



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**ALEV GECİKTİRİCİ ÖZELLİKLERE
SAHİP BİYOBAZLI TERMOPLASTİK
POLİÜRETANLARIN PETROL ESASLI
TERMOPLASTİK POLİÜRETANLARLA
KARŞILAŞTIRILMASI**

MELTEM BAŞBAY

(526621001)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilimi ve Teknolojisi

Anabilim Dalı

Polimer Bilimi ve Teknolojisi

Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN

İSTANBUL, 2024

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Bilimi ve Teknolojisi Yüksek Lisans Öğrencisi Meltem BAŞBAY'ın “Alev Geciktirici Özelliklere Sahip Biyobazlı Termoplastik Poliüretanların Petrol Esaslı Termoplastik Poliüretanlarla Karşılaştırılması” başlıklı tez çalışması, tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN (Danışman)

Marmara Üniversitesi(İMZA).....

Doç.Dr. Adı SOYADI (Üye)

Marmara Üniversitesi(İMZA).....

Dr. Öğr. Üyesi Adı SOYADI (Üye)

Marmara Üniversitesi(İMZA).....

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ../../2024 tarih ve sayılı kararı ile Meltem BAŞBAY'ın Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Bülent EKİCİ

ÖNSÖZ/TEŞEKKÜR

Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN'a, yüksek lisans sürecimde gösterdiği tüm çaba ve katkılar için teşekkür etmek istiyorum.

Bu çalışmam için kimyasalları, laboratuvar olanaklarını ve rehberliğini sağlayan Ravago Petrokimya Üretim AŞ ve orada TPU Ar-Ge Müdürü olarak çalışan Ümit MAKAL'a teşekkür ederim.

Son olarak, hayatımın her alanında beni desteklemeyi hiçbir zaman bırakmayan anneme ve babama en büyük şükranlarımı sunarım.

MAYIS, 2024

Meltem BAŞBAY

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ/TEŞEKKÜR	i
ÖZET	v
SEMBOLLER	vi
KISALTMALAR.....	vii
TABLO LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Termoplastik Poliüretanlara Genel Bakış	1
1.2 Termoplastik Poliüretanların Sentezi.....	2
1.2.1 Polioller.....	2
1.2.2 Izosiyanatlar	2
1.2.3 Zincir Uzatıcılar	4
1.3 Reaktif Ekstrüzyon	5
1.4 Termoplastik Poliüretanların Uygulama Alanları	5
1.5 Alev Geciktiricilik ve Alev Geciktirici Termoplastik Poliüretanlar.....	7
1.6 Biyobazlı Termoplastik Poliüretanlar	8
2. MATERYAL VE METOD.....	9
2.1 Deneylerde kullanılan kimyasallar	9
2.2 Ölçüm Cihazları ve Yöntemler.....	11
2.2.1 Mekanik Testler.....	11
2.2.2 Eriyik Akış Hızı Analizi	12
2.2.3 Yoğunluk Ölçümü	12
2.2.4 Aşınma Direnci Testi.....	13
2.2.5 Termal Analizler.....	13
2.2.5.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	13
2.2.5.2 Termogravimetrik Analiz (TGA)	13
2.2.6 FTIR.....	14
2.2.7 Yaşlandırma Testleri.....	14
2.2.8 Yanma Testleri	14
2.2.9 Sınırlayıcı Oksijen İndeksi.....	14
2.2.10 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	15
2.2.11 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	15
2.2.12 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	15
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	16

4. BULGULAR & TARTIŞMA	17
4.1 Örneklerin FTIR Analizi	17
4.2 Örneklerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizi.....	21
4.3 Örneklerin Termogravimetrik Analizleri (TGA).....	21
4.4 Yaşlandırma Öncesi Mekanik Test Sonuçları	25
4.5 Örneklerin Alev Alabilirlik Testi ve Sınırlayıcı Oksijen Testi sonuçları	27
4.6 TPU Örneklerinin Yaşlandırma Test Sonuçları	28
4.6.1 TPU'nun Su Yaşlandırma Testleri Sonuçları	28
4.6.2 TPU Örneklerinin Termal Yaşlandırma Testi Sonuçları	29
4.6.3 TPU Örneklerinin Yağda Yaşlandırma Testi Sonuçları	30
4.6.4 Tüm TPU Örnekleri İçin Yaşlanma Testi Sonuçlarının Karşılaştırılması	31
4.7 TPU Numunelerinin Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	34
4.8 SEM Sonuçları.....	35
5. SONUÇ.....	36
REFERANSLAR.....	39
EK	43
EK A.....	43
A.1 Biyo-bazlı Ürünlerin Ürün Veri Sayfaları (TDS).....	43
A.1.1 Velvetol H1000'in Ürün Veri Sayfası (TDS)	43
A.1.2 Susterra Propanediol'un Ürün Veri Sayfası (TDS).....	45
EK B.....	47
B.1 GPC Test Sonuçları	47
B.1.1 TPU1'in GPC Sonucu	47
B.1.2 TPU2'nin GPC Sonucu	48
B.1.3 TPU3'ün GPC Sonucu	49
EK C.....	50
C.1 DSC Test Sonuçları	50
C.1.1 TPU1'in DSC Sonucu	50
C.1.2 TPU2'nin DSC Sonucu	51
C.1.3 TPU3'ün DSC Sonucu	52
EK D	53
D.1 TGA Sonuçları	53
D.1.1 TPU1'in TGA Sonucu	53
D.1.2 TPU2'nin TGA Sonucu	54
D.1.3 TPU3'ün TGA Sonucu	55
EK E.....	56

E.1 Numunelerin AFM Sonuçları.....	56
E.1.1 TPU1'in AFM Sonucu	56
E.1.2 TPU2'nin AFM Sonucu	57
E.1.3 TPU3'ün AFM Sonucu	58



ÖZET

ALEV GECİKTİRİCİ ÖZELLİKLERE SAHİP BİYOBAZLI TERMOPLASTİK POLİÜRETANLARIN PETROL ESASLI TERMOPLASTİK POLİÜRETANLARLA KARŞILAŞTIRILMASI

Termoplastik poliüretanlar, termoplastik elastomerler çatısı altında segmentli kopolimerler sınıfında yer alır. Sert ve yumuşak segmentlerden oluşur. İyi bilinen özellikleri, yüksek mekanik özellikler, mükemmel aşınma direnci, solventlere ve kimyasallara karşı dirençtir. Sert ve yumuşak segmentler, termoplastik poliüretanlara kolay işlenebilirlik, geri dönüştürülebilirlik, ve elastomerik davranış sağlar. Termoplastik poliüretanlar, polikondenzasyon polimerizasyonu ile üretilen lineer polimerlerdir ve genellikle reaktif ekstrüzyon yöntemi ile üretilirler. Termoplastik poliüretanlar, diizosiyanatların yüksek moleküler ağırlıklı polioller ve zincir uzatıcı olarak kullanılan düşük moleküler ağırlıklı dioller ile reaksiyonu sonucunda elde edilir. Termoplastik poliüretan üreticileri, nihai uygulamada istenen özellikleri elde etmek için bu tip polimerlere belirli özellikler verebilir; alev geciktiricilik, UV direnci, hidroliz direnci gibi. Alev geciktirici termoplastik poliüretanlar, termoplastik poliüretan üreticilerinin ana odak alanlarından biridir. Alev geciktirici özellik, termoplastik poliüretan matrisine tek adımda reaktif ekstrüzyon işlemi sırasında veya katkı maddeleri ile iki aşamalı kompaund yöntemiyle verilebilir. Bu çalışmada alev geciktirici özellikli, petrol bazlı termoplastik poliüretan ile alev geciktirici özellikli biyo-bazlı termoplastik poliüretanlar karşılaştırılacaktır. Reaksiyonlar bir reaktif ekstrüderde gerçekleşecek ve polimerizasyon sırasında alev geciktirici eklenecektir. Biyo-bazlı termoplastik poliüretanlar iki farklı şekilde elde edilecektir. Birincisi, petrol bazlı polioller tipini biyobazlı polioller tipi ile değiştirmek olacaktır. İkincisi ise hem polioller hem de zincir uzatıcı olan düşük moleküler ağırlığına sahip dioller biyo-bazlı bir polioller ve biyo-bazlı düşük moleküler ağırlıklı bir dioller ile değiştirilmek olacaktır. Son olarak, alev geciktirici özelliklere sahip petrol bazlı ve biyo-bazlı termoplastik poliüretanlar, mekanik özellikler, termal davranış, yanıcılık, sınırlayıcı oksijen indeksi değerleri, suda yaşlandırma, termal yaşlandırma, yağda yaşlandırma sonrası mekanik özellikler vb. açılardan karşılaştırılacaktır.

SEMBOLLER

C: Karbon

cm⁻¹: 1/santimetre

cm³: santimetre küp

Da: Dalton

g: gram

H: Hidrojen

Mpa: Megapaskal

N: Azot

N/mm: Newton/mm

O: Oksijen

T_c: Kristalleşme Sıcaklığı

T_g: Camsı Geçiş Sıcaklığı

T_m: Erime Sıcaklığı

%: Yüzde

wt. %: Ağırlık Yüzdesi

°C: Celcius Derecesi

KISALTMALAR

AFM: Atomik Kuvvet Mikroskobu

DSC: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

FTIR: Fourier Dönüşümü Kızılötesi

GPC: Jel Geçirgenlik Kromatografisi

HS: Sert Segment

LOI: Sınırlayıcı Oksijen İndeksi

REX: Reaktif Ekstrüzyon

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

SS: Yumuşak Segment

TDS: Teknik Veri Sayfası

TGA: Termogravimetrik Analiz

TPU: Termoplastik Poliüretan

TPU1: Petrol kökenli poliol ve petrol kökenli zincir uzatıcı ile sentezlenmiş termoplastik poliüretan

TPU2: Biyokökenli poliol ve petrol kökenli zincir uzatıcı ile sentezlenmiş termoplastik poliüretan

TPU3: Biyokökenli poliol ve biyokökenli zincir uzatıcı ile sentezlenmiş termoplastik poliüretan

UV: Ultraviyole

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. 1: Diizosiyanat Türleri.....	3
Tablo 3. 1: Çalışmadaki Termoplastik Poliüretan Formülasyonları.....	16
Tablo 4. 1: Numunelerin DSC Test Sonuçları	21
Tablo 4. 2: Numunelerin TGA Sonuçları	23
Tablo 4. 3: Yaşlandırma Öncesi Mekanik Testler.....	26
Tablo 4. 4: Örneklerin Alev Alabilirlik Testi ve Sınırlayıcı Oksijen Testi Sonuçları	27
Tablo 4. 5: 80°C suda yaşlandırmanın 7 ve 42 gün sonrasındaki test sonuçları	28
Tablo 4. 6: 136°C'lik termal yaşlanmanın 7 gün sonrasındaki test sonuçları	29
Tablo 4. 7: 100°C'de 7 gün boyunca yağ yaşlandırmasının ardından yapılan test sonuçları.....	30
Tablo 4. 8: Petrol Bazlı Poliöl ve Petrol Bazlı Zincir Uzatıcı Alev Geciktirici TPU'nun (TPU1) farklı yaşlanma koşullarından sonra özelliklerdeki % değişimleri:	31
Tablo 4. 9: Biyo Esaslı Eter Poliöl ve Petrol Bazlı Zincir Uzatıcı Alev Geciktirici TPU'nun (TPU2) farklı yaşlanma koşullarından sonra özelliklerdeki % değişimleri:.....	32
Tablo 4. 10: Biyo Esaslı Poliöl ve Biyo Esaslı Zincir Uzatıcı Alev Geciktirici TPU'nun (TPU3) farklı yaşlanma koşullarından sonra özelliklerdeki % değişimleri:	32
Tablo 4. 11: TPU Numunelerinin AFM Sonuçları	34

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. 1 TPU'ların segmentleri ve yapısı. HS: Sert segment; SS: Yumuşak segment [1].....	1
Şekil 1. 2 Hidroksil ve izosiyanat grupları arasındaki reaksiyon [4]	2
Şekil 1. 3 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) [4]	3
Şekil 1. 4 2,4-toluene diisocyanate (TDI) [4].....	3
Şekil 1. 5 2,6-toluene diisocyanate (TDI) [4].....	3
Şekil 1. 6 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (HDMI) [4]	3
Şekil 1. 7 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI) [4]	3
Şekil 1. 8 Isophorone diisocyanate (IPDI) [4]	4
Şekil 1. 9 Ethylene glycol [4].....	4
Şekil 1. 10 1,4-butanediol [4]	4
Şekil 1. 11 1,6-hexanediol [4]	4
Şekil 1. 12 Poliüretan reaksiyonu [5]	4
Şekil 1. 13 REX işlemi temsili [6]	5
Şekil 1. 14 TPU ile yapılmış ayakkabı tabanları [7]	6
Şekil 1. 15 TPU ile yapılmış tıbbi ürünler [7].....	6
Şekil 1. 16 TPU ile yapılmış tekerlekler [7]	6
Şekil 1. 17 TPU ile yapılmış makara lastikleri [7].....	6
Şekil 1. 18 TPU ile yapılmış EV şarj kablosu [7]	7
Şekil 1. 19 TPU ile yapılmış hortum [7]	7
Şekil 2. 1 4,4'-difeniilmetan diizosiyanat (MD) [12].....	9
Şekil 2. 2 Politetrametilen eter glikol [13].....	9
Şekil 2. 3 1,4 Bütandiol [14]	9
Şekil 2. 4 Cresyldiphenylphosphate [15]	10
Şekil 2. 5 Velvetol H1000 Polipropandiol [15]	10
Şekil 2. 6 1,3 Propandiol [16]	10
Şekil 2. 7 Pentaerythritol tetrakis (3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate) [17].....	10
Şekil 2. 8 Tin (II) 2-ethylhexanoate [18]	11
Şekil 2. 9 Zwick Roell Z010 test makinesi [19].....	11
Şekil 2. 10 Zwick Roell sertlik test cihazı [20]	12
Şekil 2. 11 Instron Ceast MF20 MFR Test Cihazı [21].....	12
Şekil 2. 12 Yoğunluğu ölçmek için kullanılan terazi [22]	12
Şekil 2. 13 Aşınma direnci test cihazı [23].....	13
Şekil 2. 14 Diferensiyal taramalı kalorimetre [24].....	13
Şekil 2. 15 Termogravimetrik analiz test cihazı [25].....	13
Şekil 2. 16 Perkin Elmer FTIR cihazı [26]	14
Şekil 2. 17 UL94 yanma kabini [27]	14
Şekil 2. 18 Sınırlayıcı oksijen indeksi test kabini [28]	14
Şekil 2. 19 AFM [30].....	15
Şekil 2. 20 SEM [29].....	15
Şekil 2. 21 GPC [31]	15
Şekil 4. 1 TPU1 FTIR spektrumu.....	18
Şekil 4. 2 TPU2 FTIR spektrumu.....	19
Şekil 4. 3 TPU3 FTIR spektrumu.....	20
Şekil 4. 4 TPU1, TPU2 ve TPU3'ün 7 gün/80°C su yaşlanmasından sonra özelliklerdeki % değişimleri	33
Şekil 4. 5 42 gün/80°C su yaşlandırmasından sonra TPU1, TPU2 ve TPU3'ün özelliklerindeki % değişim	33
Şekil 4. 6 7 gün/136°C termal yaşlandırmasından sonra TPU1, TPU2 ve TPU3'ün özelliklerindeki % değişim	33
Şekil 4. 7 7 gün/100°C yağ yaşlandırmasından sonra TPU1, TPU2 ve TPU3'ün özelliklerindeki % değişim	34
Şekil 4. 8 TPU'ların çeşitli büyütme oranlarında SEM mikroskopik görüntüleri	35

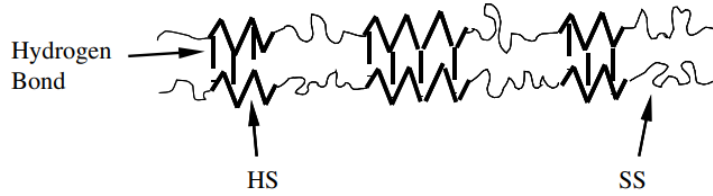
Ek B. Şekil 1. TPU1'in GPC sonucu	47
Ek B. Şekil 2. TPU2'nin GPC Sonucu	48
Ek B. Şekil 3. TPU3'ün GPC Sonucu	49
Ek C. Şekil 1. TPU1'in DSC sonucu.....	50
Ek C. Şekil 2. TPU2'nin DSC sonucu.....	51
Ek C. Şekil 3. TPU3'ün DSC sonucu.....	52
Ek D. Şekil 1. TPU1'in TGA sonucu	53
Ek D. Şekil 2. TPU2'nin TGA sonucu	54
Ek D. Şekil 3. TPU3'ün TGA sonucu	55
Ek E. Şekil 1. TPU1'in AFM yüzey sonuçları detayları.....	56
Ek E. Şekil 2. TPU1'in 2D AFM sonucu.....	56
Ek E. Şekil 3. TPU1'in 3D AFM sonucu.....	56
Ek E. Şekil 4. TPU2'nin AFM yüzey sonuçları detayları.....	57
Ek E. Şekil 5. TPU2'nin 2D AFM sonucu.....	57
Ek E. Şekil 6. TPU2'nin 3D AFM sonucu.....	57
Ek E. Şekil 7. TPU3'ün AFM yüzey sonuçları detayları.....	58
Ek E. Şekil 8. TPU3'ün 2D AFM sonucu	58
Ek E. Şekil 9. TPU3'ün 3D AFM sonucu	58

1. GİRİŞ

1.1 Termoplastik Poliüretanlara Genel Bakış

Termoplastik poliüretanların ilk kuruluşu 1950'lerde Almanya'da Bayer-Fabenfabriken ve ABD'de BFGoodrich tarafından gerçekleştirilmiştir. TPU'lar, termoplastikler gibi kolay işlenme özelliğine sahip olmaları ve kauçuğun mekanik performans özelliklerini taşımaları nedeniyle plastikler ile kauçuk arasında bir polimer türü olarak kategorize edilebilirler.

