	10	10,3	8
	Jelleşme Zamanı (sn)	22,5	35,6	39	41
	Dokunma Zamanı (sn)	29	53,4	56	60
Kürlenme (kPa)	3,5 dakika	64	89	76	58
	5 dakika	78	109	95	78
	8 dakika	123	143	136	123
Serbest yoğunluk (kg/m3)		31,3	34,4	33	35,5

D7, D8 ve D9 PESPOL denemelerinden elde edilen PU köpüklerin reaksiyon profilleri, kürlenmeleri ve serbest yoğunluk değerleri Tablo 4.10'da sunulmuştur. Denemelerin reaksiyon profilleri referans örneğin reaksiyon profili ile karşılaştırıldığında ciddi farklılıklar göze çarpmaktadır. Referans örneğin kremleşme zamanı 6,5 saniye iken denemelerde bu sürenin uzayarak D7 ve D8 denemelerinde yaklaşık 10 saniyeye, D9 denemesinde ise 8 saniyeye çıktığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde referans örneğin jelleşme zamanı 22,5 saniye iken her bir deneme için bu süre önemli bir artış göstererek D7 denemesi için 35,6 saniyeye, D8 denemesi için 39 saniyeye ve D9 denemesi için ise 41 saniyeye kadar yükseldiği görülmektedir. Bir önceki seriye benzer şekilde, D7, D8 ve D9 kodlu PESPOL'lerden hazırlanan PU köpüklerin reaksiyon profillerinin yukarıda belirtildiği üzere referans örneğe göre daha uzun sürede gerçekleşmesinin başlıca nedeninin, bu örnekler için değişen hidroksil sayısına bağlı olarak kullanılan izosiyanat bileşiği ile reaksiyona girme hızının değişmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca reaksiyon profiline ait bu sonuçlar, daha önceki serilerde hazırlanan D1-D6 kodlu PESPOL'lerden hazırlanan PU köpüklerin reaksiyon profilleri ile karşılaştırılıdğında kremleşme, jelleşme ve dokunma zamanlarının uzadığı gözlemlenmiştir. Örneğin; D1, D4 ve D7'den hazırlanan PU köpüklerin jelleşme zamanları sırasıyla 25, 27,5 ve 35,6 saniye olup benzer şekilde D2, D5 ve D8'den hazırlanan PU köpüklerin de jelleşme zamanları sırasıyla 25, 29 ve 39 saniye olarak artış gösterdiği tespit edilmiştir. Dokunma zamanları incelenecek olursa; referans örneğin dokunma zamanı 29 saniye iken bu süre, D7 denemesi için 53,4 saniye, D8 denemesi için 56 saniye ve D9 denemesi için ise 2 katına kadar çıkarak

60 saniye olarak ölçülmüştür. Bu durumun da aslında yukarıda ifade edildiği üzere hazırlanan ilgili PESPOL'lerin hidroksil sayılarına ve dolayısıyla köpük üretiminde kullanılan izosiyanat bileşiği ile ekivalent olma durumuna göre değiştiğini göstermektedir.

Denemelerin 3,5, 5 ve 8. Dakikalardaki basma dayanımları ölçülerek kürlenmenin devamlılığı kontrol edilmiştir. Referans ve her bir deneme için süre artışı ile basma dayanımındaki artış, köpüklerin başarılı bir şekilde kürlendiğini göstermektedir. 8. Dakika sonundaki kürlenmeler dikkate alınarak, sırasıyla D7 ve D8 denemeleri referans örneğine göre daha yüksek basma dayanımı değerine ulaşırken D9 denemesi referans örnek ile aynı basma dayanımı değerini gösterebilmiştir. D9 kodlu PESPOL'den hazırlanan PU köpük özelinde basma dayanımlarının hemen hemen referans örnek ile aynı olması dikkat çekici olup aslında referans örneğe göre fonksiyonalite bakımından daha yüksek olsa da hem ilgili PESPOL'ün viskozite değerinin çok yüksek olması hem de oluşan köpük yapısının diğer ürünlere göre farklı olmasından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir. Tez kapsamında hazırlanan PESPOL'lerden üretilen PU köpükler içerisinde en düşük basma dayanımı değerlerinin D7, D8 ve D9 kodlu ürünlerden hazırlanan PU köpüklerde olduğu gözlenmiştir. Bu durumun ana gerekçesinin aslında yüksek fonksiyonaliteye sahip GLY içeren PESPOL ürünlerin formülasyonundaki GLY oranının artmasıyla belirli bir orana kadar basma dayanımı üzerinde olumlu etki yaparken (örneğin; D4 ve D6) başlangıç formülasyonundaki GLY miktarının toplam poliol içerisindeki oranın %70'e çıkarılması durumunda negatif etki yarattığı ve PU köpük yapısını izosiyanat/poliol ekivalent oranına da bağlı olarak bozduğu düşünülmektedir.

Her bir denemenin serbest yoğunluk değerleri referans örneğin serbest yoğunluk değerinden oldukça yüksektir. Denemeler kendi içinde karşılaştırıldığında D8 denemesi 33 kg/m^3 ile en düşük serbest yoğunluğa sahip iken 34,4 kg/m^3'lük serbest yoğunluk değeri ile bunu D7 takip etmektedir. D9 denemesi ise 35,5 kg/m^3'lük serbest yoğunluk değeri ile en yüksek serbest yoğunluğa sahip PU köpüktür.

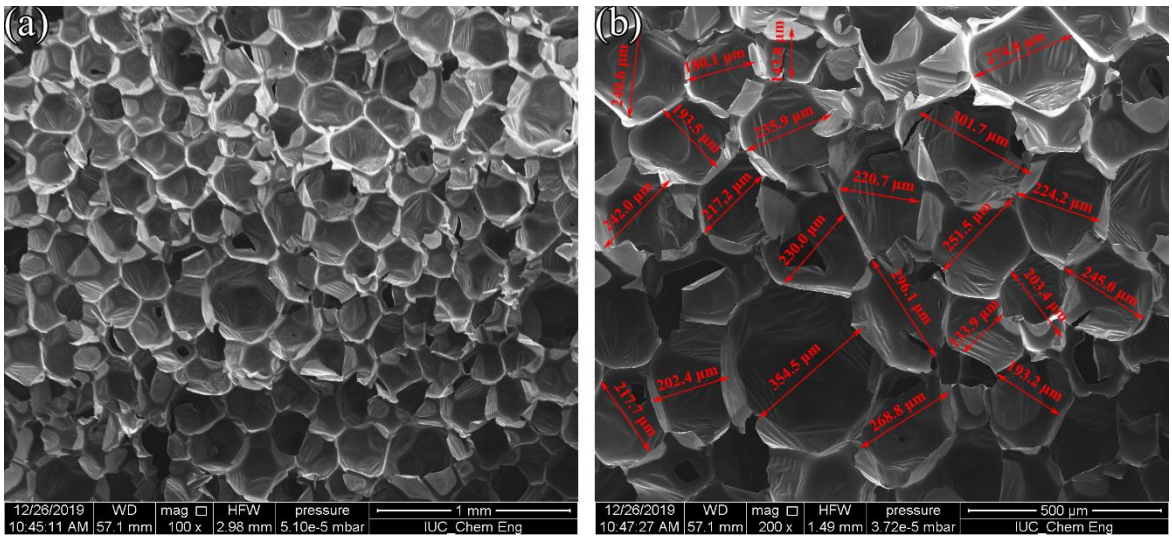


Şekil 4.14. D7, D8 ve D9 kodlu PESPOL'lerden sentezlenen PU köpüklerin fiziksel görünümleri.

D7, D8 ve D9 kodlu PESPOL'lerden üretilen PU köpüklerin üstten ve kesitten fotoğrafları Şekil 4.14'te sunulmuştur. Buna göre söz konusu PESPOL'lerden hazırlanan köpüklerin renk ve boyut açısından birbirine oldukça benzer olduğu tespit edilmiştir. Bu ürünlerin serbest yoğunluk derecelerinin de boyutlarda gözlenen benzerlikleri destekler nitelikte olduğu belirlenmiştir.

