



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Poliol Bileşeni Atık Kızartma Yağından Elde Edilen Poliüretanların
Cam Elyaf Kompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu**

Muhammed HALİFEOĞLU

DANIŞMAN
Doç. Dr. GÖKHAN ÇAYLI

Mühendislik Bilimleri Anabilim Dalı

Mühendislik Bilimleri Programı

İSTANBUL-2022

Bu çalışma, [6.01.2022] tarihinde aşağıdaki jüri tarafından [Mühendislik Bilimleri Anabilim Dalı, Mühendislik Bilimleri Programında] [Yüksek Lisans tezi] olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

[Doç. Dr.] [GÖKHAN ÇAYLI] (Danışman)
[İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa]
[Mühendislik Fakültesi]

[Doç. Dr.] [Adem ÇINARLI]
[İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa]
[Mühendislik Fakültesi]

[Dr. Öğr. Üyesi] [Pınar ÇAKIR HATIR]
[İstanbul Arel Üniversitesi]
[Mühendislik Fakültesi]

[Unvan] [Adı SOYADI]
[Üniversite]
[Fakülte]

[Unvan] [Adı SOYADI]
[Üniversite]
[Fakülte]



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

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, rehberlikleri, tavsiyeleri, önerileri ve bana her zaman yardım ettiği için danışman hocam Doç.Dr. Gökhan ÇAYLI'ya ayrıca tezin çeşitli aşamalarında çok değerli yardımlarını esirgemeyen hocalarım Doç.Dr. Adem ÇINARLI'ya ve Dr. Öğr. Üyesi Pınar ÇAKIR HATIR'a teşekkür ederim.

Maddi manevi desteklerini esirgemeyen sevgili annem ve babam Amal ve Hossin'e kıymetli eşim Nur'a ve canım kardeşlerime ve dostlarıma daima yanımda oldukları ve desteklerini esirgemedikleri için teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2022

[Muhammed HALİFEOĞLU]

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. POLİMERLER.....	1
1.2. POLİMER ÇEŞİTLERİ	1
1.3. TERMOPLASTİKLER.....	2
1.4. TERMOSETLER	2
1.5. ELASTOMERLER	3
1.6. POLİMERLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ.....	3
1.7.1. CAMSI GEÇİŞ SICAKLIĞI.....	5
1.7.2. ÇEKME DAYANIMI	5
1.7.3. EĞİLME DAYANIMI	6
1.7.4. DARBE DAYANIMI.....	6
1.7.5. SERTLİK	6
1.8. POLİÜRETANLAR.....	7
1.9. HAMMADDELER	9
1.9.1. İzosiyanatlar	9
1.9.2. Polioller	11
1.9.3. Zincir Uzaticılar.....	12
1.10. BİYO ESASLI POLİOLLER.....	12
1.11. EPOKSİ YAĞLAR	13
1.12. KOMPOZİT MALZEMELER.....	15
1.13. CAM ELYAF.....	18
2. GENEL KISIMLAR.....	20
2.1. Çalışmanın Amacı ve Motivasyonu	20

3. MALZEME VE YÖNTEM.....	21
3.1. Kullanılan Malzeme ve Analiz Metotları	21
3.2. Poliol Sentezi ve Karakterizasyonu	21
3.3. Poliüretan Sentezi ve Karakterizasyonu	22
3.4. Kompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu	23
4. BULGULAR.....	25
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	29
KAYNAKLAR.....	31
EKLER	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ÖZGEÇMİŞ	32

|



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1.: Termoplastik yapısı	2
Şekil 1.2.: Termoset	3
Şekil 1.3.: Elastomer. (Demir, 2018)	3
Şekil 1.4.: Sıcaklık-Isı Akışı	5
Şekil 1.5.: Çekme Mukavemeti.....	6
Şekil 1.6.: Eğilme Dayanımı	6
Şekil 1.7.: Sertlik.....	7
Şekil 1.8.1.: Lineer poliüretan yapısı.(Howard, 2002).....	8
Şekil 1.8.2.: Poliüretanın parçalı yapısı. (2005).....	8
Şekil 1.9.1.: TDI izomer karışımlarının kimyasal yapısı. (Feldman and Barbalata, 1996) ...	10
Şekil 1.9.2.: Difenilmetilen diizosiyanatın ve polimerik formunun kimyasal yapısı. (Feldman and Barbalata, 1996)	10
Şekil 1.9.3.: Hekzametilen diizosiyanatın kimyasal yapısı.....	10
Şekil 1.9.4.: Naftalin 1,5 diizosiyanatın kimyasal yapısı. (Feldman and Barbalata, 1996) ...	11
Şekil 1.11.1.: Lipid oksidasyonu sırasında epoksit halkası oluşumu (Schaich, 2005).	14
Şekil 1.11.2.: Linoleat hidroperoksitten epoksi alilik hidroksi, epoksi alilik hidroperoksit ve epoksi alilik keto oleat oluşumu (Frankel, 2005).	15
Şekil 1.12. Kompozitlerin sınıflandırılması. (Callister, 2007).....	17
Şekil 1.13. Cam elyaf üretimi. (Onat, 2015)	18
Şekil 3.1. PMDI'in FTIR spektrumu (T. Arunkumar & S. Ramachandran, 2017).....	34
Şekil 3.2. Atık yağ poliölü ve PMDI esaslı poliüretanın FTIR spektrumu.....	35
Şekil 3.3. Elde edilen kompozit malzemeler.....	36
Şekil 4.1. Elde edilen poliüretanın TGA termogramı.....	38

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler

Açıklama

T: sıcaklık

T_g: Cam geçiş sıcaklığı

°C: Santigrat derece

MPa \equiv 1.000.000 Pa (paskal), metrik sistemin basınç birimidir

ml: Milliliter

m: Metre

mm: Milimetre

MPa: MegaPaskal

kg: Kilogram

g: gram

rpm: Dakikadaki Devir Sayısı

g/mol: Bileşiğin bir numunesinin kütesinin, o numunedeki madde miktarına bölümü.

Kısaltmalar

Açıklama

TDI: izosiyanatlar toluen diizosiyanat

MDI: Difenilmetan diizosiyanat

HDI: Hekzametilen diizosiyanat

PMDI: polimerik Difenil metilen diizosiyanat

NDI: Naftalin 1,5 diizosiyanatın kimyasal yapısı

-N=C=O: Poliüretan ve izosiyanat gruplar

-OH: polihidroksil

R1,R2: izosiyanatı grubu

n: poliüretanların yapısı

PU: poliüretanlar

CO: Hint yağı

LO•: Alkoksi radikali

ÖZET

[Poliol Bileşeni Atık Kızartma Yağından Elde Edilen Poliüretanların Cam Elyaf Kompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu]

[YÜKSEK LİSANS TEZİ]

[Muhammed HALİFEOĞLU]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

[Mühendislik Bilimleri Anabilim Dalı]

[Danışman : Doç. Dr. GÖKHAN ÇAYLI]

II. Danışman : Unvan Ad SOYAD |

Sürdürülebilir bir kalkınma için hem çevreyi koruyacak hem ekonomik olacak hem de toplumsal bir fayda sağlayacak bir yöntem veya malzeme geliştirilmesi oldukça önemlidir. Bu maksatla karbon ayak izi düşük ve mümkünse basit işlemlerle üretilebilecek ve ekonomik olarak da değerli ürünlere dönüşebilecek hammaddeler arayışı devam etmektedir.

Bu özellikler göz önünde bulundurulduğunda bitkisel yağlar özellikle de atık yağlar oldukça önemli bir yenilenebilir kaynak olarak ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada ağırlıklı olarak atık yağlardan elde edilen polioliol kullanılarak poliüretan elde edilmesi ve bu poliüretanın cam elyaf takviyeli kompozitlerinin üretimi amaçlanmıştır.

Bu maksatla atık bitkisel yağların asit ve iyot sayıları kontrol edilerek (Asit sayısı 1 olacak şekilde ve iyot sayısı 90 ve üzeri olacak şekilde) bulunan bitkisel yağlar bu çalışmada

kullanılmışlardır. Bu yağlar daha sonra hidrojen peroksit ve formik asit kompleksi ile epokside edilmiş akabinde ise bu epoksi bileşiği asetik asitle açılarak poliöl sentezlenmiştir.

Elde edilen poliölün ve PMDI izosiyanatının etkime değerlikleri incelendiğinde 100 birimlik karışımda 70 birim poliölden 30 birim ise izosiyanattan elde edilmektedir. Bu yönüyle elde edilen poliüretanın doğal kısmı en az % 70 olmaktadır.