Pazarda, termoplastik poliüretanlar, mekanik özellikleri, esnekliği ve mükemmel aşınma direnci gibi faydalı özellikleri nedeniyle önemli bir çekiciliğe sahiptirler. Mekanik özelliklerinin yanı sıra, TPU'lar yüksek aşınma ve hidroliz direncine, asitlere ve alkali ortama karşı mükemmel bir dirence sahiptirler. TPU'lar uygun şekilde tasarlandığında, sertlik aralığı Shore A60'tan Shore D70'e kadar elde edilebilir. Tipik olarak, TPU'nun rastgele sert ve yumuşak segmentleri bulunur, bu da bu polimeri lineer blok bir polimer yapar. Termoplastik poliüretanlar genellikle diizosiyanatlar, polioller ve zincir uzatıcıların reaksiyonu ile elde edilir. Diizosiyanatlar ve zincir uzatıcılar, termoplastik poliüretanların sert segmentini oluştururken, polioller yumuşak segmenti oluşturur ve bu süreci gösteren bir şema Şekil 1.1'de verilmiştir.

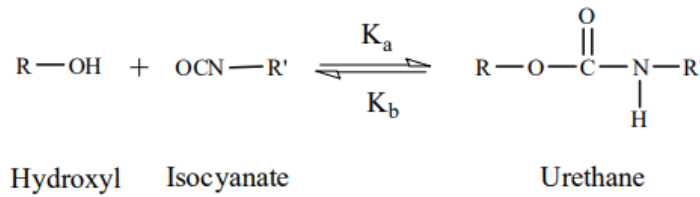


Şekil 1. 1 TPU'ların segmentleri ve yapısı. HS: Sert segment; SS: Yumuşak segment [1]

TPU'ların mekanik özellikleri, çekme dayanımı, modül veya deformasyon gibi özellikler, polimer matrisinin sert segmenti tarafından belirlenir çünkü oda sıcaklığı koşullarında camsı geçiş sıcaklığının üzerindedirler. Sert segmentler, aralarında moleküller arası hidrojen bağları ile birbirlerine bağlanır ve TPU'ların sert segmentleri, fiziksel çapraz bağlar olarak davranır ve yumuşak segmentlerden daha serttirler. Diğer yandan, TPU'ların yumuşak segmentlerinin camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığından daha düşük olduğu için, bu segment termoplastik poliüretana kauçuğu andıran bir performans kazandırır.

1.2 Termoplastik Poliüretanların Sentezi

Termoplastik poliüretanlar genellikle diizosiyanatlardan gelen [NCO] grupları ile poliollerden ve zincir uzatıcılarından gelen hidroksil grupları ([OH]) ile uygun bir stokiyometrik oranla elde edilir. İstenen stokiyometrik oran genellikle 0.96 ile 1.1 arasındadır. Eğer [NCO]/[OH] oranı 1.1'in üzerinde ise, tercih edilmeyen reaksiyonlara neden olacak çapraz bağlı bir yapı oluşur; örneğin yüksek viskozite ve işleme zorluğu gibi durumlar ortaya çıkabilir [1]. Şekil 1.2'de, izosiyanatlar ile hidroksil arasındaki bir reaksiyon gösterilmektedir.



Şekil 1. 2 Hidroksil ve izosiyanat grupları arasındaki reaksiyon [4]

1.2.1 Polioller

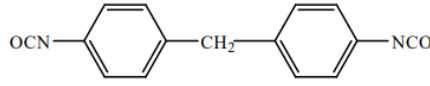
Genellikle, TPU reaksiyonunda kullanılan polioller türleri polietilen oksit (polieter), polyester veya poliolefin esaslı poliollerdir. Polieter poliollerde eter bağları bulunur ve en az iki hidroksil grubu vardır. Polieter polioller, polietilen glikol, polipropilen glikol, politetrahidrofuran glikol gibi maddelerden halka açılım polimerizasyonu ile elde edilebilir. Polyester polioller genellikle büyük polar ester gruplarına (-COO-) sahip diollerin ve dikarboksilik asitlerin polikondensasyon reaksiyonu ile elde edilir. Adipik asit en yaygın dikarboksilik asit olup, etilen glikol, propilen glikol ve butanedioller bu sentez için en yaygın kullanılan diollerdir.

1.2.2 İzosiyanatlar

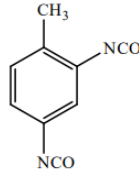
İzosiyanat (-NCO) grubu, hidroksil gruplarıyla reaksiyona girer ve bu, TPU'ların temel reaksiyonudur. İki fonksiyonlu diizosiyanatlar, TPU'ların reaksiyonunda en yaygın kullanılan izosiyanatlardır ve aromatik ve alifatik diizosiyanatlar olmak üzere gruplara ayrılabilirler. Tablo 1.1'de farklı tipte diizosiyanatlar gösterilmiştir ve Şekil 1.3-1.8'de, bunlardan bazılarının kimyasal yapıları verilmiştir. Genellikle, aromatik diizosiyanatların reaktivitesi, alifatik diizosiyanatların reaktivitesinden daha yüksektir. Buna rağmen, alifatik diizosiyanatlar ile yapılan TPU'ların daha iyi hidroliz ve sararma direncine sahip olduğu bilinmektedir.

Tablo 1. 1: Diizosiyanat Türleri

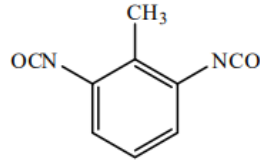
Aromatik diizosiyanatlar	
4,4' -diphenylmethane diisocyanate	MDI
2,4- and 2,6-toluene diisocyanate	TDI
Aliphatic diizosiyanatlar	
dicyclohexylmethane-4,4' -diisocyanate	HDMI
1,6-hexamethylene diisocyanate	HDI
m-xylylene diisocyanate	XDI
isophorone diisocyanate	IPDI



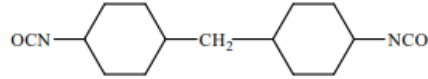
Şekil 1. 3 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) [4]



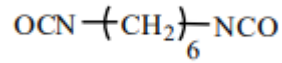
Şekil 1. 4 2,4-toluene diisocyanate (TDI) [4]



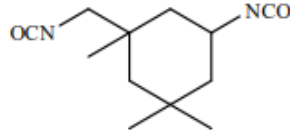
Şekil 1. 5 2,6-toluene diisocyanate (TDI) [4]



Şekil 1. 6 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (HDMI) [4]



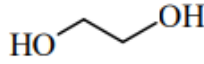
Şekil 1. 7 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI) [4]



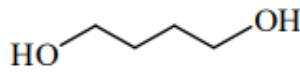
Şekil 1. 8 Isophorone diisocyanate (IPDI) [4]

1.2.3 Zincir Uzaticılar

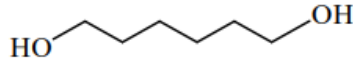
Zincir uzaticılar genellikle düşük molekül ağırlıklı poliollerdir. Düşük molekül ağırlıklı reaktanlar oldukları için, reaktiviteleri daha yüksektir ve kolayca izosiyanat grupları ile reaksiyona girebilirler. En çok kullanılan zincir uzaticılar aşağıdaki gibidir: etilen glikol, 1,4-bütandiol ve 1,6-heksandiol. Bu zincir uzaticılar, Şekil 1.9-1.11'de kimyasal yapıları ile gösterilmiştir.



Şekil 1. 9 Ethylene glycol [4]

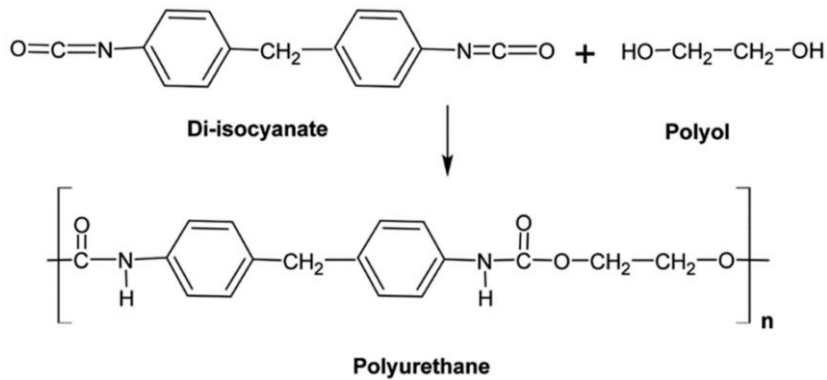


Şekil 1. 10 1,4-butanediol [4]



Şekil 1. 11 1,6-hexanediol [4]

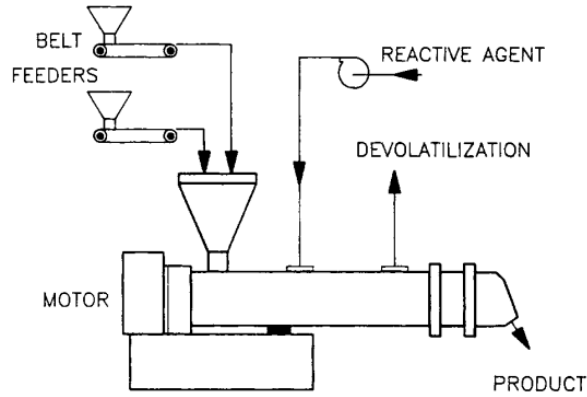
Tek adımlı yöntem, endüstride termoplastik poliüretan sentezi için en çok kullanılan prensiptir. Reaksiyon ekzotermiktir ve moleküler ağırlığın sabit kalması için süreç boyunca stokiyometrik oranın sabit tutulması gerekir. Tüm reaktanlar, TPU'ların tek adımlı bir işlemi içinde bir araya getirilir. Basit bir poliüretan reaksiyon şeması Şekil 1.12'de verilmiştir.



Şekil 1. 12 Poliüretan reaksiyonu [5]

1.3 Reaktif Ekstrüzyon

Geleneksel olarak, ekstruderler polimerleri eritme, homojenleştirme ve belirli kalıplarla pompalama işlevine sahiptir. Son zamanlarda, polimer uygulamalarına olan talep artmış ve yüksek performanslı polimerlere giderek daha fazla ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum, polimer endüstrisini tek ve çift vidalı ekstruderler icat etmeye yönlendirmiştir. Reaksiyon ekstrüzyon işlemi (REX) sayesinde polimerizasyon ve başkalaşım aynı anda gerçekleşebilir. Klasik bir reaksiyon ekstrüzyon işleminde, monomerler ekstrüzyona tanıtılır. Monomerler ya sıvı ya da gaz formunda olabilir. Toplu reaktör reaksiyonlarında viskozite artışına rağmen, REX işlemi ısı ve kütle transferi açısından daha yönetilebilir. REX işlemlerinde kalış süresi de kontrol edilebilir, bu da polimerin bozulmasına neden olan yüksek sıcaklıklara uzun süre maruz kalınmasını önler. Termoplastik poliüretanlar genellikle reaktif ekstrüzyon işlemi ile üretilir ve bu çalışmada, tüm sentezler bir REX işleminde gerçekleşmiştir. Şekil 1.13'te, bir REX işleminin temsili verilmiştir.



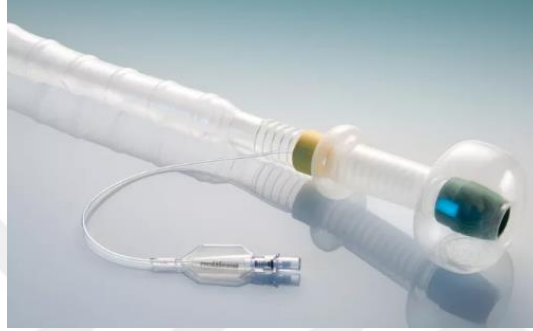
Şekil 1. 13 REX işlemi temsili [6]

1.4 Termoplastik Poliüretanların Uygulama Alanları

TPU'lar, tel ve kablo, ayakkabı endüstrisi, tıbbi uygulamalar, kemerler ve profiller, filmler ve ekstrüzyon kaplama, dokuma olmayan kumaşlar ve enjeksiyon kalıplama uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bazı uygulamalar Şekil 1.14-1.19'da gösterilmiştir.



Şekil 1. 14 TPU ile yapılmış ayakkabı tabanları [7]



Şekil 1. 15 TPU ile yapılmış tıbbi ürünler [7]



Şekil 1. 16 TPU ile yapılmış tekerlekler [7]



Şekil 1. 17 TPU ile yapılmış makara lastikleri [7]



Şekil 1. 18 TPU ile yapılmış EV şarj kablosu [7]



Şekil 1. 19 TPU ile yapılmış hortum [7]

1.5 Alev Geciktiricilik ve Alev Geciktirici Termoplastik Poliüretanlar

Alev geciktiriciler, yüksek risk taşıyan yerlerdeki yangın tehlikesini önlemek için plastik endüstrisinde yaygın olarak kullanılır. Örneğin, toplu taşıma araçları, binalar veya yapılar, uçaklar ve elektrik ekipmanları gibi alanlar veya cihazlar kolayca yanmamalı, tutuşmamalı veya yanıcı olmamalıdır. Tüm organik malzemeler, O₂ varlığında ısı etkisiyle yanar. TPU'lar da yanıcıdır ve insanların güvenliği ve eşyaların güvenliği açısından tehdit oluşturabilirler. Termoplastik poliüretanlar, yanıcı maddeler olarak kategorize edilirler. Son yıllarda, TPU'ların alev geciktiriciliği, yanma sırasında oluşan toksik gazlar, duman ve ciddi damlacıkların risklerini azaltmak için incelenmiştir. Kimyasal bağların termal ayrışması termal bozunma oluşturur. TPU ısıtıldığında, sert segmentlerdeki hidrojen bağları ile fiziksel çapraz bağlar ayrılmaya başlar. Sıcaklık daha da yükselirse, TPU'ların karbamattan oluşan bağları çözünmeye başlar ve alkoller, aminler, karbon dioksit ve izosiyanatlardan oluşan kısa zincirli küçük moleküller oluşmaya başlar. Sıcaklık artışı devam ettiğinde, yumuşak segmentte ayrışma başlar ve ortamda yanıcı bir karışım oluşur. Termoplastik poliüretanların yanma sonrası kömürleşme performansı çok zayıftır ve bu zayıf kömürleşme performansı izolasyonda etkili değildir. Termoplastik poliüretanları alev geciktirici yapmak için birçok yaklaşım bulunmaktadır. Halojenli veya nitrojen, fosfor esaslı alev geciktiriciler, serbest radikalleri

yakalayarak alev geciktiricilik sağlar ve TPU'nun kömürleşme performansına katkıda bulunur. TPU'lar, bazı segmentlerinin alev geciktirici olmasını sağlayarak doğal olarak alev geciktirici polimerler olabilirler. Örneğin, El Khatib vd., izosiyanat olarak 4.4'-difenilmetan diizosiyanat, poliol olarak hidroksielechelic polibütadien ve zincir uzatıcı olarak fosfonat diol içeren doğal olarak alev geciktirici TPU formüle etmiştir [3].

1.6 Biyobazlı Termoplastik Poliüretanlar

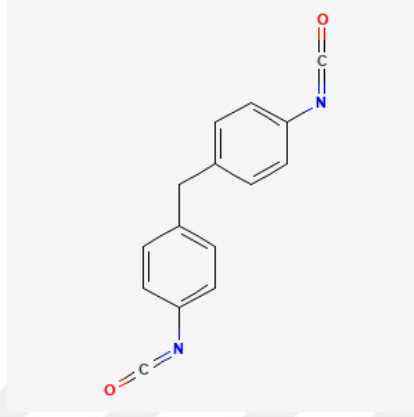
Daha önce belirtildiği gibi, TPU'lar üretilirken, poliol, izosiyanatlar ve zincir uzatıcılar olmak üzere üç ana reaktan kullanılır. TPU'lar genellikle endüstride yenilenebilir olmayan kaynaklardan sentezlenir. Günümüzdeki yeni bir ilgi ise petrol bazlı bileşenlerin yenilenebilir maddelerle değiştirilmesidir. Bu ilginin arkasında iki ana neden bulunmaktadır. İlk olarak, fosil kaynakların kısıtlılığı, ikincisi ise fosil kaynakların artan maliyetidir. İkinci olarak, biyobazlı maddelerin çevre üzerinde pozitif etkisi ve plastik ürünlerin yaşam döngüsü değerlendirmesi (LCA) üzerinde olumlu etkisi vardır. Biyobazlı termoplastik poliüretanlar, Lubrizol tarafından % 30 ile % 70 biyobazlı içeriğe sahip olarak ayakkabı, 3D baskı, otomotiv ve tüketici elektroniği gibi farklı uygulamalarda kullanılmıştır. Akademik düzeyde ve ticari ürünlerde bazı çalışmalar olmasına rağmen, biyobazlı termoplastik poliüretanların dolgu maddeleri ve hammaddeleri için detaylı çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

2. MATERİYAL VE METOD

2.1 Deneylerde kullanılan kimyasallar

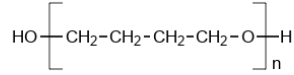
Bu çalışmada aşağıdaki kimyasallar kullanılmıştır.

- **4,4'-difenilmetan diizosiyanat (MDI)** Wanhua Chemicals'ten izosiyanat olarak kullanılmıştır.



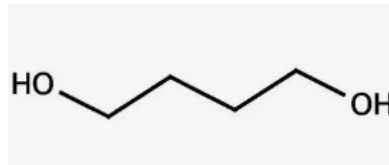
Şekil 2. 1 4,4'-difenilmetan diizosiyanat (MD) [12]

- **Politetrametilen eter glikol (PTMEG 1000)** BASF'ten polioller olarak kullanılmıştır.



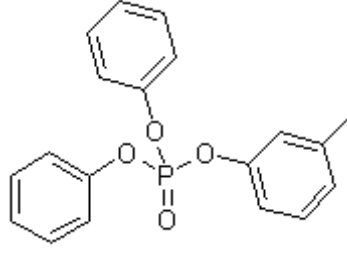
Şekil 2. 2 Politetrametilen eter glikol [13]

- **1,4 Bütandiol** BASF'ten zincir uzatıcı olarak kullanılmıştır.



Şekil 2. 3 1,4 Bütandiol [14]

- **Cresyldiphenylphosphate** Lanxess Chemicals'ten alev geciktirici olarak kullanılmıştır.



Şekil 2. 4 Cresyldiphenylphosphate [15]

- **Velvetol H1000 Polipropandiol** Allessa GmbH'den biyobazlı, biyobozunur polietilen eter poliolü olarak kullanılmıştır. Bu ürünün teknik veri tablosu Ek A'da verilmiştir.