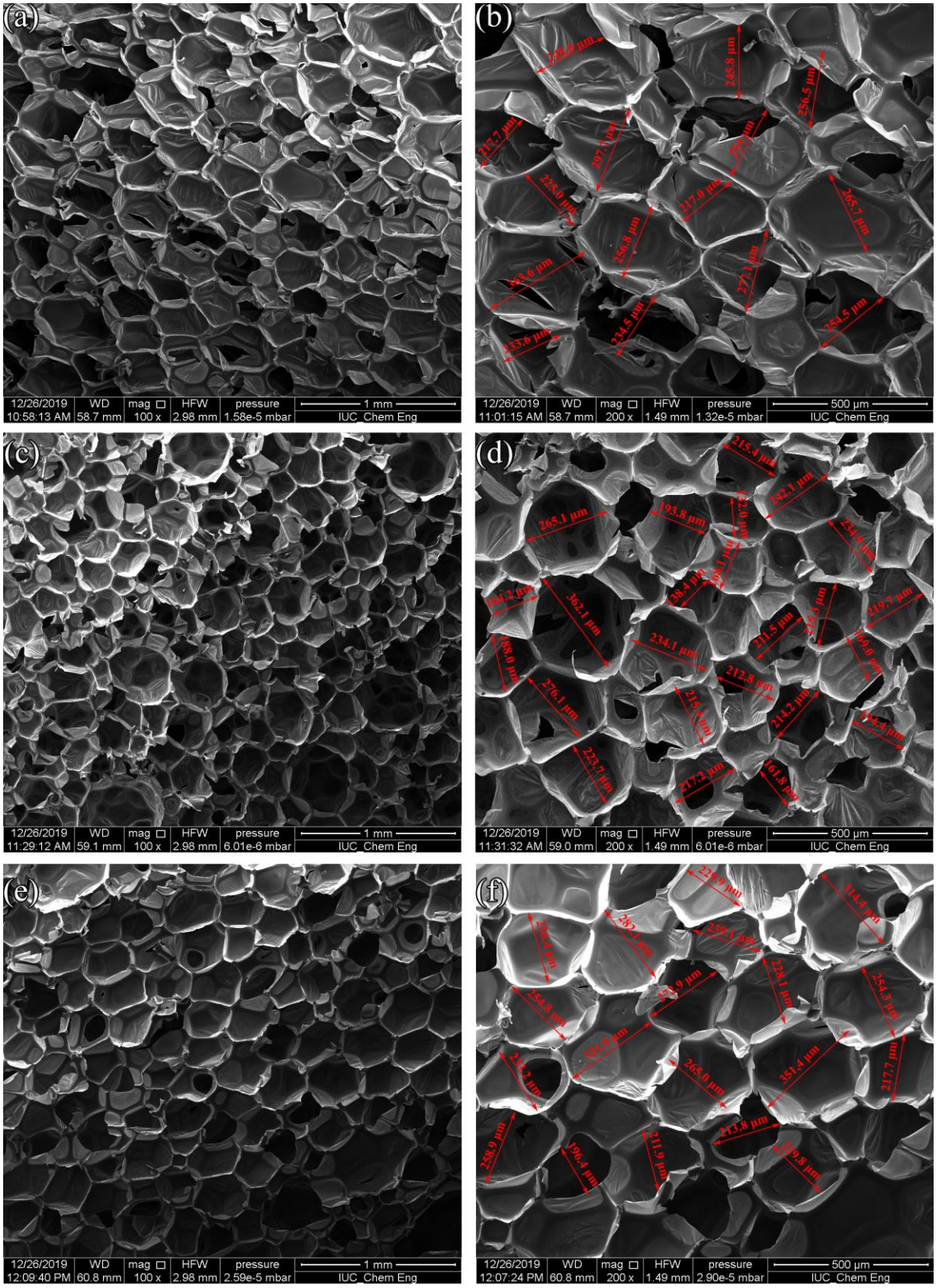
4.2.4. Sentezlenen PU Köpüklerin Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile İncelenmesi

Sentezlenen PESPOL'ler kullanılarak elde edilen PU köpüklerin morfolojik yapıları SEM analizi ile incelenmiştir. Gözenek dağılımı ve boyutları gözlemlenmiş olup sonuçlar, sanayide kullanımı yaygın olan standart bir PESPOL kullanılarak elde edilen PU köpük referans alınarak karşılaştırılmıştır. Sentezlenen PU köpüklerin taramalı elektron mikroskopu görüntüleri Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18 ile gösterilmiş olup, gözenek boyutları SEM analizi için belirlenen alandan çekilmiş fotoğraftaki her bir gözeneğin boyutu ölçülerek ve bunların ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.11'de sunulmuştur.



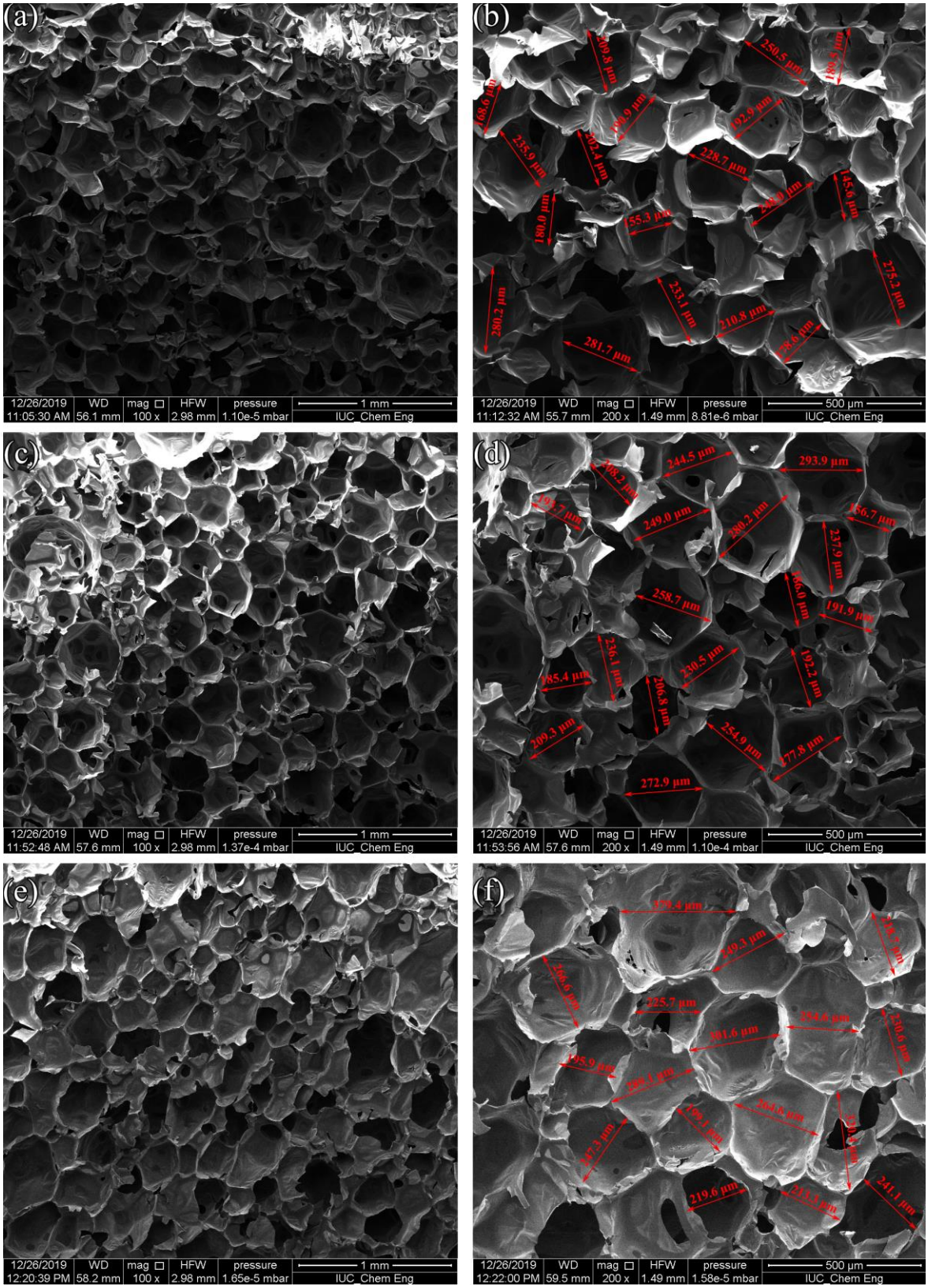
Şekil 4.15. Referans PU köpüğün SEM görüntüsü (a: x100, b: x200).