Bu bileşim oranındaki poliöl ve izosiyanattan oluşan karışım ağırlığı 200 g/m² ve 300 g/m² olan cam elyaf örgüsü ile karıştırılarak kompozitler elde edilmişlerdir. Elde edilen kompozitlerin çekme germe testleri, poliüretan bileşiminin ise FTIR ve TGA ile çeşitli özelliklerine bakılmıştır.

Çalışma sonunda endüstriyel polimerlerin kullanılabildiği alanlarda yüksek oranda yenilenebilir kaynaklardan elde edilen doğal bir içeriğe sahip olan kompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu yapılmış olacaktır. Bu çalışmayla birlikte endüstriyel katma değeri yüksek ürünlerin elde edileceği bir malzeme elde etme imkânının yüksek olacağına inancımız tamdır.

Ocak 2022, [44] sayfa.

Anahtar kelimeler: [Poliüretan, atık yağ, cam elyaf, kompozit malzeme]

SUMMARY

[Synthesis and Characterization of Glass Fiber Composites of Polyurethanes Obtained from Polyol Component Waste Frying Oil]

[M.Sc. THESIS]

[Muhammed HALİFEOĞLU]

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

[Department of Engineering Sciences]

Supervisor : [Assoc. Prof. Dr.] GÖKHAN ÇAYLI

[Co-Supervisor : Academic Title Name SURNAME]

For a sustainable development, it is very important to develop a method or material that will protect the environment, be economical and provide social benefit. For this purpose, the search continues for raw materials with a low carbon footprint, which can be produced with simple processes if possible, and which can turn into economically valuable products.

Considering these features, vegetable oils, especially waste oils, emerge as a very important renewable resource. In this study, it is aimed to obtain polyurethane by using polyol obtained mainly from waste oils and to produce glass fiber reinforced composites in this polyurethane.

For this purpose, vegetable oils obtained by controlling the acid and iodine numbers of waste vegetable oils (acid number of 1 and iodine number of 90 and above) were used in this study. These oils were then epoxidized with hydrogen peroxide and formic acid complex, and then this epoxy compound was opened with acetic acid and polyol was synthesized.

When the effectiveness values of the obtained polyol and PMDI isocyanate are examined, 70 units of polyol and 30 units of isocyanate are obtained from 100 units of mixture. In this respect, the natural part of the polyurethane obtained is at least 70%.

Composites were obtained by mixing the mixture consisting of polyol and isocyanate in this composition ratio with a glass fiber mesh with a weight of 200 g/m² and 300 g/m². The tensile tests of the obtained composites and the various properties of the polyurethane composition with FTIR and TGA techniques were examined.

At the end of the study, the production and characterization of composites with a natural content obtained from highly renewable resources will be made in areas where industrial polymers can be used. We firmly believe that with this study, it will be possible to obtain a material from which products with high industrial added value will be obtained.

January 2022, 44 pages.

Keywords: | Polyurethane, waste oil, glass fiber, composite material |

1. GİRİŞ

1.1. POLİMERLER

Polimerler, kendilerinden alt birimde olan birimlerin yani monomerlerin birbirine bağlanmasıyla meydana gelen büyük moleküllerdir. Polimerler çoğunlukla yüksek dereceli kaynama ve erime noktasına sahiptirler. Polimerler çok sayıda monomer biriminden meydana geldiği için yüksek moleküler kütlelere sahip olma eğilimindedirler. Polimer kelimesi Yunanca poli ve mer kelimelerinden oluşmaktadır. Poli- çok anlamına gelirken, -mer ise parça anlamına gelmektedir. Polimer kelimesini 1833 yılında İsveçli kimyager Jons Jacob Berzelius (1779-1848) kullanmıştır. Ama o yıllarda şimdiki modern tanımından daha farklı bir anlam taşımaktaydı. 1920'de Alman organik kimyager Hermann Staudinger (1881-1965) modern anlayışın tanımını olan polimerlerin makromoleküllerden oluştuğunu ileri sürmüştür. (Kara, 2019)

Polimerleri farklı şekillerde sınıflandırmak mümkündür:

- **Kimyasal bileşimine göre polimerler:** Organik, inorganik
- **Yapılarına göre polimerler:** Homopolimer, Kopolimer, Terpolimer
- **İşleme esasına göre polimerler:** Termoplastikler, Termosetler
- **Kullanım alanına göre polimerler:** Plastikler, Fiberler, Kaplamalar
- **Fiziksel yapılarına göre polimerler:** Amorf, Kristalin, Yarı kristalin

1.2. POLİMER ÇEŞİTLERİ

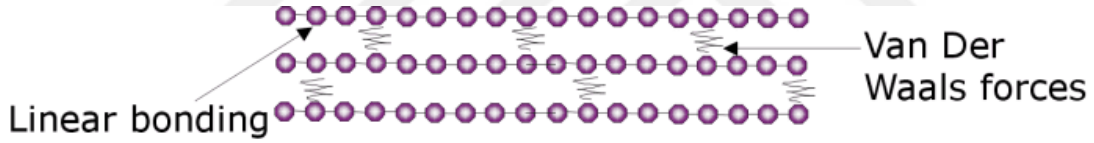
Polimer çeşitleri termoplastik polimer, termoset polimer ve elastomer polimer olmak üzere 3 temel sınıftan oluşur. Bu sınıflar arasındaki ayrım iyi uygulanan ısı altında davranışları ile tanımlanır.

- Termoplastik polimerler, kristal ya da amorf formda olabilirler. Nisbi olarak daha sünek bir davranış halindedirler, ama genellikle düşük direnişe sahiptirler.
- Isıyla sertleşen polimerler amorfudur ve çoğunlukla güçlüdür, ama kırılabilirler.

- Elastomerler ise çoğu zaman şekilsiz bir formdadır ve Tg'nin üstünde kullanılırlar. Şekil olarak kalıcı bir hasar söz konusu olmadan büyük miktarlarda elastik olarak deforme olma özelliğindedirler.

1.3. TERMOPLASTİKLER

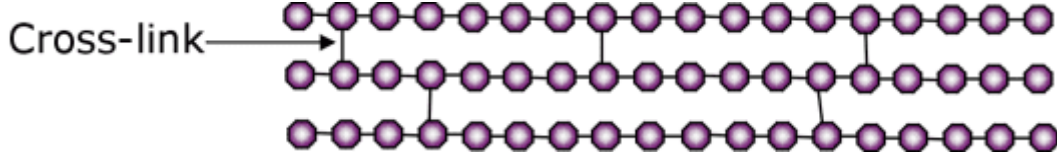
Termoplastikler kristal ya da amorf formlarında olabilirler. Uzun zincirli doğrusal bağlanmış moleküllere sahiptirler. Bu moleküller ikincil Van Der Waals kuvvetleri (ikincil bağlar) ile birbirlerine bağlanırlar. Yüksek ısı, moleküler zincirlerin uyarılmasını sağlar ve bu bağlanma kuvvetini etkiler. Moleküler zincirler birbirlerinin üzerinde hareket eder ve bu sayede viskoz bir sıvı oluşturur. Böylelikle Van Der Waals bağlarının eridiğini söylemek mümkündür. Bu ikincil bağların erime sıcaklığının, Cam geçiş (Tg) sıcaklığı olduğu öngörülebilir. Polimerin soğutulması durumunda sekonder bağlar güçlenir ve molekül zincirleri kısıtlı bir hale gelir. Bu durum, termoplastiklerin kolay bir şekilde geri dönüşümünü sağlamak için tekrar tekrar eritilebileceğini gösterir.



Şekil 1.1.: Termoplastik yapısı

1.4. TERMOSETLER

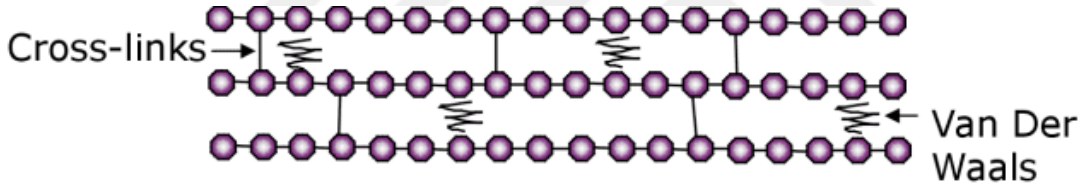
Plastiklerin uzun zincirli molekülleri, amorf bağ ile çapraz ağ içinde yer alır. Dolayısıyla bu uzun molekül zincirlerinin birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğunu söyleyebiliriz. Çapraz bağların oluşumuna kür denilir. Çapraz bağlamada, termoset plastik eritimi yapılamaz, çünkü molekül zincirleri tam olarak yerlerine yerleşir, plastik eritimi yerine Tg'nin üzerinde bir sıcaklıkla ısıtılması parçalanmasını sağlayacaktır. Termoset polimerlerinin sadece amorf halde olduğunu belirtmeliyiz. Bunun göstergesi çapraz bağlanmanın moleküler düzenlemeyi, düzenlenmiş kristal bir yapıyla inhibe etmesidir.