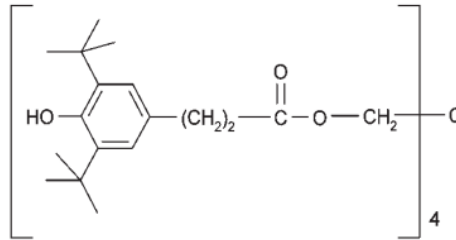
Şekil 2. 5 Velvetol H1000 Polipropandiol [15]

- **Susterra 1,3 Propandiol** Dupont Tate & Lyle Bio Products'ten bitki bazlı bir zincir uzatıcı olarak kullanılmıştır. Bu ürünün teknik veri tablosu Ek A'da verilmiştir.



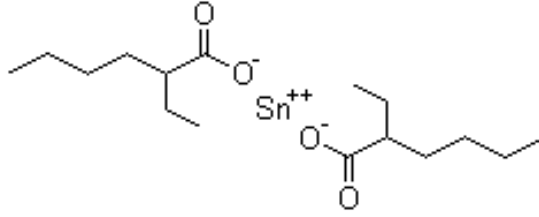
Şekil 2. 6 1,3 Propandiol [16]

- **Pentaerythritol tetrakis (3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate)** BASF'den Irganox 1010 ticari markası altında kullanılan fenolik birincil antioksidan, işlem yardımcısı olarak kullanılmıştır.



Şekil 2. 7 Pentaerythritol tetrakis (3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate) [17]

- **Tin (II) 2-ethylhexanoate** Yoke Chemicals tarafından T-9 ticari markası altında kullanılan bir katalizör olarak kullanılmıştır.



Şekil 2. 8 Tin (II) 2-ethylhexanoate [18]

- **N, N-Dimethylformamide (DMF)** Merck'ten, Jel Geçirgenlik Kromatografisi testinde çözücü olarak kullanılmak üzere alınmıştır.
- **IRM 902 kauçuk testi yağı** olarak Lab Line Enterprises'ten yağ yaşlandırma testlerinde kullanılmak üzere alınmıştır.

2.2 Ölçüm Cihazları ve Yöntemler

2.2.1 Mekanik Testler

Mekanik testler ve sertlik testleri Zwick Roell'in test makineleri ile yapıldı. Numunelerin %100 Modülü, %300 Modülü, kırılma noktasındaki çekme dayanımı, kırılma uzaması ve kopma dayanımı değerleri ölçüldü.



Şekil 2. 9 Zwick Roell Z010 test makinesi [19]



Şekil 2. 10 Zwick Roell sertlik test cihazı [20]

2.2.2 Eriyik Akış Hızı Analizi

Numunelerin eriyik akış hızı, Instron test makineleri ile analiz edilmiştir.



Şekil 2. 11 Instron Ceast MF20 MFR Test Cihazı [21]

2.2.3 Yoğunluk Ölçümü

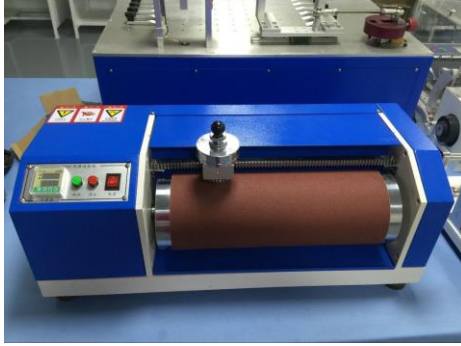
Numunelerin yoğunluğunu ölçmek için bir terazi kullanılmıştır.



Şekil 2. 12 Yoğunluğu ölçmek için kullanılan terazi [22]

2.2.4 Aşınma Direnci Testi

Numunelerin aşınma direnci, ISO 4649 standartlarına göre, Şekil 13'te gösterilen bir cihaz kullanılarak ölçülmüştür.



Şekil 2. 13 Aşınma direnci test cihazı [23]

2.2.5 Termal Analizler

2.2.5.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC analizleri, bir Mettler Toledo cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 2. 14 Diferansiyel taramalı kalorimetre [24]

2.2.5.2 Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA analizleri, bir Mettler Toledo cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 2. 15 Termogravimetrik analiz test cihazı [25]

2.2.6 FTIR

FTIR analizleri, bir Perkin Elmer cihazı ile yapılmıştır.



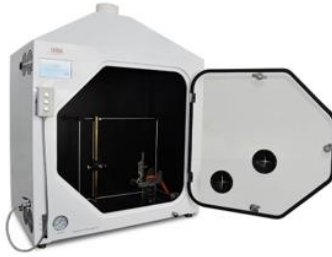
Şekil 2. 16 Perkin Elmer FTIR cihazı [26]

2.2.7 Yaşlandırma Testleri

Yaşlanma testleri, 80°C su yaşlanması için 7 gün ve 42 gün, 136°C termal yaşlanma için 7 gün ve 100°C mineral yağ (IRM 902) yaşlanması için 7 gün süresince gerçekleştirilmiştir.

2.2.8 Yanma Testleri

Alevlenme testleri, UL 94 standardına göre 1.6 mm ve 3.2 mm enjeksiyon kalıplı numuneler için yapılmıştır.



Şekil 2. 17 UL94 yanma kabini [27]

2.2.9 Sınırlayıcı Oksijen İndeksi

Sınırlayıcı oksijen indeksi testleri, ISO 4589 standardına göre yapılmıştır.



Şekil 2. 18 Sınırlayıcı oksijen indeksi test kabini [28]

2.2.10 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Analizler için Ambios Quesant Universal SPM kullanılmıştır.



Şekil 2. 19 AFM [30]

2.2.11 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Analizler için FEI-Philips XL30 ESEM-FEG cihazı kullanılmıştır.



Şekil 2. 20 SEM [29]

2.2.12 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

GPC analizleri için TOSOH EcoSEC model cihazı kullanılmıştır.



Şekil 2. 21 GPC [31]

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, belirli ve aynı stokiyometrik oran ve aynı katalizör miktarı ile üç farklı alev geciktirici termoplastik poliüretan, reaktif ekstrüzyon işlemiyle sentezlenmiştir. Ayrıca, tüm reaksiyonlar için aynı miktarda fenolik birincil antioksidan kullanılmıştır. Tüm formülasyonlarda $[NCO]/[OH]$ mol oranı 0.99 ile 1.00 arasında olmuştur. Antioksidan ve katalizör sırasıyla %0.8 ve %0.2 ağırlık oranında kullanılmıştır. Tüm reaksiyonlar benzer proses koşullarında aynı gün gerçekleştirilmiştir. Ekstruder bölge sıcaklıkları 180°C ile 220°C arasında değişmiştir. Ekstruderin vida hızı 200 dev/dk ile 250 dev/dk arasında değişirken, üretim çıktısı saatte 500 kg'dır. İlk, alev geciktirici termoplastik poliüretan, petrol bazlı poliöl ve petrol bazlı zincir uzatıcı ile sentezlenmiştir. İkincisi, biyo-bazlı poliöl ve petrol bazlı zincir uzatıcı ile sentezlenmiştir. Üçüncüsü ise biyo-bazlı poliöl ve biyo-bazlı zincir uzatıcı ile sentezlenmiştir. Biyo-bazlı poliöl için, Velvetol H1000 ticari markası altında polipropandiol kullanılmıştır. Biyo-bazlı zincir uzatıcı için, Susterra Propanediol ticari markası altında 1,3 propanediol kullanılmıştır. Tüm formülasyonlar Tablo 3.1'de verilmiştir. Sonuç bölümünde, örnekler TPU1, TPU2 ve TPU3 olarak izlenecektir. Tüm formülasyonlarda, Lanxess Chemicals'ten cresyldiphenylphosphate alev geciktirici olarak eşit miktarda kullanılmıştır. TPU1 için biyo-bazlı içerik %0, TPU2 için %40 ve TPU3 için %48'dir.

Tablo 3. 1: Çalışmadaki Termoplastik Poliüretan Formülasyonları

Örnek #	Poliöl Türü	Zincir Uzatıcı Türü	Alev Geciktirici Türü
TPU1	Petrol Bazlı Politetrametilen eter glükol	Petrol Bazlı 1,4 Butanediol	Cresyldiphenylphosphate
TPU2	Biyobazlı Velvetol H1000 olarak adlandırılan polipropandiol	Petrol Bazlı 1,4 Butanediol	Cresyldiphenylphosphate
TPU3	Biyobazlı Velvetol H1000 olarak adlandırılan polipropandiol	Biyobazlı Susterra olarak adlandırılan 1,3 propanediol	Cresyldiphenylphosphate

4. BULGULAR & TARTIŞMA

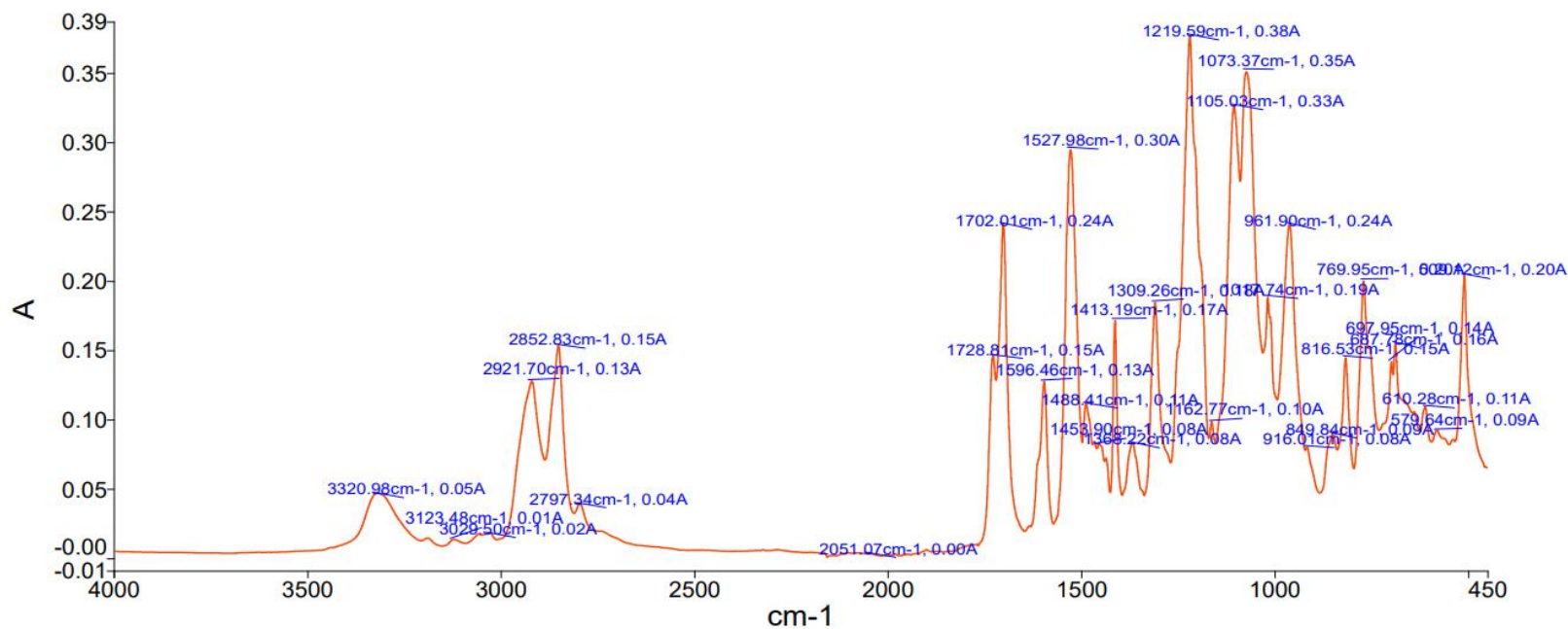
4.1 Örneklerin FTIR Analizi

Tüm TPU örneklerinin yapısı, FTIR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Tüm TPU örnekleri, ürean grubundaki N-H bağının gerilme titreşimi ile ilişkili olan 3320 cm^{-1} civarında güçlü bir pik gösterir. Bu pikin yanı sıra, tüm spektrumların içinde termoplastik poliüretanların karakteristik pikleri bulunabilir. Bunlar, sırasıyla C=O germe, N-H bükülme ve C-N germe ile ilişkili 1730 , 1700 , 1531 ve 1314 cm^{-1} civarındaki piklerdir. Tüm TPU'lar için, 1700 ve 1730 cm^{-1} 'de iki farklı pik bulunur. İlkleri, yumuşak segmente bağlı ürean bağlarındaki karbonil grubuna karşılık gelirken, sonuncuları sert segment içindeki ürean bağlarındaki karbonil grubuna atanabilir. Düşük dalga sayısı, güçlü hidrojen bağlanmasını gösterir ve kristalin sert segmentlerin karakteristiğidir. Bu TPU örnekleri aromatik polimerler olduğundan, tüm spektrumlarda 1597 cm^{-1} civarında C=C halka titreşimi görülebilir. 2270 cm^{-1} 'deki karakteristik NCO pikinin yokluğu, tüm izosiyanatların reaksiyona girdiğini gösterir. Tüm TPU örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmiştir.

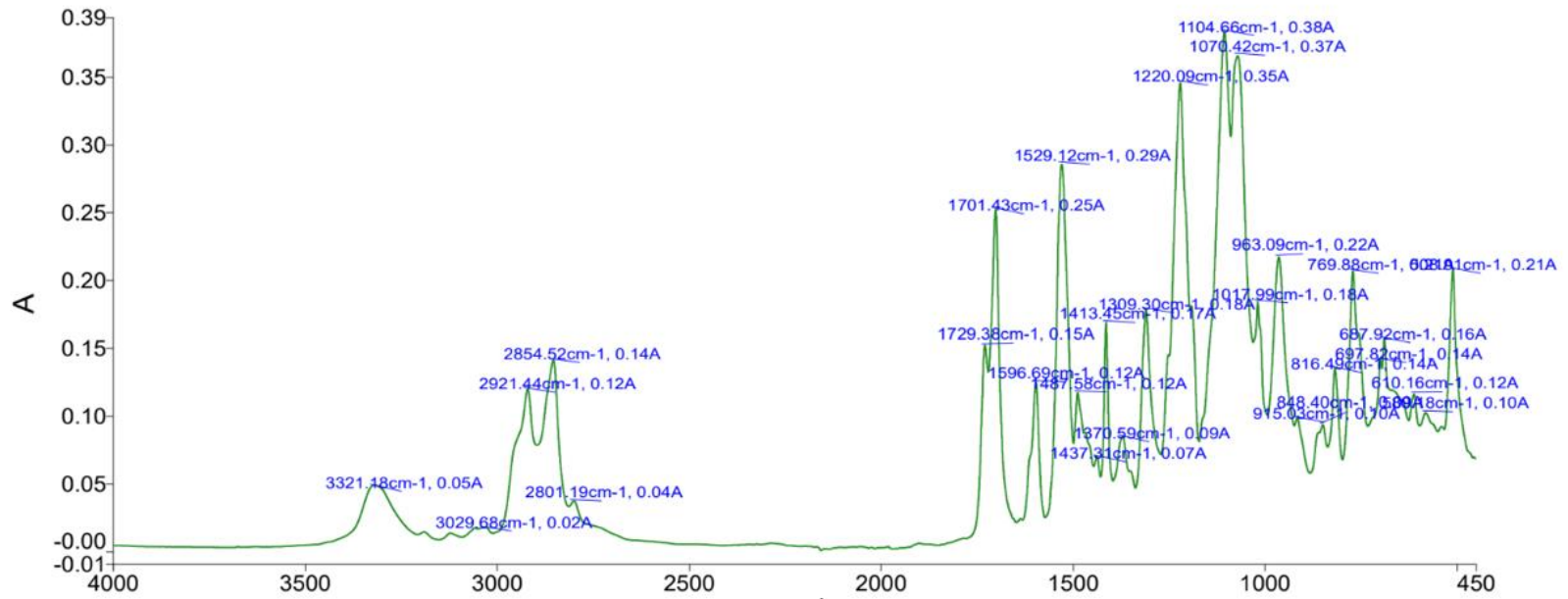


Analyst
Date

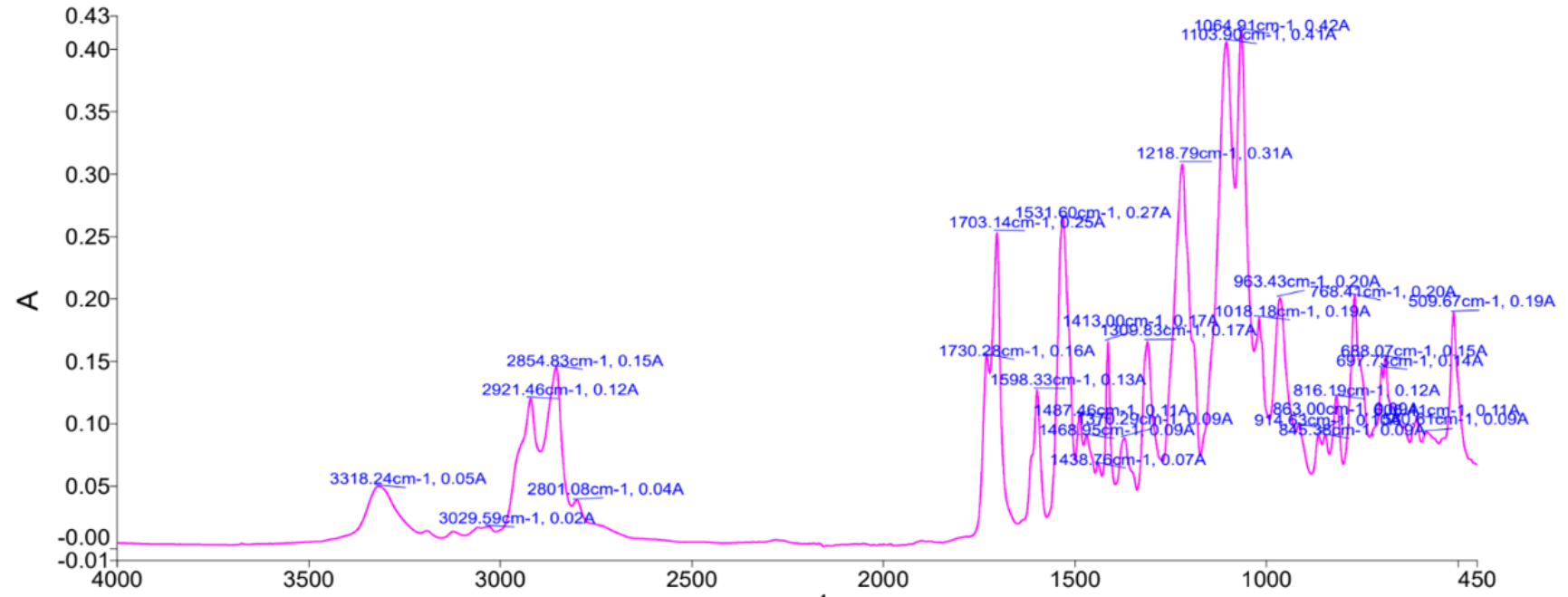
argelab
Monday, December 5, 2022 1:54 PM



Şekil 4. 1 TPU1 FTIR spektrumu



Şekil 4. 2 TPU2 FTIR spektrumu



Şekil 4. 3 TPU3 FTIR spektrumu

4.2 Örneklerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizi

DSC analizleri, TPU örneklerinin ısıtma ve soğutma altında benzer termal davranışlar sergilediğini göstermektedir. Örneklerin camsı geçiş sıcaklığı, kristalleşme sıcaklığı ve erime aralığı Tablo 4.1'de gösterilmiştir. Ek C1.1'de görüldüğü gibi, ilk ısıtma sırasında TPU1, numunenin yumuşak segmentlerinin camsı geçişini yansıtan -36°C'de endotermik bir pik gösterir. Ayrıca, ilk çalışma eğrisi 90°C ile 200°C arasında bir endotermik çift pik sergiler. İkinci çalışmada, sert segmentlerin erimesinden kaynaklanan T_m , 168°C'de görülebilir. 109°C'de zayıf bir pik, polimer matrisinde katkı maddelerinin dağılımından kaynaklanır. İkinci çalışmada camsı geçişin -34°C'den biraz daha yüksek bir sıcaklığa kaydırıldığı görülmüştür. TPU2 ve TPU3 benzer DSC profili sergiler. Tamamen biyobazlı TPU3 için en düşük T_g değeri -39°C olarak belirlenmiştir. İkinci çalışmada, erime pik aralığının genişlemesi ve erime alanının artması ve yüksek sıcaklığa kayması, biyobazlı poliol, 1,3 Propanediol (zincir uzatıcı) ve MDI arasında güçlü kristallerin oluştuğunu göstermektedir. Bu bulgu, kristal oranının arttığını ancak dağılımının düzensiz olduğunu göstermektedir. Örneklerin DSC sonuçları Ek C'de verilmiştir.