Şekil 4.15'te referans örneği ile hazırlanmış PU köpüğün kesitten SEM görüntüsü bulunmaktadır. Herhangi bir köpük yapıdan beklendiği üzere referans örneğin bal peteği formunda kapalı hücrelerden oluştuğu görülmektedir. Ayrıca hücre formlarının birbirinden ayrı ve belirgin olması da PU köpük formülasyonunda kullanılan köpük yapıcı ve stabilizatör ajanın referans örneğe uygun oranlarda kullanıldığını göstermektedir. SEM görüntülerinde ayrıca referans köpük için gözenek boyutları incelenmiş ve köpükte bulunan en düşük gözenek boyutu belirlenen alan için 133,9 µm, en yüksek gözenek boyutu 354,5 µm ve ortalama gözenek boyutu 230,5 µm olarak ölçülmüştür.



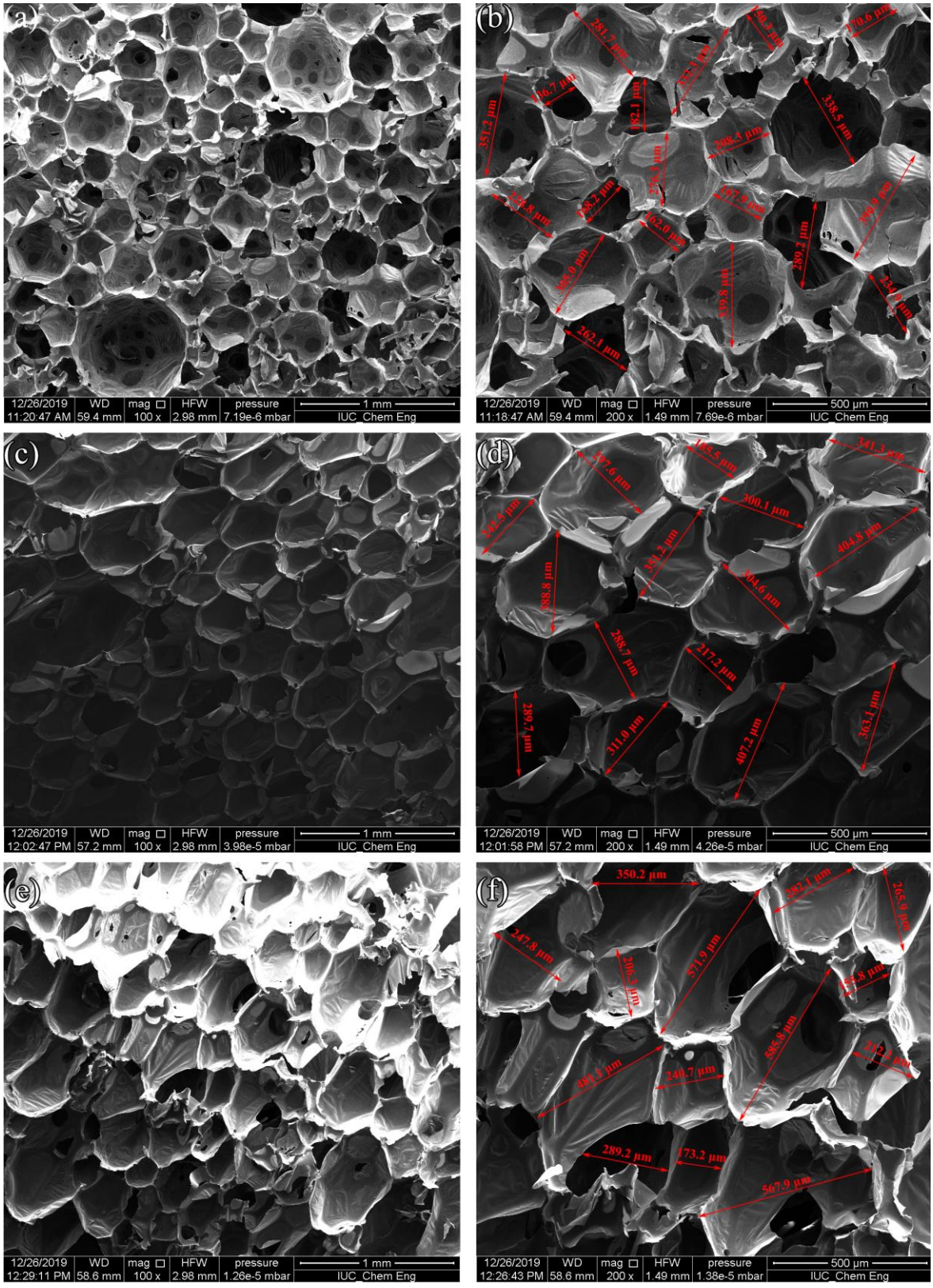
Şekil 4.16. D1, D2 ve D3 kodlu PESPOL'lerden hazırlanan PU köpüklerin SEM görüntüleri (a: D1 x100, b: D1 x200, c: D2 x100, d: D2 x200, e: D3 x100, f: D3 x200).

Şekil 4.16'da D1, D2 ve D3 kodlu PESPOL'ler ile hazırlanmış PU köpüğün kesitten SEM görüntüsü bulunmaktadır. Referans örneğe benzer şekilde bu serideki PU köpüklerin de bal peteği formunda kapalı hücrelerden oluştuğu görülmektedir. Özellikle x100 büyütmeli fotoğraflarda D1 ve D3 kodlu ürünlerden hazırlanan PU köpükteki gözeneklerin daha üniform ve homojen göründüğü, buna karşın D2 tabanlı PU köpükte ise gözenek boyutunun uniform olmadığı görülmektedir. Bu bağlamda, hücre formlarının birbirinden ayrı ve belirgin olması da PU köpük formülasyonunda kullanılan köpük yapıcı ve stabilizatör ajanın bu gruptaki D1 ve D3 kodlu PESPOL'ler için uygun oranlarda kullanıldığını göstermektedir. Tablo 4.11'de SEM ile elde edilen görüntüler kullanılarak D1 ve D3 kodlu PESPOL'lerden üretilen PU köpükler için en yüksek gözenek boyutları sırasıyla 363,6 μm ve 351,4 μm, en düşük gözenek boyutları 217 μm ve 196,4 μm, ortalama gözenek boyutları ise 258,5 μm ve 252,7 μm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.17. D4, D5 ve D6 kodlu PESPOL'lerden hazırlanan PU köpüklerin SEM görüntüleri (a: D4 x100, b: D4 x200, c: D5 x100, d: D5 x200, e: D6 x100, f: D6 x200).