Şekil 1.2.: Termoset

1.5. ELASTOMERLER

Elastomerlerin bağlanma yapısı uzun moleküler zincirlerin bazen çapraz bağlanarak amorf doğrusal bağlanma şeklini oluşturmasıyla oluşur. Oda sıcaklığı, moleküler zincirlerin ikincil Van Der Waals bağlarını uyarma düzeyini çoğunlukla aşar. Ama elastomerin yapısında bulunan çapraz bağlar, deforme olduktan sonra elastomerin orijinal haline geri döndürülmesini sağlar.



Şekil 1.3.: Elastomer. (Demir, 2018)

1.6. POLİMERLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Her polimerin kendine has özellikleri olduğunu söyleyebiliriz. Genel olarak polimerlerin özelliklerini incelersek, şunları söyleyebiliriz:

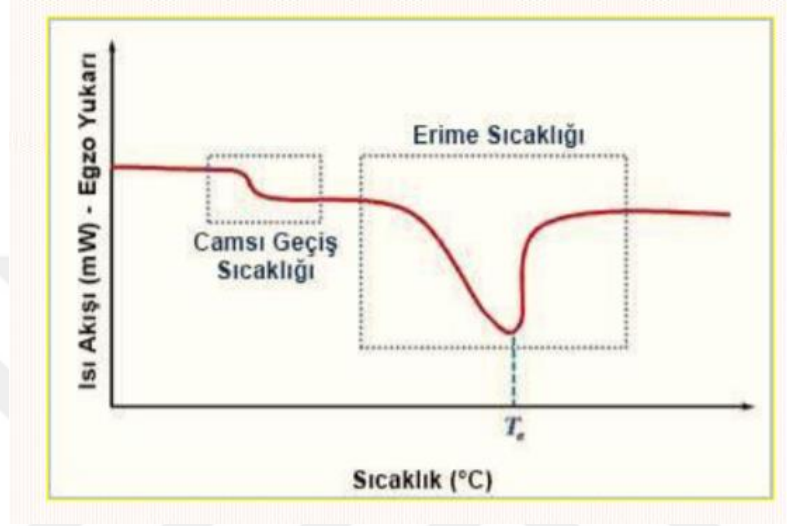
- **Kimyasallara karşı oldukça dirençli yapıda olabilir:** Örnek olarak evlerimizde bulunan plastik ambalaja sahip temizlik ürünlerini düşünürsek, bu kimyasalların cilt veya göz ile teması olması halinde ya da yutulduğunda oluşabilecek riskleri bu ambalajların üzerinde okumuşsunuzdur. Bu da, bu kimyasalları ihtiva eden termosetlerin son derece dayanıklı olduğunu göstermektedir.
- **Hem elektriksel hem de termal yalıtkanlık sağlar:** Örnek olarak yine evlerimizi düşünürsek polimer malzemelerle yapılmış ya da kaplanmış birçok ürün olduğunu

görürüz; cihazlar, cihaz kabloları ve elektrik prizleri gibi. Yine polimerik malzemeyle yapılmış buzdolabı ve derin dondurucunun köpük kısmı, tencere, tava ve cezve kulplarının yalıtkan malzemelerle yapılmış olduğunu görürüz. Kayakçıların giydiği termal iç kıyafetler ve bazı kışlık kıyafetlerin içeriğindeki elyaf dolgunun da bunlara örnek olduğunu söyleyebiliriz.

- **Polimerler ağırlık açısından ve direnç gücüne oranla genel olarak çok hafiftir:** Örnek olarak kevları düşünebiliriz. Kevlar uzay istasyonlarında, oyuncaklarda ve hatta külotlu çoraplarda yer alan narin naylon elyafta ve kurşun geçirmez yeleklerde kullanılır. Bu örneklerde kullanılan tüm plastikler alüminyum, bakır, taş, beton gibi maddelerin yoğunluğuna oranla oldukça hafif malzemelerden oluşmaktadır.
- **Çeşitli şekillerde işlenmeleri mümkündür:** Farklı yöntemler kullanılarak polimerler ameliyat ipliğinden araçların yük kısmını oluşturan bölüme kadar çeşitli şekillere dönüştürülebilirler.
- **Polimerler sınırsız özelliklere ve çeşitli renk alternatiflerine sahip malzemeler olarak görülebilir.**
- **Diğer malzemelerden alternatifsiz ürünler oluşturmak amacıyla kullanılabilir:** Polimerler sıvı geçirmezdirler ve şeffaf bir yapıları vardır. Sahip oldukları bu özellik sayesinde birçok alanda alternatifsiz olarak kullanılırlar

1.7.1. CAMSI GEÇİŞ SICAKLIĞI

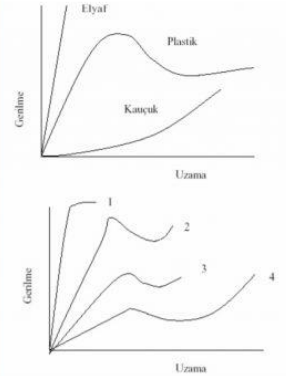
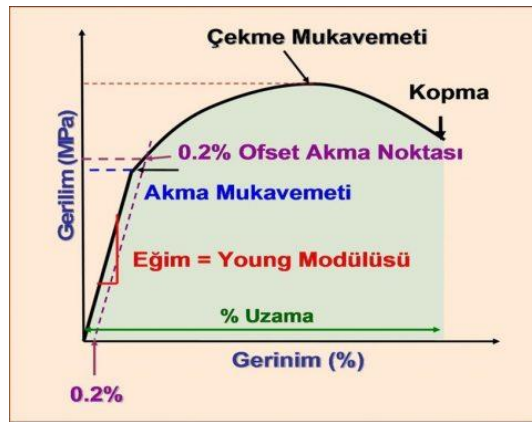
Polimer zincirinin verilen ısıyı absorblayarak harekete geçtiği sıcaklıktır. Camsi geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıkta polimer sert ve kırılğan, üzerindeki sıcaklıkta ise bükülebilir yapıdadır.



Şekil 1.4.: Sıcaklık-Isı Akışı

1.7.2. ÇEKME DAYANIMI

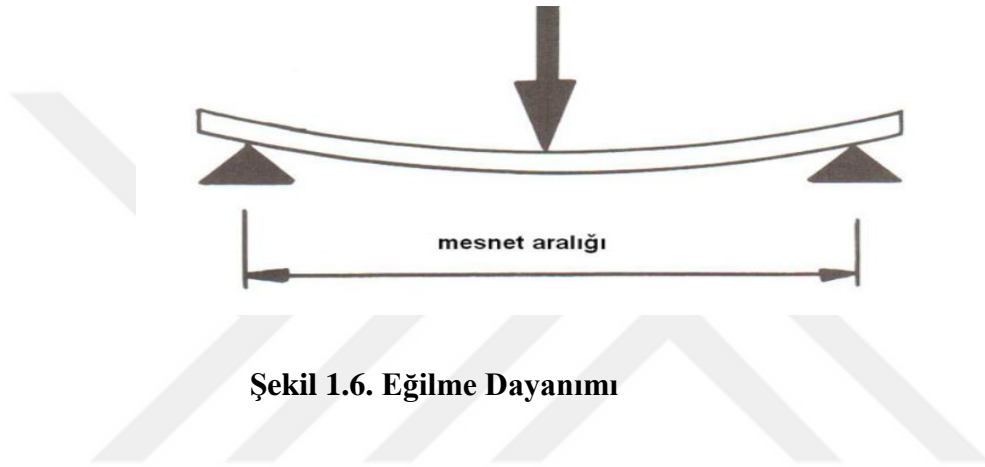
Malzemenin her iki ucundan çekme gerilmeleri ile çekildiğinde, kalıcı şekil değişiminin başladığı noktadaki çekme gerilmesi o malzemenin çekme dayanımıdır. Çekme deneyi ile tespit edilir.



Şekil 1.5.: Çekme Mukavemeti

1.7.3. EĞİLME DAYANIMI

Malzemenin ana yapısını koruyabildiği yükü bulmak için kullanılır. Genelde şekildeki gibi bir düzenek yardımıyla 3 noktadan basma işlemi yapılarak manuel veya otomatik olarak ölçüm yapılır.