Tablo 4. 1: Numunelerin DSC Test Sonuçları

Örnek #	Birim	İkinci ısıtma aşamasında cam geçiş sıcaklığı (T_g)	Kristalleşme sıcaklığı, pik noktası (T_c)	Erime sıcaklığı (T_m) T_m^1 T_m^2
TPU1	°C	-34.85	117.28	109 168
TPU2	°C	-32.31	117.91	- 167
TPU3	°C	-39.35	105.74	- 185

4.3 Örneklerin Termogravimetrik Analizleri (TGA)

Termoplastik poliüretan örneklerinin termal bozunması, oda sıcaklığından 780°C'ye kadar 10°C/dk'lık bir ısıtma hızında hava ortamında kontrol edilmiştir. Genellikle, TPU'ların termal bozunması, termoplastik poliüretanların sert segment grubunun bozunması ile ilişkilidir ve genellikle 200°C ile 370°C arasında başlar. İkinci bozunma, 370°C ile 500°C arasında, poliol olan yumuşak segmentin bozunması nedeniyle meydana gelir. Termal bozunma, analiz sırasında kullanılan ısıtma hızından

da etkilenir. Daha düşük ısıtma hızlarında, TPU'nun daha fazla bozunma adımı gözlemlenir. Bu analiz yönteminde, daha düşük ısıtma hızları çalıştırılmış ve TPU'nun iki veya daha fazla bozunma adımı gösterdiği görülmüştür. Tablo 4.2'de, TPU örneklerinin ağırlık kaybı paralelinde orta nokta sıcaklıkları verilmiştir. TPU1 örneği, petrol bazlı poliol ve petrol bazlı zincir uzatıcı ile üretilirken, TPU2 biyobazlı poliol ve petrol bazlı zincir uzatıcı ile sentezlenmiştir. Bu, TPU1 ve TPU2'nin sert segmentleri için benzer termal bozunma senaryosuna sahip olması gerektiği anlamına gelir. TGA analizleri, TPU1 ve TPU2'nin ilk kütle kaybı için yaklaşık 336°C civarında aynı bozunma sıcaklıklarına sahip olduğunu göstermektedir. Biyobazlı sert segment içeriğine sahip TPU3, petrol bazlı zincir uzatıcı ile sentezlenmiş polimerlere göre daha iyi termal stabiliteye sahiptir. TPU3'ün sert segment için termal stabilitesi 370°C'ye kadar ulaşmaktadır. Yumuşak segmentin termal stabilitesini değerlendirirken, tüm durumlar benzer özellikler gösterir. Ek D'de, TPU örneklerinin tüm TGA sonuçları verilmektedir.

Tablo 4. 2: *Numunelerin TGA Sonuçları*

Örnek #	1. Kütle Kaybı		2. Kütle Kaybı		3. Kütle Kaybı		4. Kütle Kaybı	
	Kalan (%)	Orta Nokta Sıcaklığı (°C)	Kalan (%)	Orta Nokta Sıcaklığı (°C)	Kalan (%)	Orta Nokta Sıcaklığı (°C)	Kalan (%)	Orta Nokta Sıcaklığı (°C)
TPU1	51.4	336.1	-	-	36.7	403.5	5.1	501.9
TPU2	53.7	337.7	-	-	29.8	405.3	0.0	508.2
TPU3	76.1	317.2	34.8	369.2	23.6	409.0	2.4	501.8

4.4 Yaşlandırma Öncesi Mekanik Test Sonuçları

Örnekler üzerinde mekanik testler, yoğunluk ölçümü, aşınma direnci testi, MFR ölçümü ve GPC analizleri yapılmıştır. Tüm bu analizler, üretimden 24 saat sonra gerçekleştirilmiş ve tüm örnekler %50 bağıl nem ve 23°C laboratuvar koşullarında şartlandırılmıştır. GPC test sonuçları Ek B'de detaylı olarak verilmiştir. GPC ve erime akış hızı analizleri, biyobazlı bir segmentin kullanılmasının mekanik özelliklerde bir azalmaya neden olduğunu göstermiştir. TPU1'in 90.335 Da moleküler ağırlığa sahip olduğu, TPU2 ve TPU3'ün ise sırasıyla 64.205 Da ve 55.109 Da moleküler ağırlığa sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar aynı zamanda mekanik test sonuçları tarafından da desteklenmektedir. ISO normuna göre TPU1'in 26,09 MPa çekme mukavemetine sahip olduğu, TPU2 ve TPU3'ün ise sırasıyla 19,02 ve 10,26 MPa çekme mukavemetine sahip olduğu görülmüştür. Biyobazlı içeriğin artmasıyla termoplastik poliüretanların mekanik dayanıklılığının azaldığı sonucuna varılabilir. Örneklerin mekanik test sonuçları, sertlik, yoğunluk, erime akış hızı ve moleküler ağırlığı Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4. 3: Yaşlandırma Öncesi Mekanik Testler

Test	Standart	Birim	TPU1	TPU2	TPU3
			Yaşlandırma Öncesi	Yaşlandırma Öncesi	Yaşlandırma Öncesi
Sertlik	ISO 868 (3 seconds)	Shore A	85	85	84
Yoğunluk	ISO 1183 1-A	g/cm ³	1.12	1.14	1.13
%100 Modül	ISO 37 (S1 500 mm/min)	MPa	5.93	5.24	5.17
%300 Modül	ISO 37 (S1 500 mm/min)	MPa	10.63	8.58	7.96
Kopma Noktasındaki Çekme Mukavemeti	ISO 37 (S1 500 mm/min)	MPa	26.09	19.02	10.26
Kopma Noktasındaki Uzama	ISO 37 (S1 500 mm/min)	%	548.25	641.21	496.74
Yırtılma Direnci	ISO 34-1 Method B	N/mm	90	81.73	67.33
Aşınma Direnci	ISO 4649	m ³	70	102	162
MFR (200°C/10kg)	ISO 1133-1	g/10 min	63	155	220
GPC-M _w	-	Dalton	90,335	64,205	55,109
GPC-M _n	-	Dalton	42,652	31,981	28,364
GPC-PDI			2.118	2.008	1.943

4.5 Örneklerin Alev Alabilirlik Testi ve Sınırlayıcı Oksijen Testi sonuçları

TPU örneklerinin yanıcılığı, poliöl veya zincir uzatıcı tipinden etkilenmemektedir. Yanıcılık sabit tutulmakta ve UL 94 standardına göre V2 olarak sınıflandırılabilir. Yanıcılık testine ek olarak, tüm örnekler için sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) de kontrol edilmiştir. Biyobazlı örnekler, petrol bazlı TPU ile aynı LOI seviyelerini sergilemektedir, ki bu oldukça yüksek bir seviyedir. Yanıcılık testi ve sınırlayıcı oksijen testi sonuçları Tablo 4.4'te gösterilmiştir. Bu sonuçlar, biyobazlı içeriğin yanıcılığı veya ilgili testleri etkilemediğini göstermektedir.

Tablo 4. 4: Örneklerin Alev Alabilirlik Testi ve Sınırlayıcı Oksijen Testi Sonuçları

Test	Standart	Birim	TPU1	TPU2	TPU3
Alev Direnci (1.6 mm)	UL 94		V2	V2	V2
Alev Direnci (3.2 mm)	UL 94		V2	V2	V2
Sınırlayıcı Oksijen Testi	ISO 4589	%	27.30	26.37	27.17

4.6 TPU Örneklerinin Yaşlandırma Test Sonuçları

4.6.1 TPU'nun Su Yaşlandırma Testleri Sonuçları

Mekanik özellikler, tüm örnekler için 7 ve 42 gün boyunca 80°C suya maruz kalmanın ardından kontrol edilmiş ve sonuçlar Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4. 5: 80°C suda yaşlandırmanın 7 ve 42 gün sonrasındaki test sonuçları

Test	Standart	Birim	TPU1		TPU2		TPU3	
			Suda Yaşlandırma-7 gün/80°C	Suda Yaşlandırma-42 gün /80°C	Suda Yaşlandırma-7 gün/80°C	Suda Yaşlandırma-42 gün /80°C	Suda Yaşlandırma-7 gün/80°C	Suda Yaşlandırma-42 gün /80°C
%100 Modül	ISO 37 (S1 500 mm/min)	MPa	6.35	6.38	5.9	5.48	5.79	4.9
%300 Modül	ISO 37 (S1 500 mm/min)	MPa	10.14	9.95	8.79	7.78	8.58	7.06
Kopma Noktasındaki Çekme Mukavemeti	ISO 37 (S1 500 mm/min)	MPa	23.29	19.63	15.92	12.14	9.96	7.9
Kopma Noktasındaki Uzama	ISO 37 (S1 500 mm/min)	%	605.36	615.09	669.69	666.94	500.27	449.8

4.6.2 TPU Örneklerinin Termal Yaşlandırma Testi Sonuçları

Mekanik özellikler, 136°C'lik termal yaşlanmanın 7 gün sonrasında kontrol edilmiş ve Tablo 4.6'da gösterilmiştir.

Tablo 4. 6: 136°C'lik termal yaşlanmanın 7 gün sonrasındaki test sonuçları

Test	Standart	Birim	TPU1	TPU2	TPU3
			Termal Yaşlandırma-7 gün/136°C	Termal Yaşlandırma-7 gün/136°C	Termal Yaşlandırma-7 gün/136°C
%100 Modül	ISO 37 (S1 500 mm/min)	MPa	7.84	6.85	5.72
%300 Modül	ISO 37 (S1 500 mm/min)	MPa	12.56	10.86	9.06
Kopma Noktasındaki Çekme Mukavemeti	ISO 37 (S1 500 mm/min)	MPa	20.46	17.17	11.89
Kopma Noktasındaki Uzama	ISO 37 (S1 500 mm/min)	%	596.92	668.32	626.41

4.6.3 TPU Örneklerinin Yağda Yaşlandırma Testi Sonuçları

Mekanik özellikler, 100°C mineral yağ (IRM 902) yaşlanmasının 7 gün sonrasında kontrol edilmiş ve sonuçlar Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4. 7: 100°C'de 7 gün boyunca yağ yaşlandırmasının ardından yapılan test sonuçları

Test	Standart	Birim	TPU1	TPU2	TPU3
			Mineral Yağı (IRM 902) Yaşlandırması-7 gün/100°C	Mineral Yağı (IRM 902) Yaşlandırması-7 gün/100°C	Mineral Yağı (IRM 902) Yaşlandırması-7 gün/100°C
%100 Modül	ISO 37 (S1 500 mm/min)	MPa	8.07	7.17	6.49
%300 Modül	ISO 37 (S1 500 mm/min)	MPa	14.51	10.96	9.99
Kopma Noktasındaki Çekme Mukavemeti	ISO 37 (S1 500 mm/min)	MPa	31.81	21.68	13.78
Kopma Noktasındaki Uzama	ISO 37 (S1 500 mm/min)	%	599.36	684.83	659.75

4.6.4 Tüm TPU Örnekleri İçin Yaşlanma Testi Sonuçlarının Karşılaştırılması

Tablo 4.8, 4.9 ve 4.10'da, yaşlanmadan sonra tüm örneklerin mekanik özelliklerindeki yüzde değişim verilmiştir. Ayrıca, bu değişiklikler, Şekil 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7'deki çubuk grafiklerde gösterilmiştir. TPU1 yaşlanmadan önce en iyi mekanik özelliklere sahip olmasına rağmen; 7 ve 42 gün süren 80°C suda yaşlandırma sonrasında mekanik özellikler TPU3 malzemesi için daha iyi korunmuştur. TPU3'ün 80°C su yaşlanması 7 gün sonrasındaki kopma dayanımındaki yüzde değişim -2.92 iken, TPU1 ve TPU2 için sırasıyla -10.73 ve -16.30'dur. Durum, 136°C termal yaşlandırma ve 7 gün 100°C yağda yaşlandırma için de benzerdir. Sert segmentteki biyobazlı içerik bu sonuca sebep vermiş olabilir. Bu sonuç örneklerin termogravimetrik analizleri ile de desteklenebilmektedir.

Tablo 4. 8: Petrol Bazlı Poliöl ve Petrol Bazlı Zincir Uzatıcı Alev Geciktirici TPU'nun (TPU1) farklı yaşlanma koşullarından sonra özelliklerdeki % değişimleri:

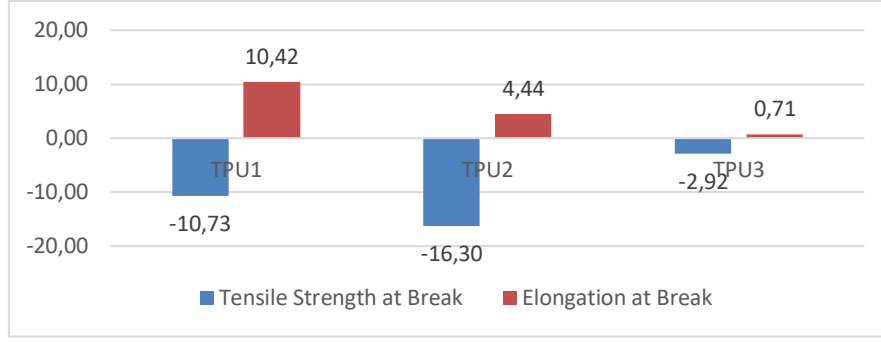
Test	TPU1			
	Suda Yaşlandırma-7 gün/80°C % Değişim	Suda Yaşlandırma-42 gün/80°C % Değişim	Termal Yaşlandırma-7 gün/136°C % Değişim	Yağda (IRM 902) Yaşlandırma-7 gün/100°C % Değişim
%100 Modül	7.08	7.59	32.21	36.09
%300 Modül	-4.61	-6.40	18.16	36.50
Kopma Noktasındaki Çekme Mukavemeti	-10.73	-24.76	-21.58	21.92
Kopma Noktasındaki Uzama	10.42	12.19	8.88	9.32

Tablo 4. 9: Biyo Esaslı Eter Poliöl ve Petrol Bazlı Zincir Uzatıcı Alev Geciktirici TPU'nun (TPU2) farklı yaşlanma koşullarından sonra özelliklerdeki % değişimleri:

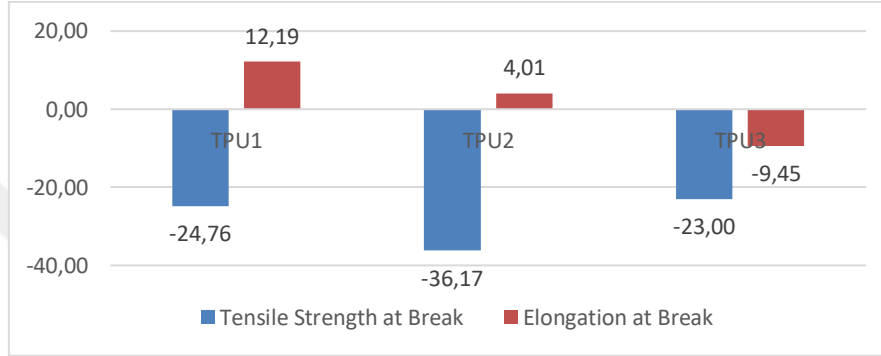
Test	TPU2			
	Suda Yaşlandırma-7 gün/80°C % Değişim	Suda Yaşlandırma-42 gün/80°C % Değişim	Termal Yaşlandırma-7 gün/136°C % Değişim	Yağda (IRM 902) Yaşlandırma-7 gün/100°C % Değişim
%100 Modül	12.60	4.58	30.73	36.83
%300 Modül	2.45	-9.32	26.57	27.74
Kopma Noktasındaki Çekme Mukavemeti	-16.30	-36.17	-9.73	13.99
Kopma Noktasındaki Uzama	4.44	4.01	4.23	6.80

Tablo 4. 10: Biyo Esaslı Poliöl ve Biyo Esaslı Zincir Uzatıcı Alev Geciktirici TPU'nun (TPU3) farklı yaşlanma koşullarından sonra özelliklerdeki % değişimleri:

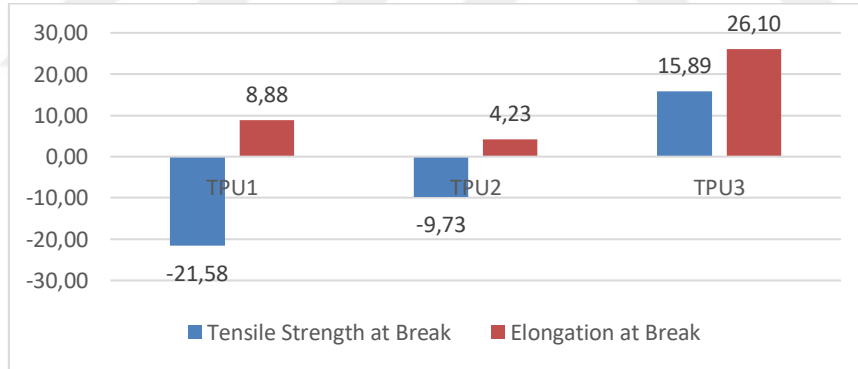
Test	TPU3			
	Suda Yaşlandırma-7 gün/80°C % Değişim	Suda Yaşlandırma-42 gün/80°C % Değişim	Termal Yaşlandırma-7 gün/136°C % Değişim	Yağda (IRM 902) Yaşlandırma-7 gün/100°C % Değişim
%100 Modül	11.99	-5.22	10.64	25.53
%300 Modül	7.79	-11.31	13.82	25.50
Kopma Noktasındaki Çekme Mukavemeti	-2.92	-23.00	15.89	34.31
Kopma Noktasındaki Uzama	0.71	-9.45	26.10	32.82



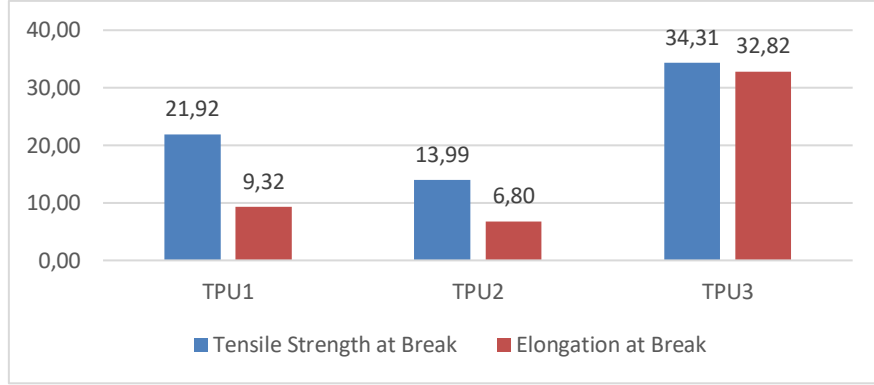
Şekil 4. 4 TPU1, TPU2 ve TPU3'ün 7 gün/80°C su yaşlanmasından sonra özelliklerdeki % değişimleri



Şekil 4. 5 42 gün/80°C su yaşlandırmasından sonra TPU1, TPU2 ve TPU3'ün özelliklerindeki % değişim



Şekil 4. 6 7 gün/136°C termal yaşlandırmasından sonra TPU1, TPU2 ve TPU3'ün özelliklerindeki % değişim



Şekil 4. 7 7 gün/100°C yağ yaşlandırmasından sonra TPU1, TPU2 ve TPU3'ün özelliklerindeki % değişim

4.7 TPU Numunelerinin Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

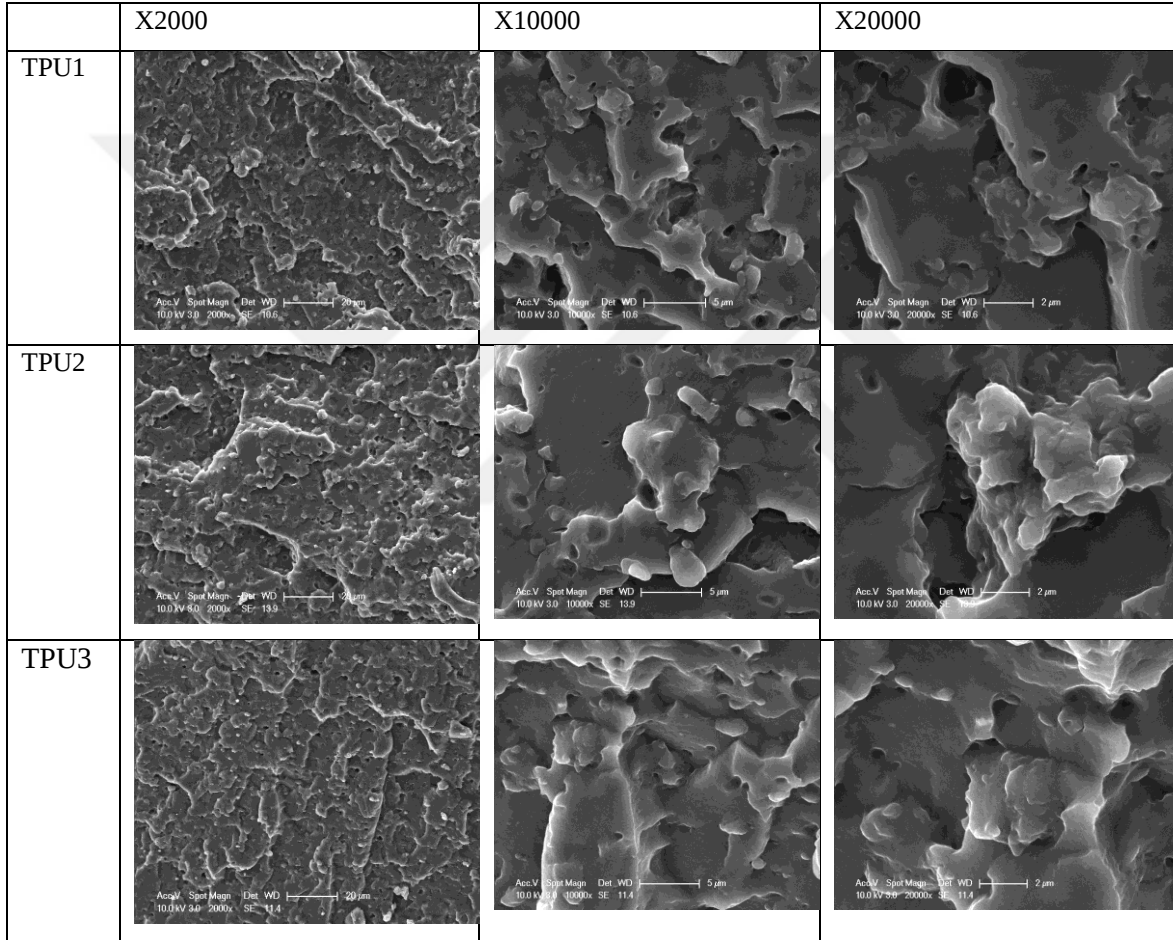
Ek F'de, TPU1, TPU2 ve TPU3'ün AFM görüntüleri gösterilmektedir. Numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri Tablo 4.11'de özetlenmiştir. Biyobazlı içeriğin artmasının, numunelerin yüzey pürüzlülüğünü önemli ölçüde azalttığı sonucuna varılabilir. Biyobazlı segmentlerin eklenmesi, daha homojen bir yüzey oluşturmakta ve malzemenin toplam kalitesini artırmaktadır. Biyobazlı poliyol ve biyobazlı zincir uzatıcıların eklenmesi, daha düzgün ve daha standart bir yüzey oluşumunda çok önemli bir rol oynamaktadır.

Tablo 4. 11: TPU Numunelerinin AFM Sonuçları

Numune #	Ortalama Yükseklik (Ortalama Pürüzlülük) (nm)	Tepe-Çukur (nm)	RMS (nm)
TPU1	136.2	426.9	51.85
TPU2	98.84	322.3	48.49
TPU3	69.37	150.6	24.56

4.8 SEM Sonuçları

TPU'ların kriyogenik olarak kırılan yüzeylerinin SEM görüntüleri farklı büyütme oranlarında Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Tüm numuneler, birbirlerinden ayırt edilemeyen tipik TPU görüntüsünü sergilemiştir. Blok kopolimerlerin karakteristik yapısını gösteren küresel bölgeler, sert segment fazının varlığını gösterirken, taban yumuşak segment fazını simgeliyor [34]. Daha yüksek büyütme oranlarında, tüm TPU'lar sürekli düz ve kırık bir yüzey göstermiş ve mikrofaz ayrımı arasında oluştuğuna inanılan küçük pürüzlülüğe sahiptir.



Şekil 4. 8 TPU'ların çeşitli büyütme oranlarında SEM mikrografik görüntüleri

5. SONUÇ

Bu yüksek lisans tezinde, yanmaz özelliklere sahip petrol bazlı termoplastik poliüretanlar, yanmaz özelliklere sahip biyobazlı termoplastik poliüretanlarla karşılaştırıldı. Tüm reaksiyonlar, reaktif ekstrüzyon yöntemiyle gerçekleştirildi ve polimerizasyon sırasında yanmaz katkı maddesi yan besleme ile tüm numunelere eklendi. Petrol bazlı TPU sentezlendikten sonra, biyobazlı termoplastik poliüretanlar iki farklı şekilde elde edildi. İlk olarak, petrol bazlı poliyol tipi bir biyobazlı polyiol tipi ile değiştirildi. İkinci olarak, hem polyiol hem de zincir uzatıcı tipleri, sırasıyla bir biyobazlı polyiol ve bir biyobazlı düşük molekül ağırlıklı diol ile değiştirildi. TPU1 için biyobazlı içerik %0, TPU2 için %40 ve TPU3 için ise %48 idi.

Biyobazlı termoplastik poliüretanların ve yanmaz özelliklere sahip termoplastik poliüretanların birleşimi akademik araştırmalarda geniş kapsamlı bir şekilde incelenmemiştir. Ayrıca, endüstride, yanmaz özelliklere sahip biyobazlı termoplastik poliüretanlar üzerine önemli bir çalışma yapılmamıştır. Bu yüksek lisans tezi, biyobazlı TPU'lari yanmaz hale getirmeyi amaçlamaktadır.

Son olarak, petrol bazlı ve biyobazlı yanmaz özelliklere sahip polimerler farklı açılardan değerlendirildi. Bunlar, yaşlanmadan önce mekanik özellikler, yoğunluk, aşınma direnci, MFR ve GPC analizleri, yanma özellikleri ve sınırlayıcı oksijen indeksi, termal analizler, yaşlandıktan sonraki mekanik özellikler ve yüzey pürüzlülüğüydü.

Yaşlanmadan önceki mekanik test sonuçları, biyobazlı içeriğin artmasının termoplastik poliüretanların mekanik dayanıklılığını azalttığını gösterdi. Bu sonuç, molekül ağırlığı analizleri ve MFR test sonuçları ile de desteklendi.

TPU numunelerinin yanıcılığı poliyol veya zincir uzatıcı tipi tarafından etkilenmedi. Numunelerin yanma davranışı sabit kaldı ve UL 94 standardına göre bütün malzemeler V2 olarak sınıflandırıldı. Yanıcılık testine ek olarak, biyobazlı numuneler için benzer LOI sonuçları elde edildi ve petrol bazlı TPU için yaklaşık %27 olan bu sonuç çok yüksek bir sonuçtur. Bu sonuçlar, biyobazlı içeriğin yanıcılığı veya ilgili testleri etkilemediğini göstermektedir.

Numuneler DSC ve TGA yöntemleriyle termal olarak analiz edildi. TPU

numunelerinin DSC analizleri, tüm numunelerin ısıtma ve soğutma altında karşılaştırılabilir termal davranış sergilediğini gösterdi. Tüm numuneler, ikinci ısıtma aşamasında yaklaşık -35°C civarında bir camı geçiş sıcaklığına, yaklaşık 110°C civarında bir pik kristalleşme sıcaklığına ve $90-190^{\circ}\text{C}$ aralığında bir erime aralığına sahipti. Termoplastik poliüretanların termal bozunumu kontrol edildi ve TPU numunelerinin ağırlık kaybı, orta nokta sıcaklıkları ile paralel olarak incelendi.

TPU1 numunesi petrol bazlı poliyol ve petrol bazlı zincir uzatıcı ile üretildi, TPU2 biyobazlı poliol ve petrol bazlı zincir uzatıcı ile sentezlendi. Bu, TPU1 ve TPU2'nin sert segmentleri için benzer bir termal bozunma senaryosuna sahip olması gerektiği anlamına gelir. TGA analizleri, TPU1 ve TPU2'nin yaklaşık 336°C civarındaki ilk kütle kaybı için aynı bozunma sıcaklıklarına sahip olduğunu gösterdi. Biyobazlı sert segment içeriğine sahip olan TPU3, petrol bazlı zincir uzatıcı ile sentezlenen polimerlere göre daha iyi bir termal kararlılık sergiledi. TPU3'ün sert segmenti için termal kararlılığı 370°C 'ye kadar çıktı. Yumuşak segment termal kararlılığını değerlendirirken, tüm malzemeler benzer özellikler sergiledi.

Tüm TPU numuneleri farklı koşullarda yaşlandırıldı. Bunlar, 80°C 'de 7 ve 42 gün su yaşlandırması, 136°C 'de 7 gün termal yaşlandırma ve 100°C 'de 7 gün yağ (IRM 902) yaşlandırmasıydı. TPU1 yaşlandırmadan önce en iyi mekanik özelliklere sahip olsa da; mekanik özellikler, TPU3 malzemesi için 7 gün ve 42 gün 80°C su yaşlandırmasından sonra daha iyi muhafaza edildi. TPU3'ün 7 gün 80°C su yaşlandırmasından sonra kırılma dayanımında % -2,92'lik bir değişim görülürken, TPU1 ve TPU2 için bu değerler sırasıyla -10,73 ve -16,30 idi. Benzer durum, 136°C 'de 7 gün termal yaşlanma ve 100°C 'de 7 gün yağ yaşlanması için de geçerliydi. Sert segmentteki biyobazlı içerik bu sonuca sebep vermiş olabilir. Bu sonuç örneklerin termogravimetrik analizleri ile de desteklenebilmektedir.

Numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri kontrol edildi ve biyobazlı içeriğin artmasıyla numunelerin yüzey pürüzlülüğünün önemli ölçüde azaldığı sonucuna varıldı. Biyobazlı içerik, daha homojen bir yüzey elde edilmesini sağladı.

Tüm TPU numuneleri için farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri karşılaştırıldı ve petrol bazlı ürünlerle biyobazlı ürünler karşılaştırıldığında herhangi bir

önemli fark bulunmadı.

Karakterizasyon çalışmaları, petrol bazlı ürünler yerine biyobazlı poliyoller ve zincir uzatıcıların kullanımı ile de son derece benzer özelliklere sahip TPU'ların sentezlenebileceğini göstermiştir. Dahası, bu araştırmalar, ek yanmaz katkı maddelerinin eklenmesiyle alternatif yanmaz ürünlerin üretilebilirliğini göstermiştir.



REFERANSLAR

- [1] Qi, H. J., & Boyce, M. C. (2005a). Stress–strain behavior of thermoplastic polyurethanes. *Mechanics of Materials*, 37(8), 817–839. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2004.08.001>
- [2] Datta, J., & Kasprzyk, P. (2017). Thermoplastic polyurethanes derived from petrochemical or renewable resources: A comprehensive review. *Polymer Engineering & Science*, 58(S1). <https://doi.org/10.1002/pen.24633>
- [3] Wan, L., Deng, C., Chen, H., Zhao, Z.-Y., Huang, S.-C., Wei, W.-C., Yang, A.-H., Zhao, H.-B., & Wang, Y.-Z. (2021). Flame-retarded thermoplastic polyurethane elastomer: From organic materials to nanocomposites and new prospects. *Chemical Engineering Journal*, 417, 129314. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129314>
- [4] Joshi, V. P. (2009, May 1). *Studies on synthesis & characterization of thermoplastic polyurethane-urea copolymers*. dspace.ncl.res.in. <http://dspace.ncl.res.in:8080/xmlui/handle/20.500.12252/2746>
- [5] Fazli, A., & Rodrigue, D. (2020). Waste rubber recycling: A review on the evolution and properties of thermoplastic elastomers. *Materials*, 13(3), 782. <https://doi.org/10.3390/ma13030782>
- [6] Tzoganakis, C., & Zhu, S. (2012). Reactive extrusion of polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst537>
- [7] Elastollan® (TPU) - the thermoplastic polyurethane of BASF. (n.d.). https://plastics-rubber.basf.com/global/en/performance_polymers/products/elastollan.html
- [8] Almeida Pinto, U., Visconte, L. L., Gallo, J., & Nunes, R. C. (2000). Flame retardancy in thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) with mica and aluminum trihydrate (ATH). *Polymer Degradation and Stability*, 69(3), 257–260. [https://doi.org/10.1016/s0141-3910\(00\)00047-1](https://doi.org/10.1016/s0141-3910(00)00047-1)

- [9] Lee, Y.-H., Kang, B.-K., Kim, H.-D., Yoo, H.-J., Kim, J.-S., Huh, J.-H., Jung, Y.-J., & Lee, D.-J. (2009). Effect of hot pressing/melt mixing on the properties of thermoplastic polyurethane. *Macromolecular Research*, 17(8), 616–622. <https://doi.org/10.1007/bf03218918>
- [10] Tang, Q., & Gao, K. (2017). Structure analysis of polyether-based thermoplastic polyurethane elastomers by FTIR, ¹H NMR and ¹³C NMR. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 22(7), 569–574. <https://doi.org/10.1080/1023666x.2017.1312754>
- [11] Jawaid, M., Khan, T. Ahmed., Nasir, M., & Asim, M. (2021). *Eco-friendly adhesives for wood and natural fiber composites: Characterization, fabrication and applications*. Springer.
- [12] U.S. National Library of Medicine. (n.d.). *4,4'-Diphenylmethane diisocyanate*. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4_4_-Diphenylmethane-diisocyanate#section=2D-Structure
- [13] Arévalo-Alquichire, S., & Valero, M. (2017). Castor oil polyurethanes as biomaterials. *Elastomers*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.68597>
- [14] *1,4 butanediol ~ everything you need to know with photos: Videos*. Alchetron.com. (2023, December 8). <https://alchetron.com/1%2C4-Butanediol>
- [15] *DISFLAMOLL--DPK*. Lanxess. (n.d.). <https://lanxess.com/en-US/Products-and-Brands/Products/d/DISFLAMOLL--DPK>
- [16] *1,3-propanediol 3B-P0486: Cymitquímica*. Cymit Química S.L. (n.d.). <https://cymitquimica.com/products/3B-P0486/504-63-2/13-propanediol/>
- [17] *Irganox®*. IRGANOX®. (n.d.). <https://www.basf.com/us/en/products/General-Business-Topics/dispersions/Products/irganox-.html>

- [18] *Tin(II) 2-ethylhexanoate*. BuyersGuideChem. (n.d.).
[https://www.buyersguidechem.com/chemical_supplier_ru/Tin\(II\)_2-ethylhexanoate](https://www.buyersguidechem.com/chemical_supplier_ru/Tin(II)_2-ethylhexanoate)
- [19] *Static Materials Testing Machines*. Static materials testing machines. (n.d.).
<https://www.zwickroell.com/products/static-materials-testing-machines/#navigation-229>
- [20] Hardness testers. (n.d.). <https://www.zwickroell.com/products/hardness-testing-machines/#navigation-235>
- [21] *Melt flow index testers: Uckan Test*. Uckan Test INSTRON. (n.d.).
<https://uckantest.com.tr/en/product/rhemeters-melt-flow-testers/melt-flow-index-testers>
- [22] Mettler-Toledo International Inc. all rights reserved. (2023, December 19). *What is density?*. Density Measurement: All You Need to Know | METTLER TOLEDO.
https://www.mt.com/sg/en/home/applications/Application_Browse_Laboratory_Analytics/Density/density-measurement.html
- [23] *Rubber tensile testing machine, rubber testing equipments, Rubber Testing Machine*. Dongguan Zhongli Instrument Technology Co., Ltd. (n.d.).
https://www.rubbertestingmachine.com/china-din_53516_electronic_abrasion_resistance_testing_machine_for_rubber_shoes_20v_50hz-10880594.html
- [24] Mettler-Toledo International Inc. all rights reserved. (2023a, August 28). *Thermal analysis system DSC 3*. Overview - METTLER TOLEDO.
https://www.mt.com/us/en/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/ta-instruments/thermal-analysis-system-DSC-3.html
- [25] Mettler-Toledo International Inc. all rights reserved. (2020, June 19). *Thermogravimetric Analyzer (TGA)*. Thermogravimetric Analyzer (TGA) - Overview - METTLER TOLEDO.

https://www.mt.com/us/en/home/phased_out_products/PhaseOut_Ana/TGA_SDTA851e_Thermogravimetric_Analyzer.html

[26] *Infrared Spectroscopy (FTIR)*. PerkinElmer. (n.d.).