D4, D5 ve D6 kodlu PESPOL'ler ile hazırlanmış PU köpüğün kesitten SEM görüntüsü Şekil 4.17'de sunulmuştur. Referans örneğe ve önceki seriye benzer şekilde bu serideki PU köpüklerin de bal peteği formunda kapalı hücrelerden oluştuğu görülmektedir. Ancak yine x100 büyütmeli fotoğraflar bir önceki seri ve referans örnekle karşılaştırmalı olarak incelenecek olursa, gözeneklerin homojenliğinin ve üniform dağılımının nispeten kötüleştiği görülmüştür. Bu durumun PU köpük üretimi sırasında kullanılan şişirici ajan ve stabilizatörün oransal olarak söz konusu PESPOL'ler için ekstra çalışmalar ile daha da iyileştirilebileceği düşünülmektedir. Tablo 4.11'de SEM ile elde edilen görüntüler kullanılarak D4-D6 kodlu PESPOL serisi için üretilen PU köpüklerin ortalama gözenek boyutu yaklaşlık 210 – 250 μm aralığında olup daha önceki seride ve referans köpükteki ortalama gözenek boyutuna yakındır. Bununla birlikte, D6 kodlu PESPOL üründen elde edilen PU köpüğün en yüksek gözenek boyutu 379,4 μm ve en düşük gözenek boyutu 195,9 μm olarak ölçülmüş olup geniş gözenek boyutu dağılımının söz konusu PESPOL ürünün bu seri içerisinde en yüksek viskoziteye sahip olmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür.



Şekil 4.18. D7, D8 ve D9 kodlu PESPOL'lerden hazırlanan PU köpüklerin SEM görüntüleri (a: D7 x100, b: D7 x200, c: D8 x100, d: D8 x200, e: D9 x100, f: D9 x200).

D7, D8 ve D9 kodlu PESPOL'ler ile hazırlanmış PU köpüğün kesitten SEM görüntüsü Şekil 4.18'de gösterilmiştir. Referans örneğe ve önceki serilere benzer şekilde bu serideki D7 ve D8 kodlu PESPOL'lerden hazırlanan PU köpüklerin de bal peteği formunda kapalı hücrelerden oluştuğu, ancak D9 kodlu PESPOL'den hazırlanan PU köpüğün bal peteği yapısının bozulmaya başladığı görülmektedir. Diğer yorumlara benzer şekilde x100 büyütmeli fotoğraflar bir önceki seriler ve referans örnekle karşılaştırmalı olarak incelenecek olursa, gözeneklerin homojenliğinin ve üniform dağılımının gittikçe kötüleştiği görülmüştür. Bu durumun yine benzer şekilde PU köpük üretimi sırasında kullanılan şişirici ajan ve stabilizatörün oransal olarak söz konusu PESPOL'ler için uygun olmadığı şeklinde değerlendirilmiştir. SEM ile elde edilen görüntüler kullanılarak en yüksek gözenek boyutları incelendiğinde, bu serinin diğer seriler ve referans PU köpüğe göre belirgin oranda artış göstediği ve D9 kodlu üründen hazırlanan PU köpüğün yaklaşık 585 μm ile tez kapsamındaki en yüksek gözenek boyutuna sahip PU köpük olduğu tespit edilmiştir. D9 kodlu bu üründen hazrılanan PU köpük için oralama gözenek boyutunun 330 μm ile tüm örnekler arasında en yüksek değere sahip olmasının gerekçesinin yukarıda da belirtildiği üzere hazırlanan ilgili PESPOL ürünün yüksek viskozitesinden (93.303 cP) ileri geldiği yorumlanmıştır. Diğer taraftan bu serideki D7 kodlu üründen hazırlanan köpüğün ortalama gözenek boyutunun ise diğer örneklere benzer şekilde 250 μm civarında olduğu saptanmıştır.

Tablo 4.11. PU köpüklerin gözenek boyutu analizi.

Denemeler	En yüksek gözenek boyutu (µm)	En düşük gözenek boyutu (µm)	Ortalama gözenek boyutu (µm)*
Referans	354,5	133,9	230,5
D1	363,6	217,0	258,5
D2	362,1	132,0	211,2
D3	351,4	196,4	252,7
D4	281,7	145,6	213,6
D5	293,9	185,4	228,4
D6	379,4	195,9	253,9
D7	390,9	136,7	248,8
D8	407,2	185,5	312,9
D9	585,8	155,8	330,7

*: Ortalama gözenek boyutunun hesaplanmasında en az 10 ayrı gözeneğin ortalaması alınmıştır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez kapsamında sert PU köpük uygulamalar için düşük asit indisi değerine sahip PESPOL'ler sistematik bir şekilde geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda diasit-anhidrit bileşiklerinin poliol bileşikleri ile uygun koşullarda polikondenzasyon reaksiyonlarıyla PESPOL'ler sentezlenmiştir. Hazırlanan PESPOL ürünlerin farklandırılması amacıyla poliol/diasit-anhidrit ekivalent oranı 3:1 olacak şekilde sabit tutularak diasit-anhidrit (AA:FA) oranları ve poliol (DEG:GLY) oranları değiştirilerek sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Takiben hazırlanan PESPOL'lerin karakterizasyonları gerçekleştirilerek tüm PESPOL ürünlerden PU köpük denemeleri yapılmıştır. Son olarak hazırlanan PU köpüklerin referans bir PESPOL kullanılarak hazırlanan PU köpüğe göre özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenerek tez çalışmasında geliştirilen ürünlerin sert PU köpük uygulamasındaki kullanılabilirlikleri araştırılmıştır.

Tez kapsamında sentezlenecek PESPOL'lerin belirli bir Ar-Ge sistematiğinde gerçekleştirilmesi için şu şekilde bir planlama yapılmıştır. İlk etapta poliol kompozisyonu içerisinde yer alan DEG/GLY oranı kütlece 70:30, 50:50 ve 30:70 olacak şekilde 3 ana seri kurgulanmış ve bu serilerin her biri diasit-anhidrit kompozisyonunda yer alan AA/FA oranı kütlece 50:50, 40:60 ve 30:70 olarak farklandırılmış ve toplamda 9 adet PESPOL ürünü sentezlenmiştir. Ayrıca referans oluşturması açısından iki fonksiyonaliteye sahip, aromatik yapılı ticari bir PESPOL ürünü kullanılmıştır.

DEG/GLY oranı kütlece 70:30 olan ve AA/FA oranları kütlece 50:50, 40:60 ve 30:70 aralığında değişen PESPOL'ler sırasıyla D1, D2 ve D3 şeklinde, DEG/GLY oranı kütlece 50:50 olan ve AA/FA oranları kütlece 50:50, 40:60 ve 30:70 aralığında değişen PESPOL'ler sırasıyla D4, D5 ve D6 şeklinde, DEG/GLY oranı kütlece 30:70 olan ve AA/FA oranları kütlece 50:50, 40:60 ve 30:70 aralığında sentezlenen PESPOL'ler ise sırasıyla D7, D8 ve D9 şeklinde isimlendirilmişlerdir. Bundan sonraki kısımlarda ise bu isimlendirmeler kullanılmıştır.