Şekil 1.6. Eğilme Dayanımı

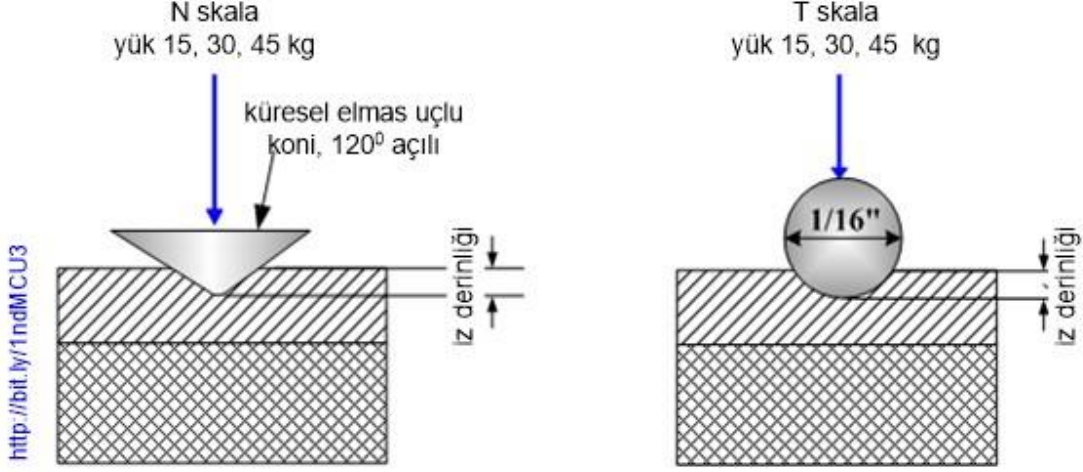
1.7.4. Darbe Dayanımı

Darbe direncinin, cisme darbe yede yük şeklinde etki eden kuvvetlere karşı cisimde beliren değişimlerdir. Bu özellikle polimerin dayanıklılığı olabilir. Darbe direncinin, bir polimerin ani yükler altında kalıcı deformasyona girmeme özelliğine bağlıdır. Yükleme hızı darbeye eşdeğer olmak kaydıyla, gerilme-uzama eğrisi altında kalan alan darbe direncinin bir ölçüsüdür.

1.7.5. Sertlik

Sertlik, genel manasıyla malzemenin deformasyona tepki olarak gösterdiği direnç şeklinde tanımlanır. Kendisi doğrudan bir büyüklük değildir. Ancak yüksek dayanımdaki bir malzemenin, daha düşük dayanımdaki bir malzeme üzerine yaptığı deformasyon üzerinden

hesaplanır. Deformasyonun küçüklüğü ile malzemenin sertliği ters orantılı bir şekilde değerlendirilir. (admin, 2019)

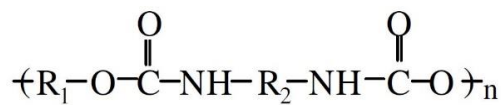


Şekil 1.7.: Sertlik ölçümünde kullanılan metotlar

1.8. POLİÜRETANLAR

Ticari olarak kullanılan poliüretanlar, polimer sınıfının en önemlilerindedir. İlk defa 1937 yılında üretilmiştir. Poliüretan, izosiyanat gruplarının ($-N=C=O$), polihidroksil gruplarıyla ($-OH$) gerçekleştirmiş olduğu ürünlerine verilen isimdir. Bu reaksiyonun gerçekleştiği esnada, hidroksil grubuna dahil olan hidrojen atomları, izosiyanat grubuna dahil olan azot atomlarına aktarılır. Dolayısıyla yalnızca karbon atomlarında değil, oksijen ve azot atomlarında da poliüretan zinciri oluşmuş olur. Poliüretanların, üreten grubunun ($-NH-CO-O-$) dışında ester, amid, eter, üre gibi çeşitli fonksiyonel grupları da içerdiği kimyasal açıdan bakıldığında gözlemlenebilmektedir. (Howard, 2002, Feldman and Barbalata, 1996)

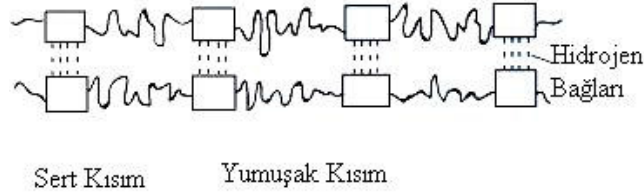
Şekil 1.8.1’de görülen lineer zincirli yapı, poliüretanların en basit yapısıdır. Bu yapıda görülen “n” ifadesi tekrar eden grup sayısını, R1 ve R2 ifadesi ise izosiyanatı grubundan yapıya katılan hidrokarbon grubunu temsil eder. (Howard, 2002)



Şekil 1.8.1.: Lineer poliüretan yapısı.(Howard, 2002)

Poliüretanların sentezlenmesi adım büyümeli polimerizasyon proseslerle sağlanır. Bu proseste reaksiyon ilerledikçe polimerin zincir uzunluğu artmaktadır. Lineer yahut termoplastik poliüretanlarda görüldüğü gibi, poliüretan zincirleri de hafifçe dallı olabilmektedir. Bununla beraber, çapraz bağlı ağı yapıda olup termoset ürün oluşturma eğiliminde olabilirler. (Feldman and Barbalata, 1996)

Poliüretanlar, parçalı yapıdadırlar. Birbiriyle iç içe girmiş sert ve yumuşak bölümlerden oluşurlar. Şekil 1.8.2’de görüldüğü üzere, polieter yahut poliester gibi polioller yumuşak bölümü oluştururken, zincir uzatıcı ve izosiyanat sert bölümü oluşturur. Sert bölümün camı geçiş sıcaklığı, yumuşak bölümünkine göre daha yüksektir. Ayrıca yumuşak bölümün camı geçiş sıcaklığı, yapıya esneklik gibi bir nitelik kazandırır. Son ürünün mekanik nitelikleri, bu iki bahsi geçen yapısal bileşenin oranıyla bağlantılı olarak değişmektedir. (Tsai et al., 1998, Yilgör and Yilgör, 1999)



Şekil 1.8.2.: Poliüretanın parçalı yapısı. (2005)

Çapraz bağlanma miktarı, poliüretanların mekanik ve yapısal niteliklerini etkileyen diğer önemli parametredir. Çapraz bağlanma oranının artmasına bağlı olarak kuvvet karşısında ortaya çıkan dirençte artma ve malzemenin uzama ölçüsünde de azalma ortaya çıkar. Bu sebeple son üründe talep edilen nitelikleri elde etmek için yumuşak ve sert bölümün oranı ve çapraz bağlanma miktarı münasip bir şekilde seçilmelidir. Mesela son derece esnek ve yumuşak poliüretan fiberlerin üretimi için yumuşak ve sert bölüm oranı, dayanıklı ve sert poliüretanların üretimi için bu orana ek olarak ikonik yahut kovalan bağlanma yoluyla yapılabilen çapraz bağlanma miktarı, esnek ve yumuşak poliüretanların üretimini için ise seçici çapraz bağlanma miktarının belirlenmesi gerekir. (Zlatanić et al., 2004, Tsai et al., 1998, Ulubayram and Hasirci, 1992, Sriram et al., 2005, Dwan'Isa et al., 2003)

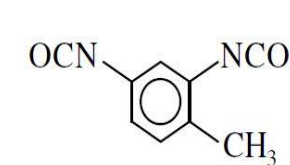
Poliüretanların ısı direnci, mükemmel mekanik nitelikleri karşısında son derece zayıftır. 80-90°C'ye kadar talep edilen mekanik özellikleri muhafaza edebilmektedir. 250°C'nin üzerinde termal bozunum başlamaktadır. Poliüretanların yapısında çapraz bağlanma miktarı ile malzemenin sıcaklık dayanıklılığı doğru orantılı bir şekilde artmaktadır. Bununla beraber, ana zincire imid tarzında heterosiklik grupların eklenmesi ile poliüretanların sıcaklık dayanıklılıklarının artırılması mümkündür. Bu şekilde imid, yüksek sıcaklığa dayanıklılığıyla poliüretanlara daha iyi termal nitelikler eklemiş olur. (Sriram et al., 2005, Senthilkumar et al., 2005)

Poliüretanların üretimi için üç grupta inceleyebileceğimiz hammaddeler şunlardır; polioller, izosiyanatlar ve zincir uzatıcılar. Elastomerler, kaplayıcılar ve köpük benzeri özel ürünler üretiminde şişirme ajanı, su, katalizör, çözücü ve yapı düzenleyici gibi tamamlayıcı maddeler kullanılır. Malzeme özellikleri geniş spektrumda ham madde seçimi, üretim yönteminin seçimi ve formülasyon ile elde edilir. Bu şekilde son ürünün çeşitliliği de elde edilmiş olur. (Feldman and Barbalata, 1996, Ulubayram and Hasirci, 1992)

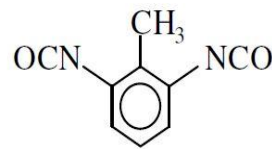
1.9. HAMMADDELER

1.9.1. İzosiyanatlar

İzosiyanatlar poliollerle reaksiyona girerek poliüretan oluştururlar. Endüstriyel üretimde ilk olarak nitro bileşikler sentezlenir daha sonra ise bu nitro bileşikler indirgenerek amin türevlerine dönüşür. Daha sonra bu maddelerin tiyonil klorür ile reaksiyona girmesi sonucu elde edilirler. Diğer izosiyanat sentez metodları laboratuvar ölçeklidir. Kullanımı en yaygın izosiyanatlar toluen diizosiyanat (TDI), difenilmetan diizosiyanat (MDI), heksametilen diizosiyanat (HDI) ve izoforon diizosiyanattır. TDI'nin yapısı, Sekil 1.9.1'te gösterilmiştir. Bu madde toluen 2,4 ve 2,6 diizosiyanat izomerlerinin karışımıdır.