<https://www.perkinelmer.com/category/infrared-spectroscopy-ftir>

[27] Li, D., Dunlop, A., Ralph, W., Babbitt, U., Paul, Herbert, N., Cronin, S., Chapman, M., Jill, 28, testextextile – A., Testextextile, Grote, J., 11, testextextile – A., & Anonymous. (2023, June 30). *UL94 flammability tester*. Testex. <https://www.testextextile.com/product/ul94-horizontal-vertical-flammability-tester-tf328/?ysclid=ltun6iultm134573309>

[28] *Limiting oxygen index testing & analysis (LOI) - ITA Labs UK*. ITA Labs. (2020, May 18). <https://italabs.co.uk/services/limiting-oxygen-index-testing-loi/>

[29] *ESEM: Advanced Technologies R&D Center: ATRDC*. ESEM | Advanced Technologies R&D Center | ATRDC. (n.d.). <https://arge.bogazici.edu.tr/en/esem>

[30] *AFM: Advanced Technologies R&D Center: ATRDC*. AFM | Advanced Technologies R&D Center | ATRDC. (n.d.). <https://arge.bogazici.edu.tr/en/afm>

[31] *Home*. Home | <https://www.ecosec.eu>. (n.d.). <https://www.ecosec.eu/>

[32] *Polym. Chem.*, 2023, 14, 2685–2696

[33] M. M. Coleman, K. H. Lee, D. J. Skrovanek and P. C. Painter, *Macromolecules*, 1986, 19, 2149–2157. 2) 5 H. S. Lee, Y. K. Wang and S. L. Hsu, *Macromolecules*, 1987, 20, 2089–2095.

[34] *RSC Adv.*, 2018, 8, 8920–8928

EK

EK A

A.1 Biyo-bazlı Ürünlerin Ürün Veri Sayfaları (TDS)

A.1.1 Velvetol H1000'in Ürün Veri Sayfası (TDS)



Member of WeylChem Group of Companies

Technical Product Data

VELVETOL® H1000 PO3G POLYPROPANEDIOL

PRODUCT DESCRIPTION:

VELVETOL® H1000 is a Polypropanediol. It is hydrolysis resistant, has a high oxidative stability and a high thermal capacity, which offers a long durability in end use applications. It is an ideal replacement for petroleum based ingredients and polyols, by offering a multitude of advantages in various fields of applications without compromising functionality and increasing the renewable content of final products at the same time. The H1000 is low toxic, low volatile and bio-degradable. H1000 is used for making high-performance elastomers, performance coatings, ink-jet inks and functional fluids. VELVETOL® H1000 is easy to handle, to process and to transport.

TYPICAL PROPERTIES (waxy):		
Property	Units	Value
Molecular weight	Dalton	900 - 1100
Hydroxyl number	mg KOH/kg	125 - 102
CPR (Alkalinity)	meg KOH/30kg	- 2.0 - + 2.0
	ppm	< 5
Acid number	mg KOH/g	< 0.05
NA metal content	ppm	< 10
Other metal content	ppm	< 5
Peroxide content	ppm	< 10
Water	ppm	< 500
Colour	max 50	max 50
Viscosity 40 °C	mPas	200 - 300
Density 40 °C	g/ml	1.018
Melting Point	°C	12 - 14

Possible Applications:

High-Performance TPEs:

VELVETOL® is an ideal high-performance alternative to petroleum-based ingredients used in Polyurethane, Copolyamides and Copolyesters elastomers. VELVETOL® allows an easy drop-in, soft-segment replacement for PTMEG thermoplastic elastomers, offering unique characteristics including good chemical resistance, high mechanical strength and toughness as well as increased softness and elastic recovery.

Performance Coatings:

VELVETOL® can be used as ingredient or additive for auto refinish, industrial metal coatings and PU dispersions in any or all of the coating layers, replacing any petroleum-based polyols. Used in base coatings, VELVETOL® provides excellent adhesion to metal. Used in color coatings, VELVETOL® offers outstanding color dispersion and chip resistance. When used as an additive in clear coating, VELVETOL® provides increased flexibility and improved gravel and flake resistance.

Apparel and Footwear:

Thanks to its superior abrasion resistance and Moisture Vapour Transmission Rate (MVTR), VELVETOL® is a preferred choice for footwear and performance textile applications including synthetic leather.

Ink-jet Inks:

VELVETOL® based polyurethane added to pigment-based ink-jet ink formulations ends up in distinctive, value-added characteristics without compromising functionality. VELVETOL® based pigment inks combine the depth and clarity properties of dyes with the inherent durability of pigments.

Functional Fluids:

Thanks to its excellent features such as increased thermal conductivity, improved thermal stability and lubricity, excellent low temperature properties as well as low toxicity and inherent biodegradability, VELVETOL® is an ideal base fluid for lubricants, dielectric coolants and heat-transfer fluids.

Allessa GmbH
Alt-Fechenheim 34
60382 Frankfurt/Main
Phone + 49 (0) 69 4109 01
Fax + 49 (0) 69 4109 2100

Revision Date: February 22, 2017
Page 1 of 2



Bio-Based
Polyether polyols

VELVETOL® H1000
PO3G POLYPROPANEDIOL

Shipping Weight: 55 gal – 210 l

Conditions for safe storage, including any incompatibilities: Keep containers tightly closed in a cool, well-ventilated place. Store in original container and keep them away from heat and sources of ignition. Keep under nitrogen. Also keep away from food, drink and animal feedingsuffs.

Freight Classification: Not a dangerous substance or mixture according to the Globally Harmonised System (GHS)

Guideline:

- Before usage, please keep the drum sealed and stored at ambient temperature (5-25°C)
- For usage, it is recommended to work under nitrogen atmosphere.
- In case VELVETOL® has to be molten, please do it at temperatures below 70°C and under nitrogen atmosphere.
- Once open, please keep the remaining VELVETOL® in the drum under nitrogen and be sure that the drum is sealed again properly

Handling and Safety:

For specific information refer to OSHA guidelines and the H1000 Safety Data Sheet.

Avoid contact with skin, eyes and clothing and use personal protective equipment. The danger areas must be delimited and identified using relevant warning and safety signs. Avoid release to the environment. Prevent spreading over a wide area (e.g. by containment or oil barriers). Retain and dispose of contaminated wash water.

In case of eye contact, immediately flush with plenty of water. For skin contact, wash off immediately with soap and plenty of water. Take off all contaminated clothing immediately. If inhaled, move person into fresh air. If swallowed, rinse mouth with water and get medical attention if symptoms occur.

Methods for cleaning up: Soak up with inert absorbent material (e.g. sand, silica gel, acid binder, universal binder, sawdust).

Large spills should be collected mechanically (remove by pumping) for disposal. Clean contaminated floors and objects thoroughly while observing environmental regulations.

LIMITED WARRANTY INFORMATION – PLEASE READ CAREFULLY:

The minimum warranty for VELVETOL® H1000 is at least 2 years if the storage conditions mentioned above are observed.

Important! The information provided in this Technical Data Sheet is correct to the best of our knowledge, information and belief at the date of its publication. The information given is designed only as a guidance for safe handling, use, processing, storage, transportation, disposal and release and is not to be considered a warranty or quality specification. The information relates only to the specific material designated and may not be valid for such material used in combination with any other materials or in any process, unless specified in the text.

VELVETOL® is registered for Allessa GmbH

While descriptions, designs, data and information contained herein are presented in good faith and believed to be accurate, they are provided for guidance only. Because many factors may affect processing or application/use, Allessa recommends that the reader make tests to determine the suitability of a product for a particular purpose prior to use. No warranties of any kind, either expressed or implied, including warranties of merchantability or fitness for a particular purpose, are made regarding products described or designs, data or information set forth, or that the products, designs, data or information may be used without infringing the intellectual property rights of others. In no case shall the descriptions, information, data or designs provided be considered a part of Allessa's terms and conditions of sale. Further the descriptions, designs, data, and information furnished by Allessa hereunder are given gratis and Allessa assumes no obligation or liability for the description, designs, data or information given results obtained, all such being given and accepted at the reader's risk.

Revision Date: February 22, 2017
Page 2 of 2

A.1.2 Susterra Propanediol'un Ürün Veri Sayfası (TDS)

Susterra® Propanediol



Product Data Sheet – Polyurethanes

1,3-Propanediol (CAS No. 504-63-2, EINECS No. 207-997-3)

Description

Susterra® propanediol (PDO) is a 100% bio-based unique offering from DuPont Tate & Lyle Bio Products. Susterra® offers polyurethane formulators and manufacturers a non-petroleum based alternative diol for end uses that desire a bio-based product but demand performance and quality.

Susterra® propanediol is a non-controlled diol with improved handling at lower temperatures, and good miscibility with polyols. Susterra® is a versatile intermediate that enable it to be used in both the manufacture of polyester polyols or as the chain extender in the final urethane. A Susterra® based polyester polyol (up to 40 wt %) in combination with a Susterra® chain extender (3-10 wt %), can yield a final urethane product containing up to 33% renewably sourced material.

Applications

Susterra® has been successfully evaluated in a variety of polyurethane applications as a replacement for 1,4-butanediol (BDO) as polyester building block or chain extender in applications such as coatings, adhesives, sealants, and elastomers (CASE) as well as microcellular elastomers. As with conventional methods, Susterra® based polyester polyols are similar to BDO based polyester polyols and can be reacted with isocyanates to form NCO-prepolymers with comparable properties and performance. Some highlighted improvements included transparency, flexibility and toughness. Examples of downstream uses include footwear midsoles and outsoles, water-proof breathable coatings, rollers, and high performance wheels.

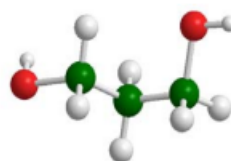
Susterra® adipates can also be successfully blended to replace butylene/ethylene adipates in solvent borne polyurethane systems. Adipates made with Susterra® crystallize slowly at room temperature. Mixed Susterra®/EG polyester adipates are liquids at room temperature.

Table 1 Physical property of PDO-based and BDO-based elastomers for different hardness levels.

Elastomer Sample (polyol and diol)	BDO	PDO	BDO	PDO	BDO	PDO
Shore A hardness	67	67	83	83	90	90
Tensile strength, psi	4026	3954	4054	4105	4391	4305
Elongation, %	689	837	654	681	614	678
100% Modulus, psi	420	364	668	762	949	1139
200% Modulus, psi	548	520	1383	1404	1372	1516
400% Modulus, psi	1227	971	1910	1873	2536	2517
Die C tear strength, (lbf/in)	380	457	638	625	801	850
Bayshore rebound, %	55	48	49	47	43	43
Compression set, %	8.2	81	5.5	9.2	10.2	5.2
Tg by DSC (°C)	-35	-31	-35	-37	-38	-38

Typical Properties

Appearance	Clear
Molecular Weight	76.1
Hydroxyl Value	1475
Viscosity, cP (20°C)	52
Density (20°C)	1.053
Boiling Point (760 mmHg)	214 °C / 417 °F
Freezing Point	-24 °C / -11 °F
Flash Point	129 °C / 264 °F
Purity, wt%	99.7
Water, % max	0.05
Color, APHA max	15



Storage Conditions and Expiration Date

Due to its low vapor pressure, toxicity and flammability, Susterra® propanediol presents no special handling problems. Sealed containers should be stored within a temperature range of 0° - 50°C (32° - 122°F). Containers can be resealed and stored within the same temperature range. Avoid prolonged exposure to oxygen and water. The use of nitrogen during storage is encouraged. If the seal is unbroken and the material has been stored according to the manufacturer's recommendations, a 2 year shelf life can be expected.

Susterra® propanediol is hygroscopic and may require storage designed to minimize moisture intrusion, unless increased water content can be tolerated. Storage vessels and transfer lines of mild steel may be used if slight increases in color and trace iron levels are not objectionable. Stainless steel and/or mild steel vessels with baked phenolic or epoxy-phenolic linings are recommended to promote long-term storage and to maintain high quality. Susterra® is compatible with EPDM, Nitrile, PTFE, Viton®, and Teflon® for ancillary tubing and gaskets.

Packaging

18.1 kg (40 lb) Pails, 199.8 kg (440 lb) Drums, 1,000 kg (2,200 lb) Totes, Tank Trucks, Iso Tanks, Rail Tanks

For additional information or samples, please contact:

DuPont Tate & Lyle Bio Products Customer Service
In the US, Canada or Mexico: 1-866-404-7933
Other Regions: ++001-217-421-3443



Susterra is a trademark of DuPont Tate & Lyle Bio Products LLC. This technical product information is presented in good faith and is believed to be accurate and reliable as of the date of publication. DuPont Tate & Lyle Bio Products makes no guarantee or warranty of any kind, expressed or implied, regarding the product or information contained herein. Purchaser assumes all risk and liability in acting on the information provided herein. It is the sole responsibility of the Purchaser to determine whether Susterra® propanediol is appropriate and suitable for the Purchaser's specific end use and, as required, to obtain approval by appropriate regulatory authorities for such use. Statements made concerning the use of Susterra® propanediol are not to be construed as recommendations, suggestions or inducements to use it in the infringement of any patent or in violation of any applicable laws or regulations. DuPont Tate & Lyle Bio Products disclaims any liability for infringement of any patent by reason of customer's use of any products or information contained herein in combination with other materials or in any process.(4/10)

www.duponttateandlyle.com

Page 2 of 2

EK B

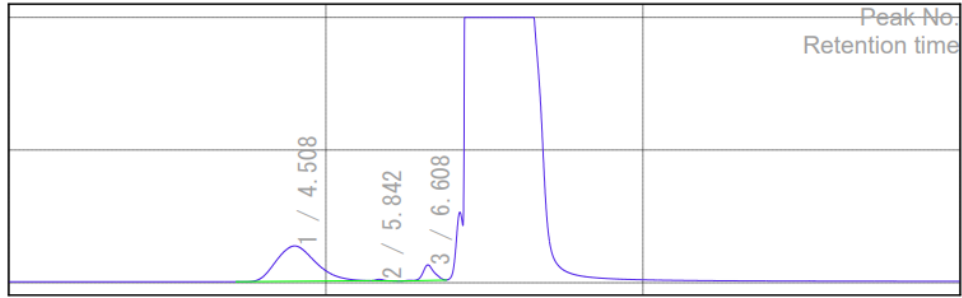
B.1 GPC Test Sonuçları

B.1.1 TPU1'in GPC Sonucu

Chromatogram report

Header

Title		Data acquisition date and time	2022.12.02 10:27:12
Sample name	22-10438 DMF	Calculation date and time	2022.12.02 11:06:11
Database name	2022-12-02.chd	Acquisition time [min]	0.000 - 15.000
Data name	RSLT0004	Sampling interval [msec]	100
Method name	CALIBRATION - 07-07-2022	Cup number	4
Channel	RI	Calculation type	Molecular Weight



Result of molecular weight calculation (RI)

Peak 1 Base Peak

	[min]	[mV]	[mol]	Mn	42,652
Peak start	3.583	3.717	1,174,098	Mw	90,335
Peak top	4.508	138.730	75,819	Mz	152,488
Peak end	5.693	7.808	2,266	Mz+1	223,082
				Mv	90,335
Height [mV]			133.220	Mp	75,819
Area [mV*sec]			5747.389	Mz/Mw	1.688
Height% [%]			67.529	Mw/Mn	2.118
[eta]			90334.72751	Mz+1/Mw	2.470