5.1.PESPOL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Genel olarak sentezlenen PESPOL'lerin diasit-anhidrit kompozisyonundaki FA miktarı arttıkça yukarıda bahsedilen 3 ayrı seri için de viskozite değerlerinin belirgin oranda arttığı,

hidroksil sayılarının azaldığı, buna karşın asit indisi değerlerinin ise arttığı gözlenmiştir. Söz konusu tüm çalışma serilerinde benzer eğilimin gözlenmesi, söz konusu bu etkinin diasit-anhidrit kompozisyonundaki FA miktarının artışına bağlanabileceğini göstermektedir. PESPOL formülasyonunda düz zincirli alifatik AA yerine aromatik yapılı, görece daha sert FA miktarının artırılması, oluşan zincirsel yapının daha sert olmasına ve dolayısıyla viskozite artışına neden olurken reaksiyona girme hızının değişmesine bağlı olarak oluşan PESPOL'lerin asit indisi değerleri farklılık göstermektedir. Örneğin; tez kapsamında hazırlanan PESPOL'lerin birbirine analog olarak değerlendirilebilecek D1, D3; D4, D6 ve D7, D9 kodlu ürünlerde FA miktarının %50'den %70'e çıkarılması ile viskozite değerleri sırasıyla 1.233 cP'den 2.333 cP'ye; 4.730 cP'den 31.042 cP'ye ve 18.773 cP'den 93.303 cP'ye yükseldiği saptanmıştır. Bu eğilimin yukarıda belirtilen, viskozitedeki artış eğiliminin de ötesinde D6 ve D9 kodlu PESPOL'lerde viskozite artışlarının çok daha belirgin olduğu görülmektedir. Bu durum, D6 kodlu PESPOL için reaksiyon koşullarında poliol sızdırmazlığının tam olarak sağlanamaması ve buna bağlı olarak poliol/diasit-anhidrit oranının düşmesine bağlı olarak zincir uzamasının daha kolay meydana gelmesi ile açıklanabilir. Söz konusu bu durum zaten polikondenzasyon reaksiyonları için bilinen bir gerçektir [57]. D9 kodlu PESPOL ürünün sentezlenen tüm ürünler arasında en yüksek viskozite değerine sahip olması (93.303 cP) ise o serideki poliol kompozisyonundaki GLY oranının %70'e çıkarılmış olması ile açıklanabilir. İleride bu konu detaylı şekilde açıklanmıştır. PESPOL yapılarında viskozitenin daha da detaylı açıklanabilmesi için ortalama ağırlıkça molekül ağırlığı (M_w) belirlenmesine yönelik bazı çalışmalar gerçekleştirilmiş ve genel olarak hazırlanan PESPOL ürünlerin ağırlıkça molekül ağırlığının (M_w) 1.000 Da altında olduğu saptanmıştır. Ürünlerin hidroksil sayılarının diasit-anhidrit kompozisyonundaki artan FA miktarı ile azaldığı tespit edilmiş olup, 476-599 mgKOH/g aralığında değiştiği belirlenmiştir. Sentezlenen PESPOL'ler içerisinde mevcutta kullanılan ticari PESPOL'lere göre yüksek ancak geliştirilen ürünler açısından düşük hidroksil sayısına sahip D6 kodlu ürünün (476 mgKOH/g) yukarıda belirtildiği üzere reaksiyon sırasındaki kısmi poliol kaçağı nedeniyle poliol/diasit-anhidrit ekivalent mol oranının değişmesi ve zincir uzamasının artmasına bağlı olarak hidroksil sayısının görece daha düşük olduğu yorumlanmıştır. 3 ayrı seride 9 ürünün asit indisi değerleri 0,99 – 2,36 mgKOH/g olarak saptanmıştır. Diasit-anhidrit kompozisyonundaki FA oranının %50'den %60'a çıkarılması durumunda asit indisi değerlerinin oldukça düşük miktarda arttığı buna

karşın FA oranının %70'e çıkarılması durumunda ise asit indisi artışının daha belirgin gözlenebildiği tespit edilmiştir. Örneğin; D1 ve D2 örnekleri için asit indisi değerleri sırasıyla 0,99 ve 1 mgKOH/g iken FA oranının %70 olduğu D3 kodlu PESPOL ürünün asit indisi değeri 1,63 mgKOH/g olarak belirlenmiştir.

Ticari uygulamalar için PESPOL ürünlerinde 2 mgKOH/g değerinin altı kabul edilebilir olmakla birlikte sonrasında PU köpük oluşumu sırasında ortam asitliğinden kaynaklı yan reaksiyonların köpük üzerinde göstereceği olumsuz etkilerin bertaraf edilmesi amacıyla asit indisi değerinin 1 mgKOH/g seviyesi veya altına düşürülmesinin hedeflenmektedir [58]. Bu kapsamda geliştirilen PESPOL ürünlerin genel olarak kabul edilebilir nitelikte olduğu D1 ve D2 kodlu PESPOL ürünlerin asit indisi bakımından hedeflere fazlasıyla ulaştığı saptanmıştır. Bu ürünlerin ayrıca PU köpük oluşumu sırasında önemli bir yer tutan ve izosiyanat bileşikleri ile yan reaksiyonlar vererek (izosiyanattan amin ve biüre oluşumu gibi) izosiyanat ekivalent oranını değiştiren nem içeriği de incelenmiştir. Bu bağlamda hazırlanan tüm ürünlerin nem miktarı %0,05 - %0,14 arasında değişmektedir. Bu oran diasit-anhidrit kompozisyonundaki FA oranının artmasına bağlı olarak minimal oranda artsa da PESPOL üretimi sırasında uygulanan vakumun çalışmalar için yeterli olduğu ve nemin etkin bir şekilde reaksiyon ortamından uzaklaştırıldığı sonucuna ulaşılmıştır.

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda ana seri olarak belirlenen poliol kompozisyonundaki GLY içeriğinin artmasına bağlı olarak PESPOL yapısındaki değişiklikler değerlendirilecek olursa hazırlanan tüm örnekler için viskozite değerlerinin, hidroksil sayılarının ve asit indisi değerlerinin artan GLY oranı ile arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Örneğin; tez kapsamında hazırlanan ve birbirine analog olarak değerlendirilen D1, D4 ve D7 örneklerinin viskozite değerleri sırasıyla 1.233 cP, 4.730 cP ve 18.773 cP iken yine birbirlerine analog olan D2, D5 ve D8 örnekleri için bu değerler sırasıyla 1.703 cP, 6.652 cP ve 31.098 cP olarak tayin edilmiştir. PESPOL formülasyonunda artan GLY miktarına bağlı olarak viskozite değerinin artması üç fonksiyonel gruba sahip GLY'nin polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan zincirlerde dolanıklığa neden olması sebebiyle viskoziteyi artırdığı düşünülmektedir. Önemli diğer bir neden de PESPOL formülasyonunda GLY miktarının artışına bağlı olarak fonksiyonalite değerinin artması ile açıklanabileceği düşünülmüştür. Benzer şekilde bu ürünlerden birbirlerine denk olan D1, D4 ve D7'nin hidroksil sayıları karşılaştırılırsa sırasıyla 545, 587, 599 mgKOH/g değerleri

bulunmuştur. Söz konusu hidroksil sayısında gözlenen bu artışın başlıca sebebinin yukarıda belirtildiği üzere GLY'nin üç fonksiyonlu olmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Ancak sentezlenen PESPOL ürünler içerisinde bu eğilime uymayan D6 ve D9 kodlu PESPOL'lerden D6 kodlu PESPOL'ün sentezi sırasında poliol bileşiklerinin reaksiyon ortamından uzaklaşmasından (toplam beslenen poliol kütlesinin %16'sı) ileri geldiği şeklinde açıklanabilir. Poliol kompozisyonundaki GLY miktarının atışına bağlı olarak asit indisi değerlerinde belirgin artış gözlenmektedir. Örneğin; D2, D5 ve D8 kodlu PESPOL ürünleri için asit indisi değerlerinin sırasıyla 1, 1,62 ve 2,12 mgKOH/g olarak hesaplanmıştır. Asit indisi değerlerinde artan GLY oranına bağlı olarak gözlenen bu değişim reaksiyon kinetiği gereğince görece polikondenzasyon reaksiyonlarının yavaş ilerlemesi ve asit indisi değerlerinin aynı sürelerde daha yüksek olması şeklinde açıklanabilir.