Toluen 2,4 diizosiyanat

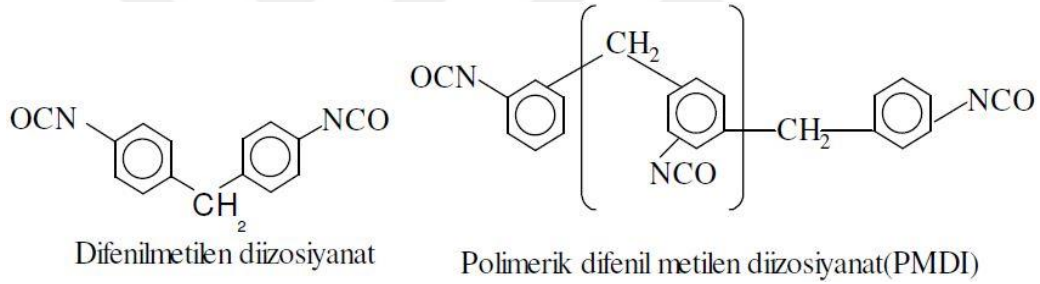


Toluen 2,6 diizosiyanat

**Şekil 1.9.1.: TDI izomer karışımlarının kimyasal yapısı.
(Feldman and Barbalata, 1996)**

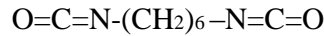
Oda sıcaklığında sıvı halde olan ve poliüretan elastomerler, köpükler ve yapıştırıcıların üretiminde kullanılan TDI karışımlarının erime noktası 5-15°C sıcaklık aralığında değişmekte olup saf 2,4 TDİnin erime noktasının 22°C olduğu bilinmemektedir. Oda sıcaklığında ve katalizör yokluğunda 4 izonasyon grubunun reaktivitesi 2 ve 6 pozisyon gruplarınınkinden fazladır. Karışımları oldukça zehirli malzemeler olduğundan kullanımında güvenlik önlemlerine son derece dikkat edilmelidir.

Difenilmetilen diizosiyanat (MDI) üretilme şekline göre saf diizosiyanat (MDI) halini ya da polimerik (PMDI) veya modifiye halini içeren formlardan biri halinde bulunabilir Şekil 1.9.2’te bu moleküllerin yapıları gösterilmiştir.



Şekil 1.9.2.: Difenilmetilen diizosiyanatın ve polimerik formunun kimyasal yapısı. (Feldman and Barbalata, 1996)

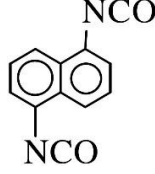
Saf MDI 37-38°C civarında eriyen bir maddedir. Polimerik formu ise %55 oranında diizosiyanatlar halinde 4,4 ve 2,4 izomerlerini, %25 oranında triizosiyanat türevlerini ve %20 yüksek poliizosiyanat türevlerini içerir. Uçuculuğu yüksek bir sıvı olan hegzemetilen diizosiyanatın yapısı ise Şekil 1.9.4’te görüldüğü şekildedir.



Şekil 1.9.3.: Hekzametilen diizosiyanatın kimyasal yapısı

Doymuş alifatik zinciri nedeniyle ışığa karşı dayanıklı sararmayan poliüretanların üretimi ve sentezinde HDI ve türevleri tercih edilir. Işığa karşı kararlılığı nedeniyle alifatik izosiyanatlar kaplama malzemeleri üretiminde kullanılırlar.

128°C'da eriyen bir katı olan Naftalin, 1,5 diizosiyanat (NDI)'ın ilk üretimi Almanya'da gerçekleşmiştir. (Feldman and Barbalata, 1996)



Şekil 1.9.4.: Naftalin 1,5 diizosiyanatın kimyasal yapısı. (Feldman and Barbalata, 1996)

1.9.2. Polioller

Yapısında en az iki -OH grubu bulunduran moleküllerdir. Poliüretan üretiminde kullanılan diğer ana bileşenlerden biri olarak kullanılmaktadır. Poliüretanların dışında başka endüstriyel polimerlerin sentezinde de polioller kullanılmaktadır.

Poliüretan sentezinde kullanılan yapılar 250–8000 g/mol civarında mol ağırlıkları olan oligomerik ürünlerdir. Aktif grup sayısı 2–8 civarında olabilir. Poliüretanların özelliklerini belirleyen en önemli etkenlerden biride poliollerin yapısıdır. Poliollerin yapısı ayarlanarak değişik mekanik özelliklere sahip poliüretanlar sentezlenebilir.

Poliüretan üretiminde kullanılan başlıca hidroksi bileşenleri homo- veya kopolimerler, homo- veya kopolimerler, poliester-polieterler veya poliizobutilen poliolleridir. Son ürünün uygulama alanına göre poliollerin seçilmesi son derece önemlidir. Mesela termal açıdan kararlı ve hidrolizasyona dirençli olan poliüretanlar üretmek için polieter polioller, solvent dayanımı iyi olan poliüretanlar üretmek için ise poliester polioller kullanılmalıdır. Şu an için endüstriyel skalada bakıldığında poliüretan üretiminde büyük oranda lineer veya dallanmış ana zincire sahip polieter polimerler kullanılmaktadır.

Poliester polioller poliüretan üretiminde kullanılan ilk kompleks polioldür. Bu sınıf moleküllerin molekül ağırlıkları 2000–4000 aralığında değişmektedir. Molekül ağırlıklarının uygun aralıkta olması sayesinde hidrojen bağı oluşturabilirler bunun dışında viskozite ve erime sıcaklıkları kullandıkları uygulamalara uygundur (Feldman and Barbalata, 1996)

1.9.3. Zincir Uzaticılar

Zincir uzatıcı maddeler adlarından da anlaşılacağı üzere belli zincir uzunluğunda olup poliüretan yapıya katıldıklarında ana zincir uzunluğunu arttırarak son ürünün niteliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynarlar. Alifatik yahut aromatik diaminler ve alifatik yahut aromatik hidroksil bileşikleri, zincir uzatıcı pozisyonunda kullanılabilir. (Feldman and Barbalata, 1996, Ulubayram and Hasirci, 1992, Baumgartner et al., 1997)

Zincir uzatıcı seçimi bazı durumlara bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Örneğin kullanılan polioller ve izosiyanat, talep edilen son ürünün mekanik nitelikleri ve maliyeti bu değişimde rol oynayabilir. İzosiyanat gruplarına karşı aromatik diaminler oldukça reaktiftir. Daha az reaktif olanlar ise hidroksil son gruplu zincir uzatıcılardır. Pratikte kullanılmayacak derecede çok reaktif uzatıcılar ise alifatik zincir uzatıcılardır. (Feldman and Barbalata, 1996)

Son ürünün sertleştirilmesinde kullanılabilecek bir malzeme olan daimin esaslı zincir uzatıcılar aromatik halka içermelerinin yanında izosiyanatlarla olan reaksiyonları sonucu içlerinde polar üre grupları da bulundurlar ve bu sayede son ürüne yüksek mekanik mukavemet kazandırır. Aromatik gruplara sahip –OH gruplu uzatıcılarda benzer etkiye sahiptirler. Diğer taraftan alifatik ve kısa zincirli olan glikol esaslı zincir uzatıcılar ise orta ve yumuşak mukavemetli ürünlerin elde edilmesini sağlarlar. (Feldman and Barbalata, 1996, Ulubayram and Hasirci, 1992, Sriram et al., 2005)

1.10. BİYO ESASLI POLİOLLER

Bitkisel yağ bazlı polioller, tipik olarak diizosiyanatların ve en az iki hidroksil grubu içeren poliollerin poliadiyonuyla hazırlanan poliüretanları (PU'lar) sentezlemek için yeşil monomerler için umut verici adaylar olarak kabul edildiğinden, dünya çapında önemli bir ilgi

görmektedir. Petrokimya kaynaklarının sömürülmesi, çevre kirliliği, sürdürülemez tükenme ve artan petrol fiyatları ile ilgili endişeleri giderek daha fazla tetikliyor; bu nedenle, yakın gelecekte PU üretiminde petrol bazlı poliollerin yerini alabilecek biyo bazlı poliollere yönelik artan bir talep var. Son zamanlarda Huntsman, BASF, Cargill, Atofina ve Oleon gibi endüstriyel şirketler, şu anda piyasada bulunan 20'den fazla türde bitkisel yağ bazlı polyester polioller geliştirmiştir.