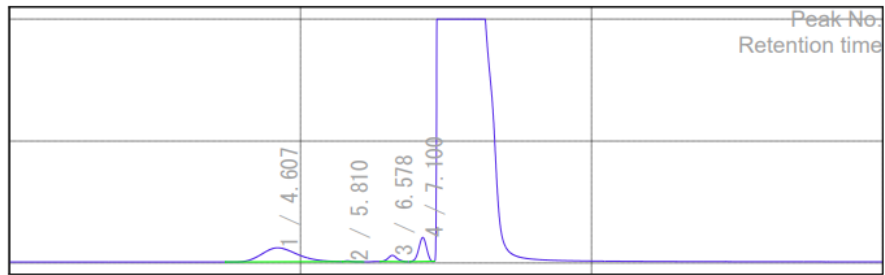
Ek B. Şekil 1. TPU1'in GPC sonucu

B.1.2 TPU2'nin GPC Sonucu

Chromatogram report

Header

Title		Data acquisition date and time	2022.12.01 13:11:50
Sample name	22-10427 DMF	Calculation date and time	2022.12.01 13:26:16
Database name	2022-12-01.chd	Acquisition time [min]	0.000 - 15.000
Data name	RSLT0015	Sampling interval [msec]	100
Method name	CALIBRATION - 07-07-2022	Cup number	15
Channel	RI	Calculation type	Molecular Weight



Result of molecular weight calculation (RI)

Peak 1 Base Peak	[min]	[mV]	[mol]	Mn	31,981
Peak start	3.703	4.435	822.878	Mw	64,205
Peak top	4.607	62.511	56,660	Mz	107,141
Peak end	5.680	6.380	2,357	Mz+1	156,247
				Mv	64,205
Height [mV]			57.187	Mp	56,661
Area [mV*sec]			2396.786	Mz/Mw	1.669
Height% [%]			30.990	Mw/Mn	2.008
[eta]			64205.07776	Mz+1/Mw	2.434

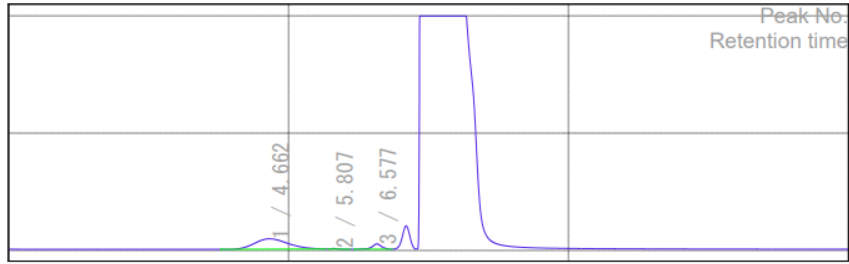
Ek B. Şekil 2. TPU2'nin GPC Sonucu

B.1.3 TPU3'ün GPC Sonucu

Chromatogram report

Header

Title		Data acquisition date and time	2022.12.01 13:26:52
Sample name	22-10428 DMF	Calculation date and time	2022.12.01 14:36:48
Database name	2022-12-01.chd	Acquisition time [min]	0.000 - 15.000
Data name	RSLT0016	Sampling interval [msec]	100
Method name	CALIBRATION - 07-07-2022	Cup number	16
Channel	RI	Calculation type	Molecular Weight



Result of molecular weight calculation (RI)

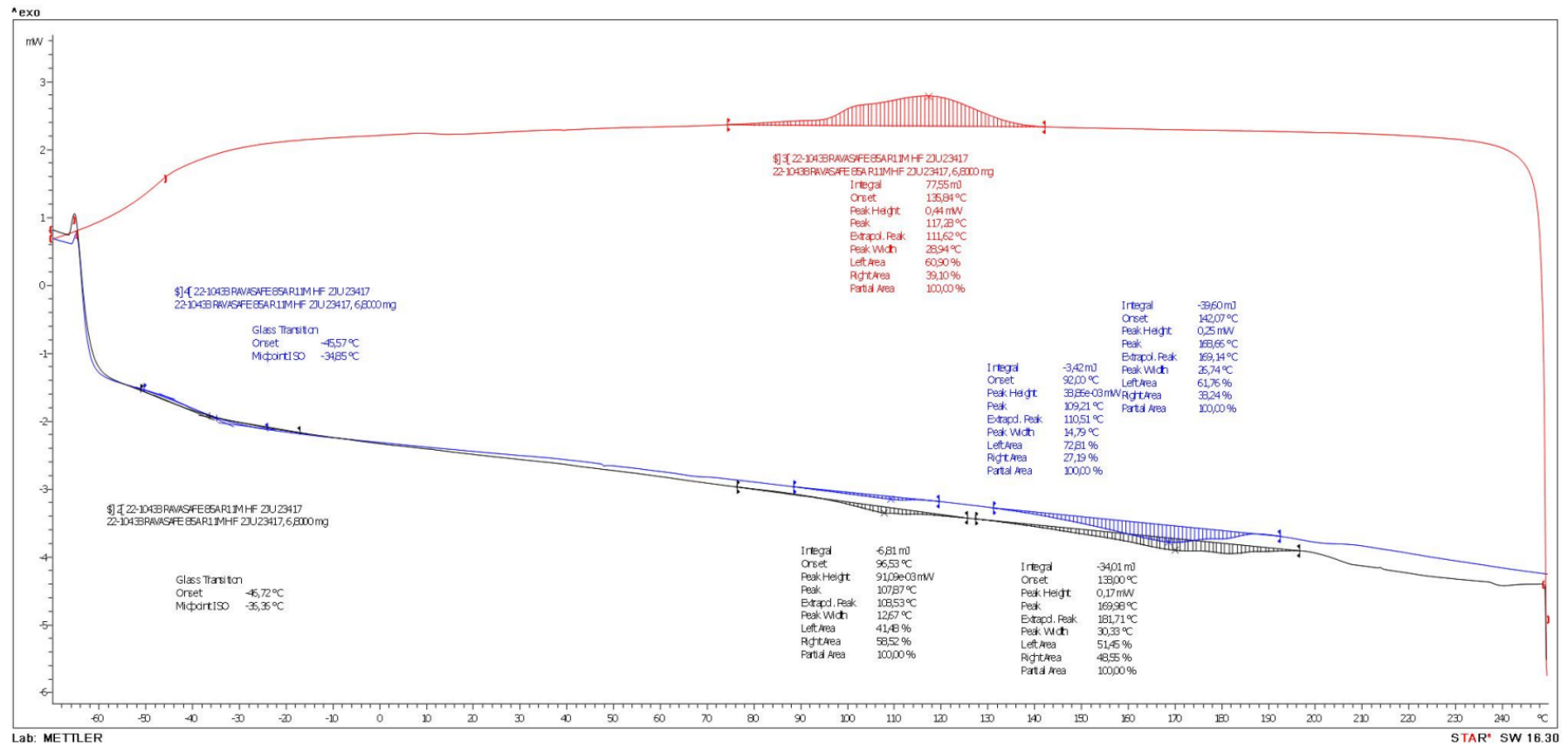
Peak 1 Base Peak				
	[min]	[mV]	[mol]	
Peak start	3.780	4.766	655,709	Mn
Peak top	4.662	49.853	48,142	Mw
Peak end	5.660	6.509	2,501	Mz
				Mz+1
				Mv
Height [mV]			44.270	Mp
Area [mV*sec]			1836.414	Mz/Mw
Height% [%]			63.762	Mw/Mn
[eta]			55108.55660	Mz+1/Mw