Ek olarak, 330 dakika sonunda her bir reaksiyonun dönüşüm seviyesi %99 civarına ulaşmıştır. Genel olarak reaksiyonun başlangıcında dönüşüm oranları düşük de olsa PESPOL başlangıç maddelerinin türü ve oranlarına bağlı olarak farklılık göstermekle birlikte, yaklaşık 150 dk sonunda, katalizör ilavesini takiben vakum uygulaması beraberinde % dönüşüm değerlerinin birbirine yaklaştığı ve hemen hemen %99'un üzerine ulaştığı saptanmıştır. Diğer taraftan PESPOL sentez çalışmalarında açığa çıkan suyun kırılma indisi incelenerek olası reaktan kaçaklarının varlığı belirlenmeye ve miktarı hesaplanmaya çalışılmıştır. PESPOL'lerin sentezi sırasında açığa çıkan suların içeriğinde tespit edilen en yüksek asit seviyesinin D6 kodlu ürün için 2,50 mgKOH/g olduğu görülmektedir. Bu değer başlangıçta reaksiyon ortamında bulunan toplam asit miktarının %0,1'inden daha düşüktür. Bu sebeple tüm PESPOL sentez çalışmalarında uzaklaşan asit miktarının ihmal edilebilir boyutta olduğu sonucuna ulaşılmıştır. İlaveten, su içeriğindeki poliol miktarı incelendiğinde, D6 numaralı örneğin haricinde diğer tüm örnekler için reaksiyon ortamından uzaklaşan poliol yüzdesinin, poliol bileşiğinin diasit-anhidrit bileşiğine molar oranı da dikkate alındığında kabul edilebilir seviyede olduğu tespit edilmiştir. Toplam beslenen poliol miktarının yaklaşık %16'sı ile kayıp miktarının en yüksek olduğu D6 numaralı örnekte de yukarıda ifade edildiği üzere reaksiyon esnasında poliol kaçağının tam olarak önlenememesi nedeniyle yükseldiği saptanmıştır.

Sentezlenen PESPOL ürünlerin rengi incelendiğinde genel olarak açık sarıdan bal rengine dönüşen farklılıklar gözlemlenmiştir. FA miktarının ve GLY miktarının artışına bağlı olarak rengin koyulaştığı ve D8-D9 kodlu PESPOL ürünlerde rengin en koyu halini aldığı tespit edilmiştir.

5.2.PU KÖPÜK ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Çalışmanın ikinci basamağı olarak, tez kapsamında sentezlenen PESPOL'lerin yanı sıra referans oluşturması amacıyla iki fonksiyonaliteye sahip, aromatik yapılı ticari bir PESPOL ürünün PU köpük sentezleri gerçekleştirilmiştir. PESPOL'lerin tümü, eşit oranlardaki baz polimiks, PETPOL, katalizör, katkı maddesi ve şişirici ajanlar ile karıştırılarak yine eşit oranlarda kullanılan izosiyanat ile reaksiyona sokulmuştur.

Tez kapsamında elde edilen PESPOL'lerden hazırlanan PU köpüklerin reaksiyon profilleri (kremleşme, jelleşme ve dokunma zamanı) karşılaştırmalı olarak incelendiğinde şu sonuçlar bulunmuştur; kremleşme zamanının ticari PESPOL'den hazırlanan referans PU köpüğe göre biraz daha uzadığı ve 8 – 10,3 saniye arasında gerçekleştiği tespit edilmiştir. Referans örnek için 6,5 saniye olan kremleşme zamanının yaklaşık 10 saniye civarına uzamasının ana nedeninin PU köpük üretimi sırasında izosiyanat/poliol ekivalent oranının sabit tutulmasından ziyade aynı miktarda izosiyanat bileşiği ile reaksiyonun gerçekleştirilmesi, dolayısıyla izosiyanat/poliol ekivalent oranının değişmesinden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Bu sonuç özellikle PU köpüklerin jelleşme ve dokunma zamanlarında net olarak gözükmektedir. İlgili bu sonuçlar diasit-anhidrit kompozisyonundaki FA içeriğine bağlı olarak değerlendirilirse, kremleşme zamanlarında önemli bir fark görünmezken dokunma zamanlarında bu fark daha belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. Örneğin; D4, D5 ve D6 kodlu PESPOL'lerden üretilen PU köpüklerin dokunma zamanları sırasıyla 34, 35 ve 38 saniyedir. Diğer taraftan reaksiyon profilleri poliol kompozisyonundaki GLY içeriğinin artışına bağlı olarak özellikle jelleşme ve dokunma zamanlarında uzama eğilimi göstermektedir. Örneğin; referans PU köpük için dokunma zamanı 29 saniye iken poliol kompozisyonundaki GLY oranı kütlece %50'den %70'e çıkarıldığında D1 ve D3 örnekleri için dokunma zamanları sırasıyla 29 ve 32 saniye olmakla birlikte, bu değerler D7 ve D9'dan hazırlanan PU köpük'ler için sırasıyla 53,4 ve 60 saniye olarak belirlenmiştir. Bu durumun ana gerekçesinin, poliol kompozisyonu içerisindeki GLY miktarı artışı her ne kadar fonksiyonaliteyi yükseltse dahi ilgili bölümde açıklandığı üzere, artan hidroksil

sayısına ve dolayısılya bunun da izosiyanat/poliol ekivalent oranında daha fazla sapmaya sebep olduğu düşünülebilir. Literatürden bilineceği üzere, PU köpüklerde izosiyanat/poliol oranına bağlı olarak hazırlanan köpüğün sertliği kontrol edilebilmektedir. Yine bilindiği üzere PU köpük üretiminde izosiyanat içeriğinin yüksek olduğu durumlarda görece sert köpükler elde edilirken poliol miktarının yüksek olduğu formülasyonlarda ise görece esnek köpükler elde edilmektedir [18, 59].

PU köpüklerin reaksiyon profillerine ek olarak kürlenme derecelerinin takibi için belirlenen sürelerde basma dayanımları ölçülmüştür. Poliol karışımının izosiyanat ile karıştırılması sonrasında 3,5, 5 ve 8 dakika sonunda ölçülen basma dayanımı değerlerinin tez kapsamında hazırlanan D9 haricindeki diğer tüm örnekler için referans örneğe göre daha üstün olduğu belirlenmiştir. Belirlenen sürelerde basma dayanımlarının diasit-anhidrit kompozisyonundaki FA oranına bağlı olarak değişimi dikkate alındığında genel bir trendden söz etmek mümkün değildir. Ancak buna karşın poliol kompozisyonundaki GLY içeriğine bağlı olarak hazırlanan PU köpüklerin basma dayanımlarında önemli ölçüde düşüş olduğu ve GLY içeriğinin %70'e ulaştığı D7-D9'dan hazırlanan PU köpüklerde bu durumun daha da belirgin hale geldiği görülmektedir. Örneğin; birbirine analog olan D1, D4 ve D7 PESPOL'lerinden hazırlanan PU köpüklerin 8 dakika sonundaki basma dayanımı değerleri sırasıyla 171, 160 ve 143 kPa olarak ölçülmüştür. Bu durumun sebebi, yukarıda da ifade edildiği üzere PESPOL formülasyonundaki GLY içeriğinin artışına bağlı olarak izosiyanat/poliol ekivalent mol oranında hidroksil gruplarının fazlalaşması nedeniyle belirlenen orandan sapması ve daha yumuşak PU köpüklerin oluşumuna sebep olması şeklinde yorumlanmıştır. Dahası, D9 kodlu PESPOL'den hazırlanan PU köpüğün kürlenme özelliğinin referans örneğe göre daha düşük veya aynı olmasının sebebi olarak, GLY içeriğinin yüksek olmasının yanı sıra ilgili bu PESPOL yapıdaki asit indisi değerinin yüksek olması (2,36 mgKOH/g) sebebiyle köpük oluşumu sırasında gerçekleşmiş olabilecek yan reaksiyonların PU köpük özelliğini bozmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Hazırlanan PU köpüklerin serbest yoğunlukları incelendiğinde referans örneğe göre (31,3 kg/m3) D1 ve D3 kodlu PESPOL'lerden hazırlanan PU köpüğün daha düşük serbest yoğunluğa sahip iken diğer tüm örnekler için referansa göre bu değerin daha yüksek olduğu ve D6'dan hazırlanan PU köpüğün 38 kg/m^3 serbest yoğunluğa ulaştığı tespit edilmiştir. PU köpüklerde serbest yoğunluğu etkileyen şişirici ajan, stabilizatör (silikonlar) ve poliollerin

viskozitesi gibi faktörler bulunmakla birlikte, görece yüksek serbest yoğunluğa sahip PU köpüklerin hazırlandığı PESPOL'lerin viskozitelerinin daha yüksek olduğu dikkat çekmektedir. Çünkü bilindiği üzere PU köpük oluşumunda önemli parametrelerden birisi de karıştırma adımı olup, viskozitenin karıştırıcı verimini etkileyebilme olasılığına bağlı olarak PU köpüğün yapısı değişmektedir. Bu sebeple, yüksek viskoziteli ürünlerin serbest yoğunluk değerlerinin, referans PU köpüğe göre daha yüksek olmasına neden olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