Bitkisel yağlar, genellikle 12 ila 22 karbon atomu ve 0 ila 3 karbon-karbon çift bağı içeren yağ asidi trigliseritleridir. Hint yağı (CO) dışında çoğu trigliserit yağı, PU sentezi için poliollerde gerekli olan hidroksil gruplarını içermez. Bununla birlikte, bitkisel yağlarda bulunan reaktif kimyasal bölgeler, trigliserit molekülüne hidroksil gruplarının katılması için çeşitli yollar sunar.

Bitkisel yağdaki yapıya ve reaktif bölgelere bağlı olarak, pahalı olmayan, kolayca temin edilebilen doğal bir hammaddeyi değerli bir monomere dönüştürmek için özel yöntemler geliştirilmiştir. Karbon-karbon çift bağlarının epoksidasyonu, ardından aminler, karboksilik asitler/halojenli asitler veya alkollerle halka açılması, son yıllarda PU'lar için ticari bitkisel bazlı poliollerin hazırlanması için geniş çapta araştırılmıştır. Bitkisel yağın ozonidlere ozonolizi, ardından aldehide ve son olarak alkole indirgenmesi, izosiyanatlara karşı ikincil hidroksil gruplarından çok daha reaktif olan birincil hidroksil grupları içeren polioller oluşturur. Ek olarak, bu yöntem kullanılarak hazırlanan poliollerin hidroksil grupları, makromoleküler ağdaki tüm alifatik zincirleri sert PU'larla sonuçlanan yağ asidi zincirlerinin sonunda yer alır. (Zhang et al., 2014)

1.11. EPOKSİ YAĞLAR

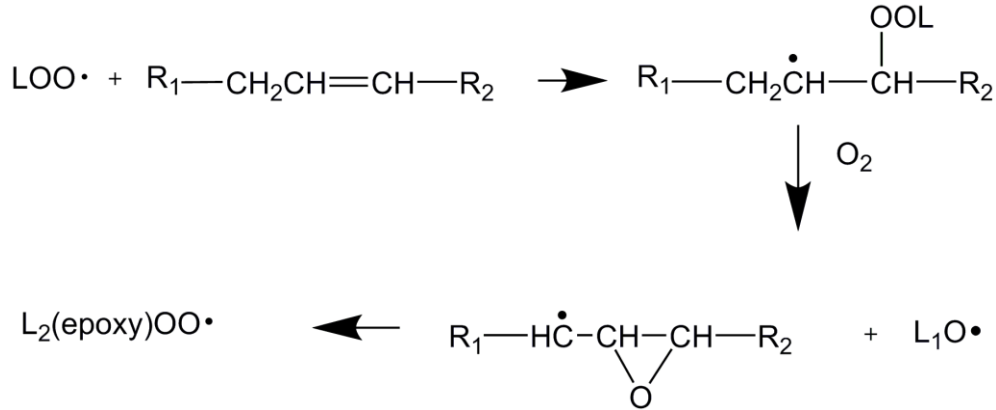
Epoksitler, oldukça reaktif oldukları ve geleneksel yöntemlerle analiz edilmesi zor oldukları için oksidasyon mekanizmalarında önemli bileşiklerdir. Ayrıca, tüm lipid oksidasyon mekanizması epoksi yağ asitlerinin oluşumuna yol açtığı için oksidasyonda ana role sahip oldukları düşünülmektedir (Schaich et al., 2012).

Epoksit halkalarının oluşumu ya çift bağı bulunduğu yerde (1. yol) ya da yakınında (2. yol) meydana gelir. Birinci yolda, izole edilmiş veya konjuge olmayan bir çift bağa bir peroksil

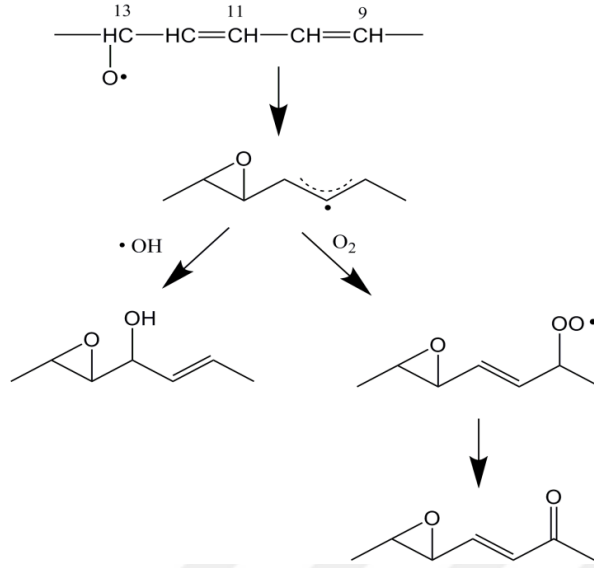
radikali eklenir ve bir alkoksi radikalının (LO•) ortadan kaldırılmasıyla epoksit oluşumu gerçekleşir (Şekil 2.4).

İkinci yolda, bir çift bağa 1,2-eklenmesiyle bir epoksialik radikalın oluşumu meydana gelir ve bu daha sonra bir epoksi radikalının siklizasyonu ile sonuçlanır (Schaich, 2005). Epoksi-hidroperoksinin çift bağ bölünmesi ile oksitlenmiş metil linoleattan oluşan epoksitlerden biri de trans-2,3-epoksioktanoik asittir (Frankel, 2005).

Alkoksi radikallerinin siklizasyonu, linoleatın hidroperoksitlerinden epoksi alilik hidroksi oluşumundan da sorumludur. Linoleat hidroperoksitlerden epoksi alilik hidroksi, epoksi alilik hidroperoksi ve epoksi alilik keto oleatın oluşumu Şekil 2.5'te gösterilmektedir. Oksitlenmiş linoleik asitten 11-hidroksi-12,13-epoksi-9-oleat ve 9-hidroksi-12,13 epoksi-10-oleat izomerleri örnek olarak verilebilir. Epoksi oluşumundan sorumlu diğer bileşikler, karşılık gelen bileşiklerden 9,10-epoksi stearat, 9,10-epoksi ester, 10,11-epoksi esterin oluşturulduğu oleat ve linolenattır (Frankel,2005).(Demirci, 2016)



Şekil 1.11.1.: Lipid oksidasyonu sırasında epoksit halkası oluşumu (Schaich, 2005).



Şekil 1.11.2.: Linoleat hidroperoksitten epoksi alilik hidroksi, epoksi alilik hidroperoksit ve epoksi alilik keto oleat oluşumu (Frankel, 2005).

1.12. KOMPOZİT MALZEMELER

Kompozit, iki ya da daha fazla fazın yahut bileşenin toplanmasıyla oluşan ve bileşenlerden daha farklı nitelikler gösteren malzemelerdir. Kompozitler, ayrı bir ara yüzle ayrılmış, mikroskobik ölçekte iki kimyasal olarak farklı fazlara sahiptir. Matris, sürekli yahut çoğu zaman çok büyük miktarda bulunan bileşene verilen isimdir. Bir kompozit, metalik, polimerik ya da seramik bir matrise sahip olabilmektedir. İkincil bileşen, matrisin mekanik ve termal özelliklerini kuvvetlendiren takviye fazı ya da ikincil faz olarak isimlendirilir. Bazen istisnalar olsa da, çoğu zaman takviye matrise göre daha güçlü ve daha serttir. Kırılgan polimer matrisinde kauçuğa benzer takviye ya da sünek metal takviye, seramik matrisinde misal olarak verilebilir. Takviye etkinliğinin belirlenmesinde takviye evresinin geometrisi, ana değişkenlerden biridir; başka ifadeyle, kompozitlerin mekanik nitelikleri, takviyenin boyutlarının ve şeklinin bir fonksiyonudur. Takviye çoğunlukla parçacıklı ya da lifli olarak tanımlanır. (Matthews and Rawlings, 1999)

Özellikle yapısal amaçlarda kullanılan kompozit malzemeler, uçak, eğlence, elektronik, otomobil ve medikal sektörler gibi çok farklı alanlarda işlevsel bir şekilde kullanılmaktadır.