Ek B. Şekil 3. TPU3'ün GPC Sonucu

EK C

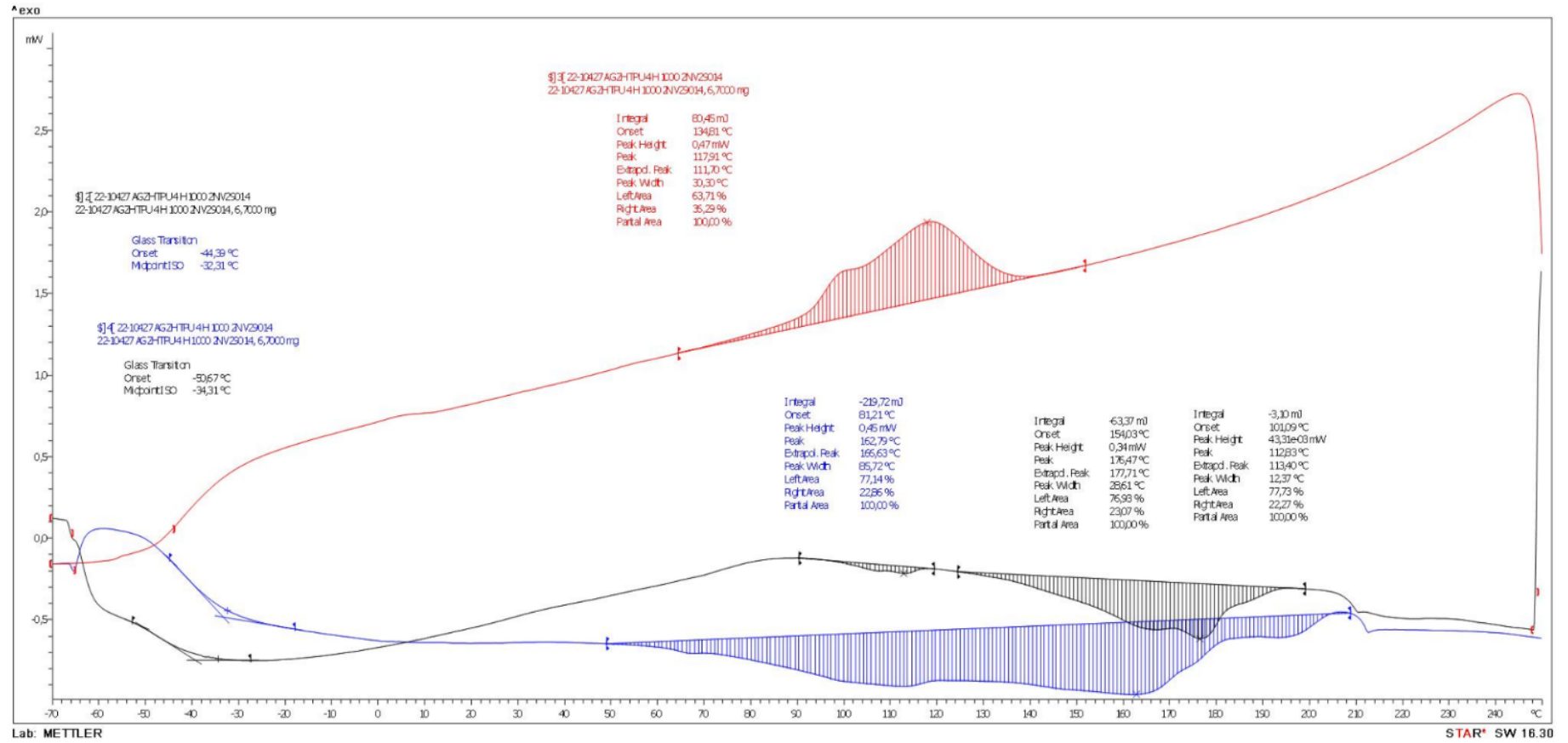
C.1 DSC Test Sonuçları

C.1.1 TPU1'in DSC Sonucu



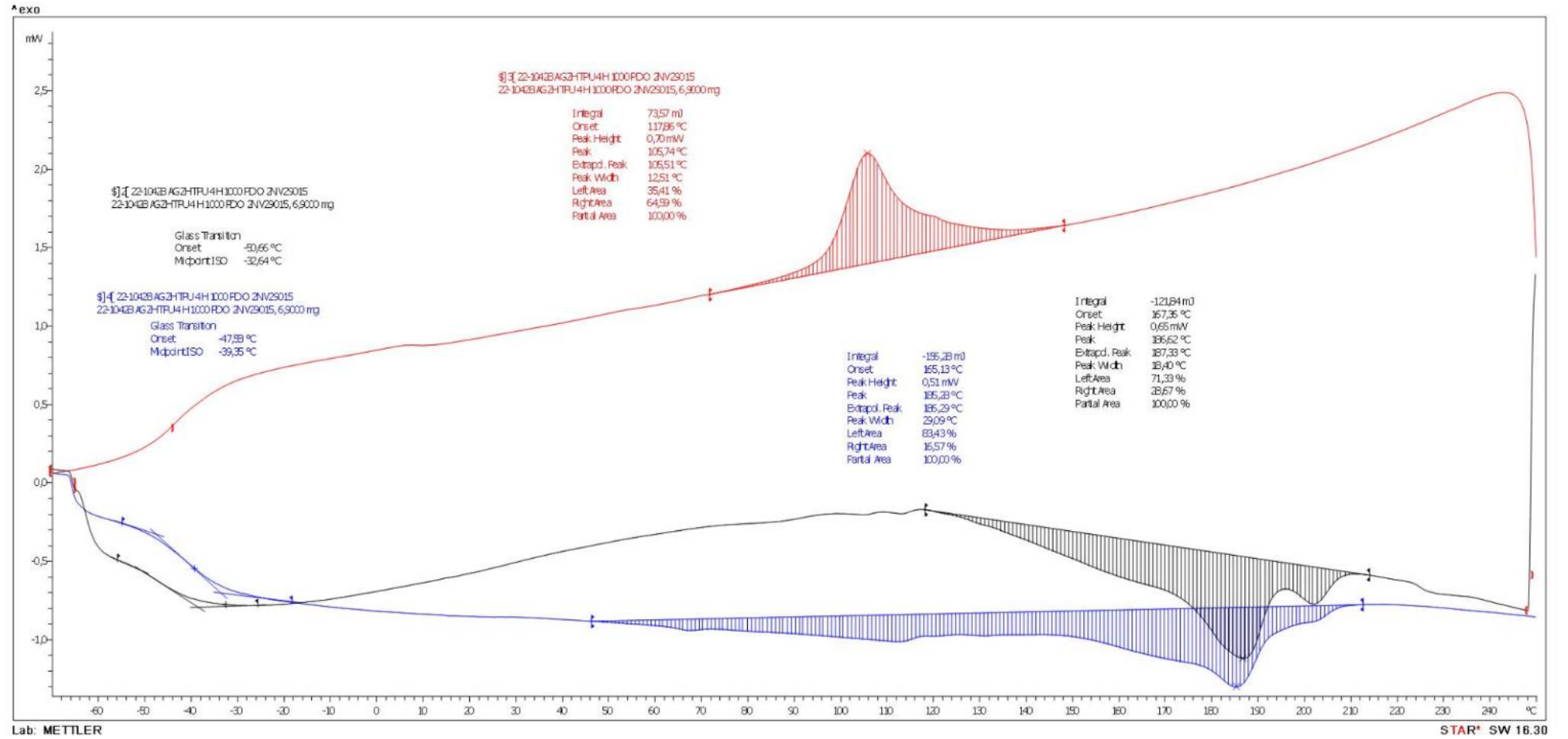
Ek C. Şekil 1. TPU1'in DSC sonucu

C.1.2 TPU2'nin DSC Sonucu



Ek C. Şekil 2. TPU2'nin DSC sonucu

C.1.3 TPU3'ün DSC Sonucu

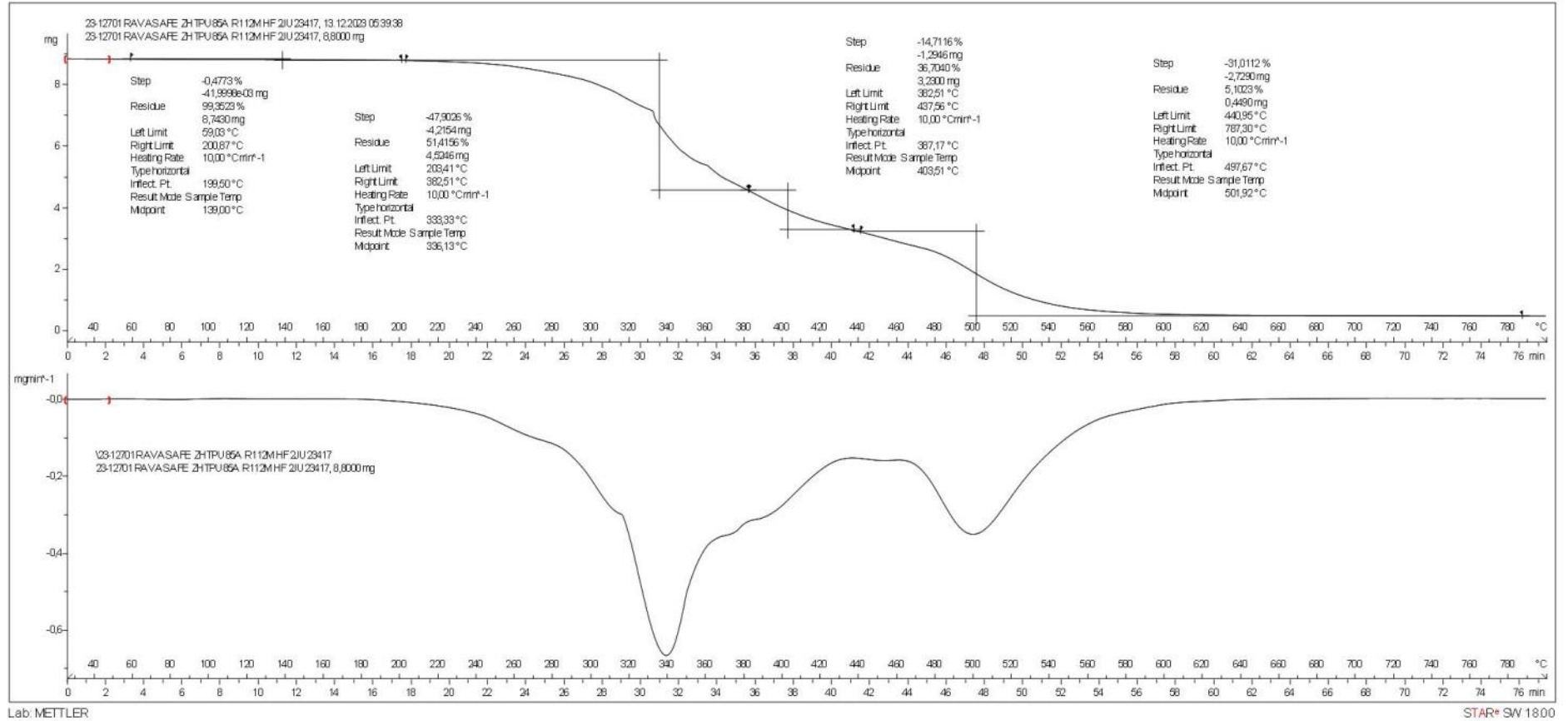


Ek C. Şekil 3. TPU3'ün DSC sonucu

EK D

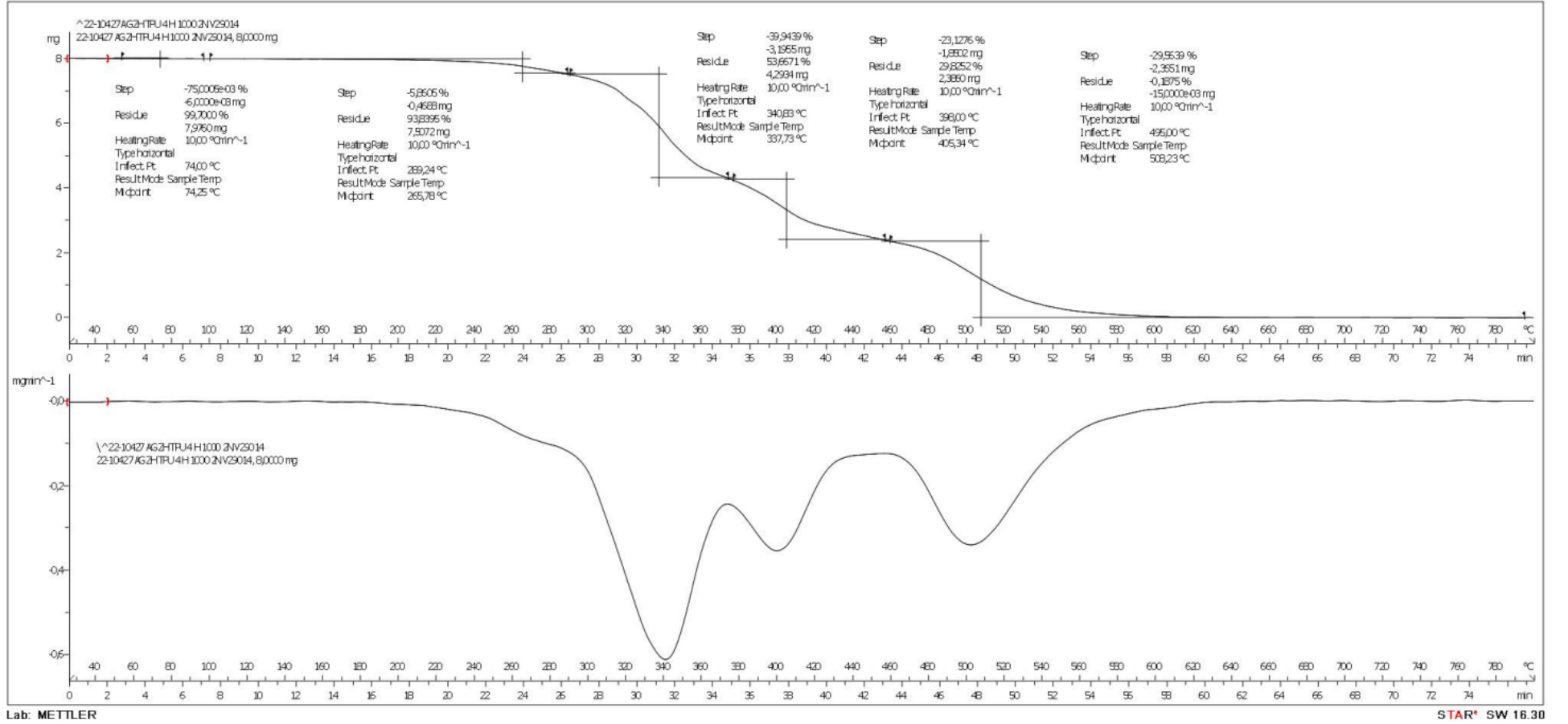
D.1 TGA Sonuçları

D.1.1 TPU1'in TGA Sonucu



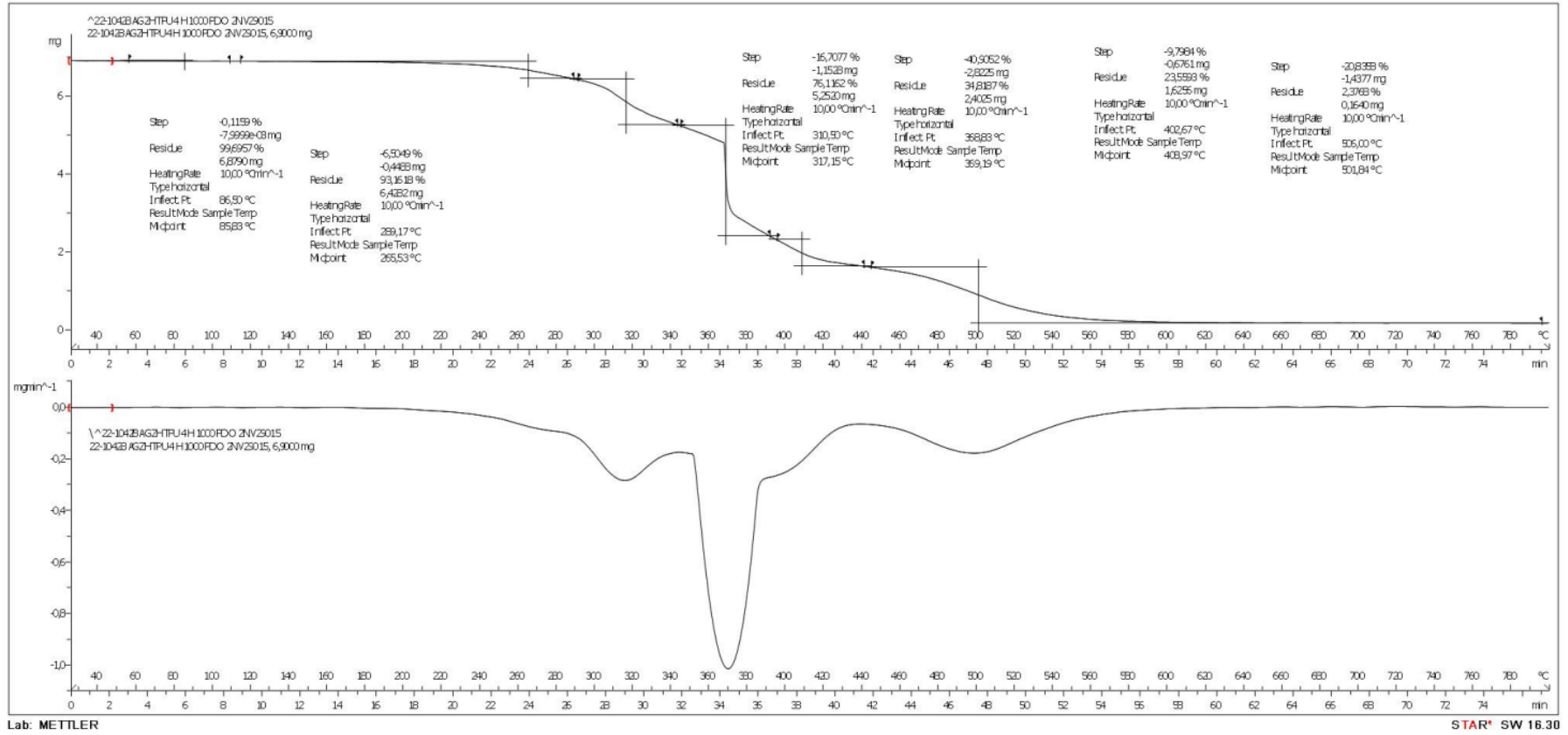
Ek D. Şekil 1. TPU1'in TGA sonucu

D.1.2 TPU2'nin TGA Sonucu



Ek D. Şekil 2. TPU2'nin TGA sonucu

D.1.3 TPU3'ün TGA Sonucu

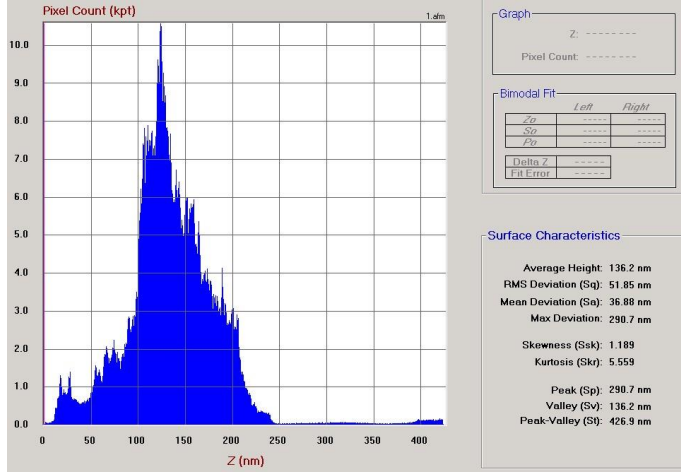


Ek D. Şekil 3. TPU3'ün TGA sonucu

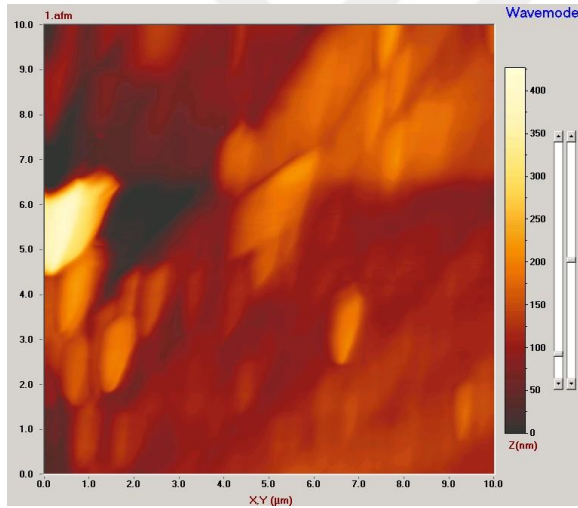
EK E

E.1 Numunelerin AFM Sonuçları

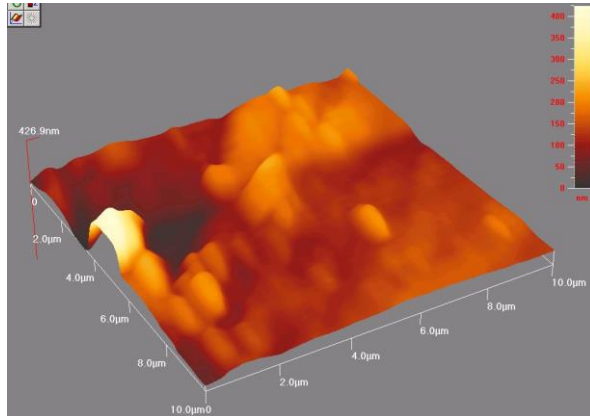
E.1.1 TPU1'in AFM Sonucu



Ek E. Şekil 1. TPU1'in AFM yüzey sonuçları detayları

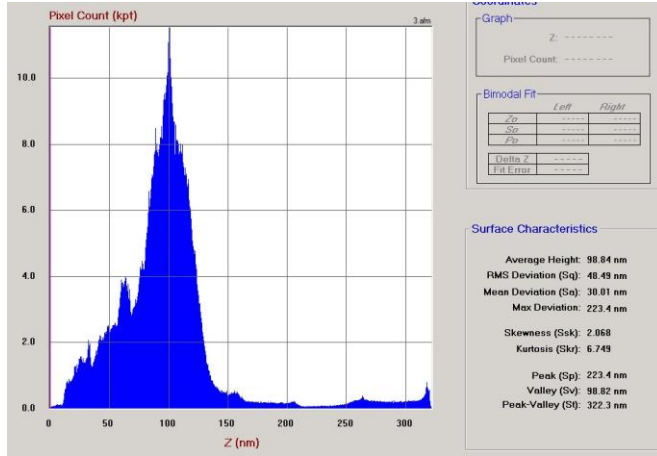


Ek E. Şekil 2. TPU1'in 2D AFM sonucu

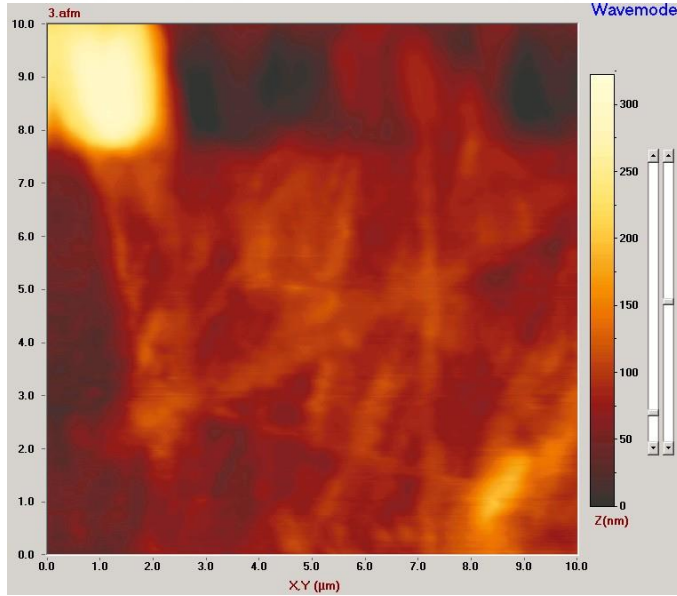


Ek E. Şekil 3. TPU1'in 3D AFM sonucu

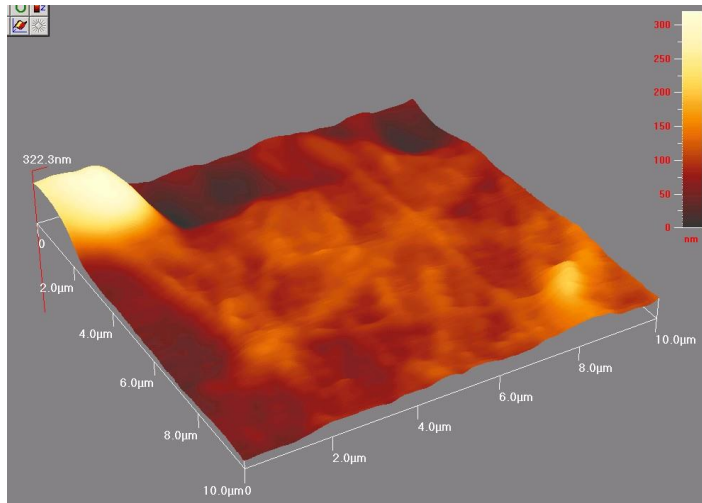
E.1.2 TPU2'nin AFM Sonucu



Ek E. Şekil 4. TPU2'nin AFM yüzey sonuçları detayları

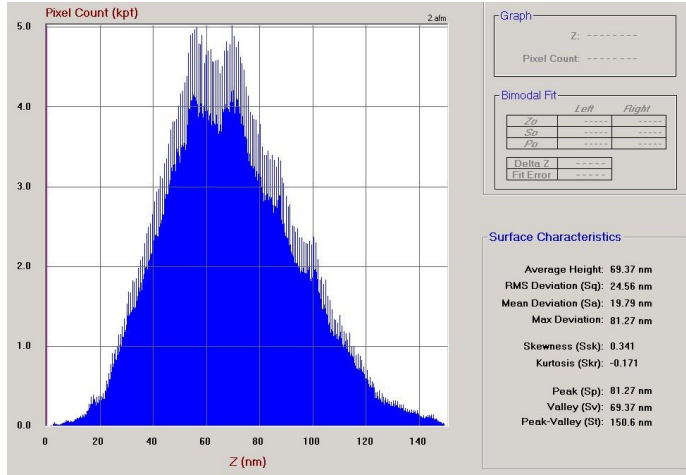


Ek E. Şekil 5. TPU2'nin 2D AFM sonucu

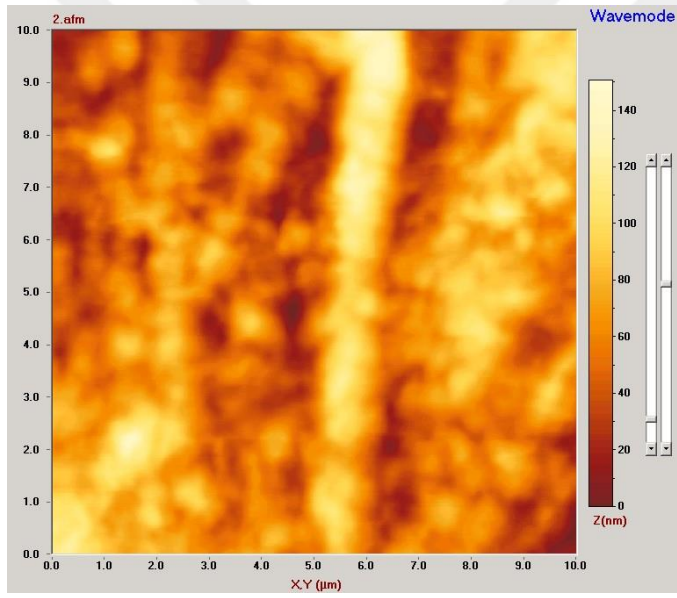


Ek E. Şekil 6. TPU2'nin 3D AFM sonucu

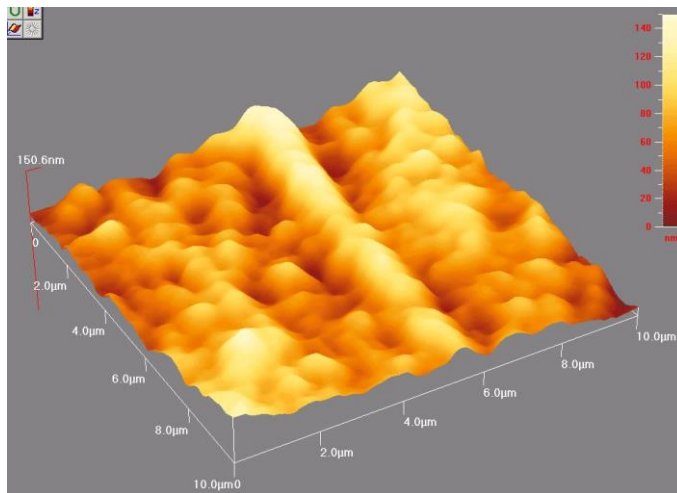
E.1.3 TPU3'ün AFM Sonucu



Ek E. Şekil 7. TPU3'ün AFM yüzey sonuçları detayları



Ek E. Şekil 8. TPU3'ün 2D AFM sonucu



Ek E. Şekil 9. TPU3'ün 3D AFM sonucu

ÖZGEÇMİŞ

Meltem BAŞBAY 2019 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünden mezun olmuştur. 2021 yılında Marmara Üniversitesi, Polimer Bilimi ve Teknoloji Bölümü'nde yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edilmiştir.