PU köpüklerin fiziksel görüntüleri incelendiğinde D1-D3 kodlu PESPOL'lerden hazırlanan PU köpüklerin renk ve boyutlarının birbirine benzer olduğu, buna karşın D4-D6 kodlu ürünlerden hazırlanan PU köpüklerin renklerinin aynı olsa dahi boyutsal olarak şişirici ajan ve stabilizatör (silikon) etkinliğine bağlı yorumlanabilecek düşük oranda şişme gerçekleşmiş olduğu gözükmektedir.

Tez kapsamına sentezlenen PESPOL'lerden hazırlanan PU köpüklerin morfolojik yapılarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen SEM analizlerinde köpük yapılarının genelinden beklendiği üzere bal peteği yapısı gözlenmiş olup referans, D1 ve D3 kodlu PESPOL'lerden hazırlanan PU köpüklerin gözeneklerinin homojen ve uniform dağılım içinde olduğu görülmüştür. Bu durum, PU köpük oluşumu esnasında kullanılan şişirici ajan ve stabilizatörün PESPOL yapısı ile uyumlu davranarak uygun hücresel yapı oluşturduğunu göstermektedir. Sentezlenen PESPOL formülasyonlarında GLY miktarının artmasının, ürünlerin hem viskozitesini hem de hidroksil sayısını artırdığı vurgulanmıştı. Bu bağlamda D4-D9'dan hazırlanan PU köpüklerden bazılarında uniform gözenek dağılımının bozulduğu ve D9 kodlu üründen hazırlanan PU köpük için gözenek oluşumunun hedeflenen şekilde olmadığı tespit edilmiştir. Bu durumun gerekçelerinin ilgili PESPOL ürünlerin görece yüksek viskozitesi nedeniyle karıştırma etkinliği ile köpük oluşum sürecinin farklanması ve yüksek hidroksil sayısına bağlı izosiyanat/poliol ekivalent oranının değişmesinin PU yapısına etkisi şeklinde tanımlanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca hazırlanan tüm örneklerin gözenek boyutları SEM analizlerinden ölçülmüş olup, referans örnek için ortalama gözenek boyutunun 230 μm olduğu tespit edilmiştir. Geliştirilen PESPOL'lerden hazırlanan PU köpüklerin de genel itibariyle 200 – 250 μm aralığında ortalama gözenek boyutuna sahip olduğu, ancak özellikle D8 ve D9 kodlu ürünlerden

hazırlanan PU köpüklerin gözenek boyutu dağılımlarının oldukça geniş ve sırasıyla ortalama gözenek boyutlarının yaklaşık 313 ve 330 μm olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, PU köpük oluşumunun önemli parametrelerinden birisi olan asit indisi düşük PESPOL üretimi başarıyla gerçekleştirilmiş olup, reaksiyon koşullarına bağlı olarak oluşan PESPOL ürünlerin özelliklerinin kontrol edilebildiği tespit edilmiştir. Sentezlenen PESPOL ürünlerinden hazırlanan PU köpüklerin genel olarak ticari PESPOL'den hazırlanan referans örneğe göre daha üstün özelliklere sahip olduğu ve sert PU köpük uygulamalarında kullanımlarının mümkün olduğu belirlenmiştir. Tez kapsamında hazırlanan PESPOL ürünler arasında endüstri tarafından talep edildiği şekilde oldukça düşük viskoziteye ve asit indisine (< 1 mgKOH/g) sahip olan D1 ve D2 kodlu PESPOL'lerin ve bu PESPOL'lerden hazırlanan PU köpüklerin referansa göre basma dayanımı değerlerinin oldukça yüksek, serbest yoğunluk değerlerinin ise referans PU köpüğe oldukça yakın olması, bu ürünlerin hem bilimsel hem de ticari olarak oldukça ümit verici olmasına neden olmaktadır. Kaldı ki tezde hazırlanan tüm PESPOL'lerin PU köpük üretiminde referans örneğe göre rekabet edebilir olması ve üstün sonuçlar vermesi, bu ürünlerin de bazı geliştirmelerle ticari olarak uygulanabileceği şeklinde bir değerlendirme yapılmıştır. Özellikle tez kapsamı dışında yer alan "PU formülasyonları"nın önümüzdeki dönemlerde veya gelecek çalışmalarda daha detaylı bir şekilde araştırılması önerilmekte olup bu çalışmaların, sentezlenen tüm PESPOL'lerin ticari potansiyellerinin açığa çıkarılmasına katkı sağlayacağı değerlendirilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] Thomas, A., 2015, Improving polyurethane surface coatings Part 1: Polyurethane and polyisocyanate chemistry - a review, *Surface Coating International*, 98 (4), 170-178.

[2] Bayer, O., 1947, Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane), *Angewandte Chemie*, 59 (9), 257-272.

[3] Akindoyo, O., Beg, H., Ghazali, S., Islam, R., Jeyaratnam, N. ve Yuvaraj, R., 2016, Polyurethane Types, Synthesis and Applications - A Review, *RSC Advances*, 115 (6), 114453-114482.

[4] Njuguna, J., Sachse S. ve Silva, F., 2013, Energy Absorption and Low-Velocity Impact Performance of Nanocomposites: Cones and Sandwich Structures, *Structural Nanocomposites*, Berlin, Springer, 193.

[5] Yıldız, B., 2016, *New Functıonal Polyols For Polyurethanes*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

[6] Gama, N., Ferreira, A. Ve Barros-Timmons, A., 2018, Polyurethane Foams: Past, Present, and Future, *Materials*, 11 (10), 1841-1843.

[7] Ionescu, M., 2005, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Rapra Technology Limited, Shropshire.

[8] Psi Urethanes Inc., 2019, *Polyester vs Polyether Whats the Difference*, https://psiurethanes.com/urethane-resources/polyester-vs-polyether-whats-the-difference/, [Ziyaret Tarihi: Mayıs 2019].

[9] PolyGlobal, 2018, *A Guide to Shore Hardness*, https://www.polyglobal.co.uk/a-guide-to-shore-hardness/, [Ziyaret Tarihi: Ekim 2018].

[10] Sonnenschein, F., 2015, *Polyurethanes Science, Technology, Markets and Trends*, John Wiley & Sons Inc., New Jersey.

[11] Gabriel, P.L., Zavagliab, C., Jardinia, L., Diasc, T., ve Filhoa, M., 2014, Isocyanates as Precursors to Biomedical Polyurethanes, *Chemical Engineering Transactions*, 38, 253-258.

[12] Thomson, T., 2005, P*olyurethanes as Specialty Chemicals*, CRC Press, Boca Raton.

[13] Six, C. ve Richter, F., 2005, Isocyanates Organic, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim.

[14] Sultan W. ve Busnel, J., 2006, Kinetic study of polyurethanes formation by using differential scanning calorimetry, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 83, 355–359.

[15] Cakic, S., Lacnjevac, C., Nikolic, G., Stamenkovic, J. Ve Rajkovic, M., 2006, Spectroscopic Characteristics of Highly Selective Manganese Catalysis in Acqueous Polyurethane Systems, *Sensors*, 6 (11), 1708–1720.