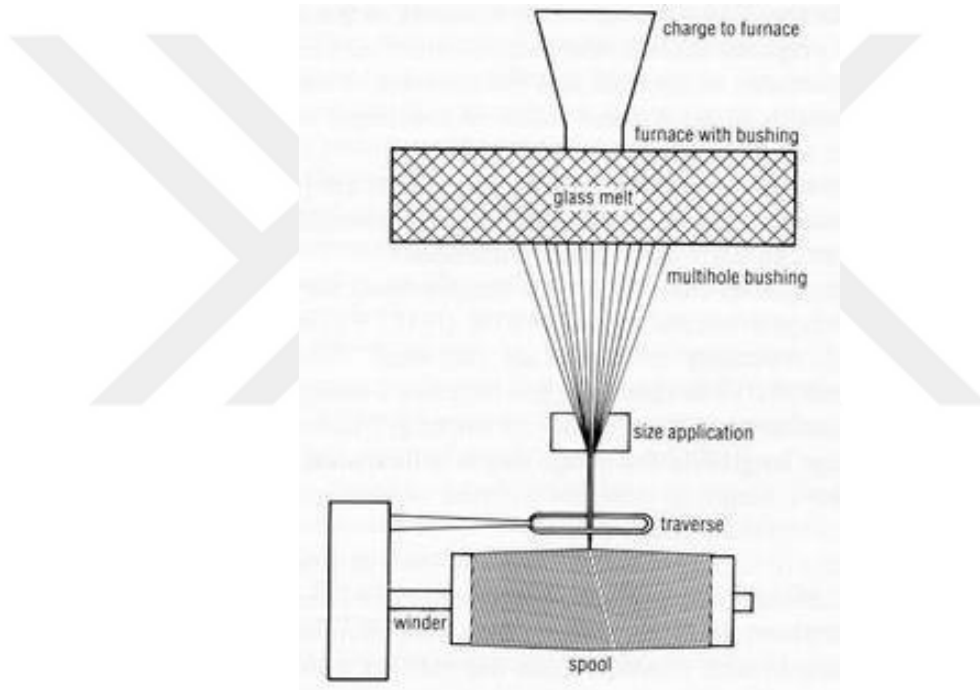
Bunun yanında maliyeti azaltmak için dolgu malzemeleri matrisin içerisine eklenerek de kullanılabilir. Kompozit malzemelerin birçok avantajları vardır, bunların arasında yüksek özgül rijitlik, yüksek özgül mukavemet, hafiflik, korozyon dayanımı, yüksek dielektrik direnç, mekanik dayanım, ısı dayanım ve tasarım esnekliği sayılabilir. (Yousif et al., 2012)

Kompozit malzemeler üç ana grupta sınıflandırılabilir: Yapısal, parçacık takviyeli ve elyaf takviyeli kompozitler. Parçacık takviyeli olan kompozitlerde, genelde parçacık fazının matristen daha sert ve rijit olması, parçacıkların yakınında bulunan matrisin hareketini engeller ve dayanımını artırır. Yüksek dayanıma, yüksek elastisite modülüne ve düşük ağırlığa sahip olmaları, elyaf takviyeli kompozitlerin üretilme amacıdır. Bu kompozitlerin matris fazı; polimer, metal ya da seramik olabilir. Yapısal kompozitlerde ise, kompoziti oluşturan bileşenlerin yanında geometriyle de ilişkili olduğu, kompozit ve homojen malzemelerin bileşiminden meydana geldiği görülmektedir. (Callister, 2007)

1.13. CAM ELYAF

Silika, alüminyum oksit, kalemant, soda gibi malzemelerden elde edilen cam elyaflar elyaf takviyeli kompozitler arasında en yaygın olanıdır. Özel olarak tasarlanmış, altında küçük delikleri olan bir ocakta eritilmiş camın itilmesiyle elde edilen lifler soğuyunca makaralara sarılarak kompozit hammaddesi haline getirilirler.

Cam elyaf malzemesinin üretimi şekil 1.13'te görülmektedir.



Şekil 1.13. Cam elyaf üretimi. (Onat, 2015)

Endüstriyel olarak halen 3 tip cam elyaf çeşidi üretilmektedir. Bunlar;

- İzolasyon tipi cam elyafı (cam yünü)
- Tekstil tipi cam elyafı
- Optik cam elyaf

Cam elyafın, çok farklı ve geniş kullanım alanları vardır. Bunun sebebi de yüksek bir sağlamlığa sahip olması, darbelere dayanıklılığı, hafifliği, düşük maliyeti ve kimyasallara

karşı oldukça dirençli olmasıdır. Mesela; kompozit ve plastik malzemelerde tekstil tipi olan cam elyafi, takviye elemanı pozisyonunda kullanılır. Ateşe karşı oldukça dirençli olması nedeniyle cam elyafının yapı sektöründe de ciddi bir kullanım alanı vardır. (ANGIN et al., 2003)

Genel olarak fiber takviyeli malzemeler, takviyesizlere göre daha sağlam bir yapıda olurlar. Cam elyaf oranı ile malzemenin sağlamlığında doğru orantılı bir şekilde artış görülür. (Rosato and Rosato, 2004)

Çeliğe kıyasla 3 kat daha sağlam olan normal cam elyaflar, çeliğin ağırlığına kıyasla daha tok bir duruş sergilemektedirler. El yatırması ürünler, genelde dokuma olmayan cam fiber ile üretilmişlerdir. Bu cam fiberler, dokuma fiberlerden üretilen ürünlere kıyasla %40 – 50 daha az sağlamlığa sahip olurlar. Ancak bazı yapılarda özellikle uygun bir biçimde dizilen fiberlerle üretilmiş kompozitler, dokuma kullanılarak üretilen kompozitlere yakın özellikler gösterirler. Hatta bazen daha iyi özellik gösterdiklerine de rastlanmıştır. (Rosato and Rosato, 2004) |

2. GENEL KISIMLAR

2.1. Çalışmanın Amacı ve Motivasyonu

Sürdürülebilir bir kalkınma için hem çevreyi koruyacak hem ekonomik olacak hem de toplumsal bir fayda sağlayacak bir yöntem ve ya malzeme geliştirilmesi oldukça önemlidir. Bu maksatla karbon ayak izi düşük ve mümkünse basit işlemlerle üretilebilecek ve ekonomik olarak ta değerli ürünlere dönüşebilecek hammaddeler arayışı devam etmektedir.

Bu özellikler göz önünde bulundurulduğunda bitkisel yağlar hele de atık yağlar oldukça önemli bir yenilenebilir bir kaynak olarak ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada ağırlıklı olarak atık yağlardan elde edilen polioller kullanılarak poliüretan elde edilmesi ve bu poliüretanında cam elyaf takviyeli kompozitlerinin üretimi amaçlanmıştır.

Bu maksatla atık bitkisel yağların asit ve iyot sayıları kontrol edilerek (Asit sayısı 1 olacak şekilde ve iyot sayısı 90 ve üzeri olacak şekilde) bulunan bitkisel yağlar bu çalışmada kullanılmışlardır. Bu yağlar daha sonra hidrojen peroksit ve formik asit kompleksi ile epokside edilmiş akabinde ise bu epoksi bileşiği asetik asitle açılarak polioller sentezlenmiştir.

Elde edilen poliollerin ve PMDI izosiyanatının etkime değerlikleri incelendiğinde 100 birimlik karışımda 70 birim poliollerden 30 birim ise izosiyanattan elde edilmektedir. Bu yönüyle elde edilen poliüretanın doğal kısmı en az % 70 olmaktadır.

Bu bileşim oranındaki polioller ve izosiyanattan oluşan karışım ağırlığı 200 g/m² ve 300 g/m² olan cam elyaf örgüsü ile karıştırılarak kompozitler elde edilmişlerdir. Elde edilen kompozitlerin çekme germe testleri, poliüretan bileşiminin ise FTIR, TGA ve DSC ile çeşitli özelliklerine bakılmıştır.

Çalışma sonunda endüstriyel polimerlerin kullanılabilirdiği alanlarda yüksek oranda yenilenebilir kaynaklardan elde edilen doğal bir içeriğe sahip olan kompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu yapılmış olacaktır. Bu çalışmayla birlikte endüstriyel katma değeri yüksek ürünlerin elde edileceği bir malzeme elde etme imkânının yüksek olacağına inancımız tamdır. |

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzeme ve Analiz Metotları

Evlerde kızartma yapıldıktan sonra biriktirilen yağlardan bu çalışmada kullanılan atık kızartma yağı elde edilmiştir. Kullanılan yağın asitlik derecesi 1 olup, iyon indisi 130 civarında çıkmaktadır. Araştırmada kullanılan diğer kimyasallar olan asetik asit, formik asit, %50 lik hidrojen peroksit, sodyum tiyosülfat, sodyum hidroksit, iyotmonobromür ve diklorometan Merck firmasından satın alınmıştır ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmışlardır.