[16] Gooch, J., 2011, *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, Springer Science+Business Media, New York.

[17] Dusek, K., Ilavský, M. Ve Matějka, L., 1984, Statistical treatment of allophanate crosslinking in the formation of polyurethane networks, *Polymer Bulletin*, 12 (1), 33-40.

[18] Szycher, M., 2013, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, Taylor & Francis Group, Florida.

[19] Yaylacı, A., 2008, *Piridin Aldoksimlerin Bazik Ortamda Alifatik Ve Aromatik İzosiyanatlarla Alkilasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.

[20] Aguirre-Vargas, F., 2018, Thermoset coatings, *Thermosets Structure, Properties, and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 369-400.

[21] Ashida, K., 2007, *Polyurethane and Related Foams*, Taylor & Francis Group, Florida.

[22] Dow Inc., 2019, *How are polyols manufactured?*, https://dowservice.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/17077/~/dow-polyurethanes ---polyol-manufacturing. [Ziyaret Tarihi: Mayıs 2019]

[23] Dutta, A., 2018, Polyurethane Foam Chemistry, *Recycling of Polyurethane Foams*, Elsevier, Norwich, 17-27.

[24] Kobayashi, S., 2010, Lipase-catalyzed polyester synthesis – A green polymer chemistry, *Proceedings of the Japan Academy*, 86 (4).

[25] ASTM E222-17, 2017, Standard Test Methods for Hydroxyl Groups Using Acetic Anhydride Acetylation, ASTM International, West Conshohocken.

[26] ASTM D4274-16, 2016, Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols, ASTM International, West Conshohocken.

[27] ASTM E1899-16, 2016, Standard Test Method for Hydroxyl Groups Using Reaction with p-Toluenesulfonyl Isocyanate (TSI) and Potentiometric Titration with Tetrabutylammonium Hydroxide, ASTM International, West Conshohocken.

[28] Turley P.A. ve Pietrantonio, A., 1984, Rapid Hydroxyl Number Determination by Near Infrared Reflectance Analysis, *Journal of Cellular Plastics,* 4 (20), 274–278.

[29] Saçak, M., 1998, *Polimer Kimyasına Giriş*, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Ankara, 29-31.

[30] Skrzypek, J., Sadlowski, Z., Lachowska M. ve Nowak, P., 1998, Kinetics of the esterification of phthalic anhydride with 2-ethylhexanol: Part IV: Non-catalytic process. Final kinetic comparison of the catalysts, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification,* 2 (37), 163-167.

[31] Brioude, M., Guimarães, H., Fiúza, R., Prado A., BoaventuraI S. ve José, M., 2007, Synthesis and characterization of aliphatic polyesters from glycerol, by-product of biodiesel production and adipic acid, *Materials Research,* 4 (10), 335-339.

[32] ASTM D4672-18, 2018, Standard Test Method for Polyurethane Raw Materials: Determination of Water Content of Polyols, ASTM International, West Conshohocken.

[33] ISO 14897, 2002, Plastics - Polyols for use in the production of polyurethane - Determination of water content, International Organization for Standardization, Geneva.

[34] ASTM D4273-18, 2018, Standard Test Method for Polyurethane Raw Materials: Determination of Primary Hydroxyl Content of Polyether Polyols, ASTM International, West Conshohocken.

[35] ASTM D4878-15, 2015, Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials: Determination of Viscosity of Polyols, ASTM International, West Conshohocken.

[36] ASTM D4890-18, 2018, Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials: Determination of Gardner and APHA Color of Polyols, ASTM International, West Conshohocken.

[37] ASTM D4662-15, 2015, Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials: Determination of Acid and Alkalinity Numbers of Polyols, ASTM International, West Conshohocken.

[38] Berg, J.M., Tymoczko, J.L., Stryer, L., 2002, *Biochemistry, 5th edition*, W.H. Freeman, New York, 44.

[39] Openstax, 2017, *Chemistry*, OpenStax CNX, Houston, 365.

[40] Lyons, W., 1970, *The Chemistry and Uses of Fire Retardants*, Wiley-Interscience, New York.

[41] Krevelen, D., ve Nijenhuis, K., 2009, *Properties of Polymers*, Elsevier Science, Amsterdam.

[42] Plazek D., ve Ngai, K., 2007, The Glass Temperature, *Physical Properties of Polymers*, Springer Science+Business Media, New York, 196-199.

[43] Matijega, J., 2003, Rigid polyurethane foams and method to form said foams using low molecular weight diols and triols. USA Patent: US 6,660,782 B1, 9 12.

[44] Hiltz, A.J., 2015, Analytical pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry(py-GC/MS) of poly(ether urethane)s, poly(ether urea)s andpoly(ether urethane-urea)s, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 248-258.

[45] Ahmad, S.,Siwayanan, P., Lye, T., Ali, R., Rafaei, A., Zainuddin, Z., Wiese D. Ve Choo, M., 1995, Materials from Natural Products, *Polymers and Other Advanced Materials Emerging Technologies and Business Opportunities*, Springer Science+Business Media, New York, 687-701.

[46] Turan, A., 2003, *Polietilen Terefitalat Atıklarının Geri Kazanılarak Rigid Poliüretan Uygulamasında Kullanılabilecek Poliol Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.

[47] Karaman, M., 2008, *Polietilen Tereftalat (PET) tan Poliester Poliol Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Gaziantep Üniversitesi, Gaziantep.

[48] Chajęcka, J., 2011, *Synthesis of Biodegradable and Biocompostable Polyesters*, Yüksek Lisans Tezi, Universidade Técnica de Lisboa, Lizbon.

[49] Yazıcı, T., 2016, *Molekül Ağırlığı Kontrol Edilebilir Poliester Poliol Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi, Yalova.

[50] Matos, S., 2010, *Study of the Production of Polyesters for Polyurethanes at Pilot Plant Scale*, Yüksek Lisans Tezi, Instituto Politécnico de Lisboa, Lizbon.

[51] Shieh, D., 2015 High Functional Polyester Polyols. USA Patent: US 2015/0051304 A1.

[52] Vogt H., ve Patton, J., 1977, Process for the Preparation of Polyester Polyols. USA Patent: US4018815A.

[53] Septevani, A., Evans, D., Chaleat, C., Martina D., ve Annamalai, P., 2015, A systematic study substituting polyether polyol with palm kernel oil based polyester polyol in rigid polyurethane foam, *Industrial Crops and Products*, 66, 16-26.

[54] Duldner, M., Bartha, E., Iancu, S., Capitanu, S., Nica S. ve Garea, S., 2016, Polyester-ether Polyols for Rigid Polyurethane Foams, Prepared from PET Wastes by a Clean Method, *Materiale Plastice*, 53 (3), 347-353.

[55] Badri, K., Ahmad S. ve Zakaria S., 2001, Production of a high-functionality RBD palm kernel oil-based polyester polyol, *Journal of Applied Polymer Science*, 81 (2), 384-389.

[56] Eaves D., 2004, *Handbook of Polymer Foams*, Rapra Technology Limited, Shropshire.

[57] Carraher, C., 2018, *Polymer Chemistry*, CRC Press, Florida.

[58] Ionescu, M., 2019, *Polyols for Polyurethanes*, De Gruyter, Berlin.

[59] Mohammed, M., Aljarrah M. ve Abdul Lateef, A., 2008, Effect of NCO/OH on the Mechanical Properties of Polyurethane Elastomers, *Al-Nahrain Journal for Engineering Sciences*, 11 (3), 485-493.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Eren Yenen
Doğum Yeri	Moskova
Doğum Tarihi	01.12.1994
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	0531 491 41 49
E-Posta Adresi	eren.ynn@gmail.com
Web Adresi	eren.ynn@gmail.com



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2017

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Anabilim Dalı Adı
Programı	Kimyasal Teknolojiler

Makale ve Bildiriler