Elde edilen maddelerin spektral karakterizasyonu Perkin Elmer marka FTIR cihazı ile, mekanik testlerinin ölçümü ise Devotrans DVG 5 tipi çekme-germe cihazı ile yapılmıştır.

3.2. Poliöl Sentezi ve Karakterizasyonu

Atık yağlardan poliöl sentezinde atık yağlar ilk olarak epoksi türevlerine çevrilmişlerdir. Daha sonra bu epoksi türevleri asetik asitle reaksiyona sokularak poliöl üretimi yapılmıştır. Tipik bir poliöl sentezi şu şekilde yapılmaktadır.

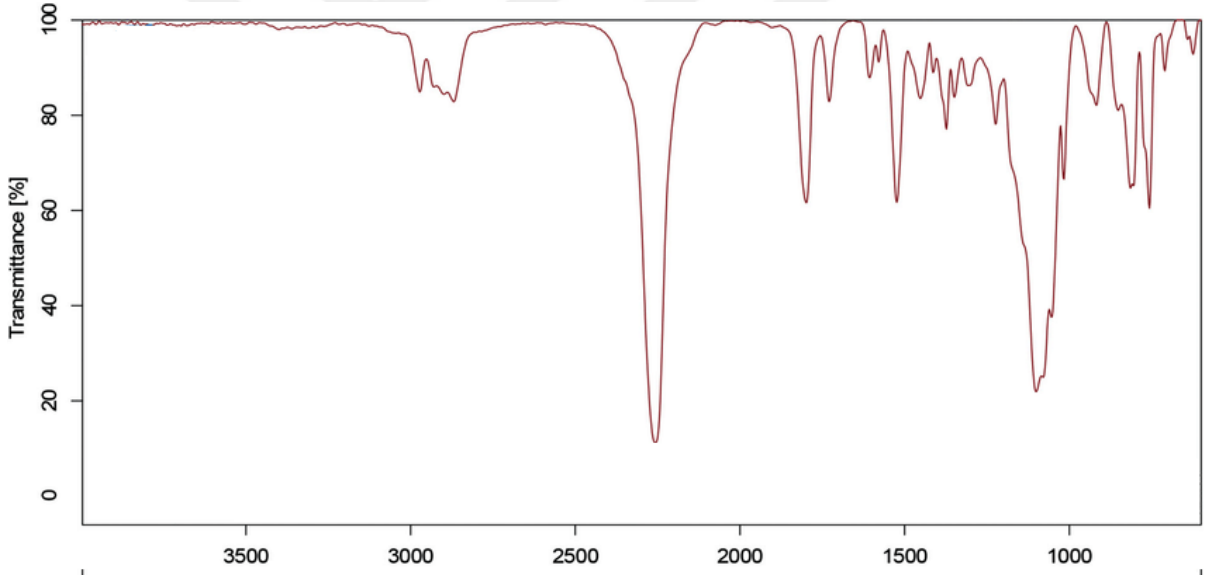
250 ml lik dibi düz bir balona 50 g analiz edilmiş (asitlik ve iyot sayısı bilinen) yağ konur bu yağa 50 ml diklorometan ve 30 g formik asit ilave edilir. Karışım buz banyosunda 0-5 °C arası bir sıcaklığa soğutulur. Soğutulan bu karışıma yavaş bir şekilde 20 g %50 lik hidrojen peroksit çözeltisi 30 dakika içinde ilave edilir. Karışım bu şekilde 1200 rpm karıştırma hızında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon tamamlandığında karışıma 50 ml daha diklorometan ilave edilerek 5 defa 100 ml çeşme suyu ile ekstrakte edilir. Daha sonra diklorometan fazı susuz sodyum sülfat ile kurutulur. Kurutulan karışımdan diklorometan döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır. Elde edilen epoksi atık yağ başka bir işleme tabi tutulmadan daha sonraki reaksiyonlarda kullanılır.

Epokside edilmiş atık yağdan poliöl eldesinde ise şu prosedür uygulanmaktadır: 250 ml lik dibi düz bir balona 50 g epokside atık yağ ve 50 g asetik asit konur. Karışım geri soğutucu takılarak 8 saat boyunca reflüks edilir. Daha sonra fazla olan asetik asit daima işlemi ile

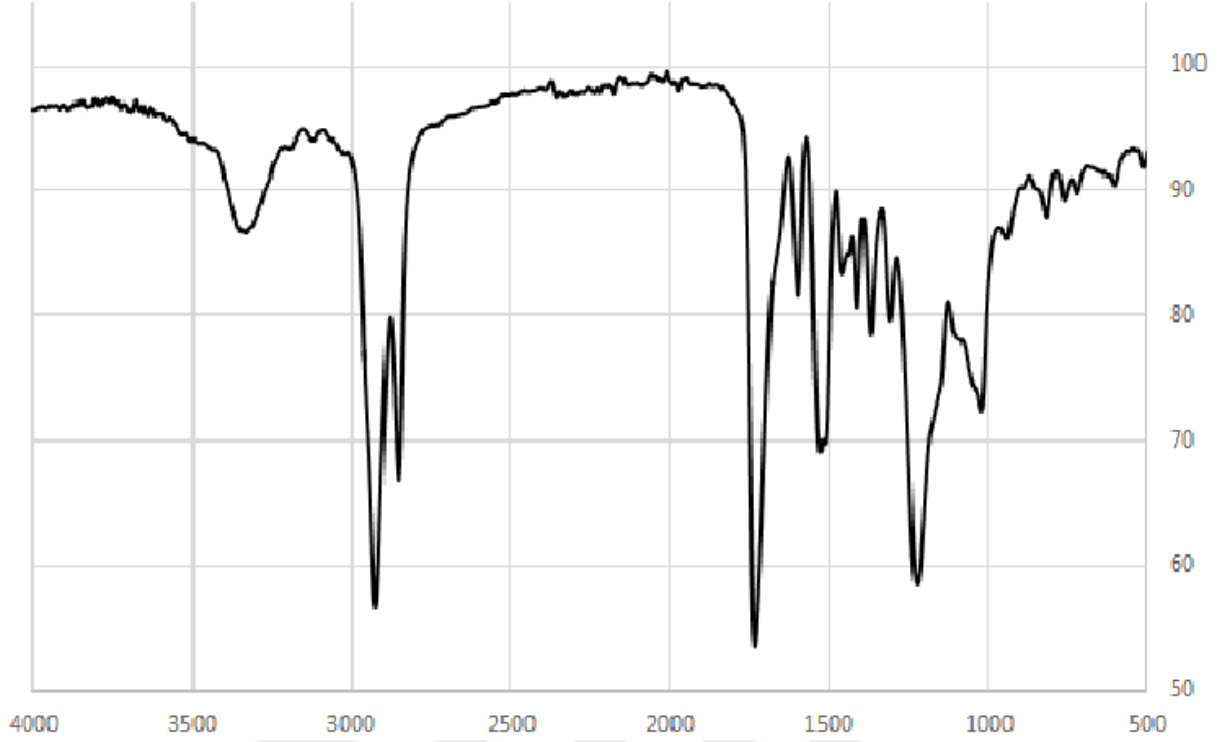
ortamdan uzaklaştırılır ve poliüretan kompozitlerin sentezinde bu madde poliöl olarak kullanılır.

3.3. Poliüretan Sentezi ve Karakterizasyonu

Elde edilen poliölün fonksiyonelliği hesaplandığında bir trigliserid başına 3,5 adet –OH grubunun düştüğü bulunmuştur (Bağlanan asetik asit miktarının ölçümüyle). Buna göre tipik bir poliüretan sentezinde 100 kısımlık karışımın 70 kısmı poliöl bileşeni 30 luk kısım ise PMDI bileşeni olarak alınmıştır. Bu karışım 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiş daha sonra post kür olarak ta 80 °C lık fırında 12 saat bekletilmiştir. Çalışmada kullanılan PMDI ve elde edilen poliüretanın ftir spektrumları şekil 1,14 ve 1,15 de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. PMDI'in FTIR spektrumu (T. Arunkumar & S. Ramachandran, 2017)



Şekil 3.2. Atık yağ poliölü ve PMDI esaslı poliüretanın FTIR spektrumu

3.4. Kompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Kompozitlerin sentezinde 100 kısımlık poliöl-PMDI karışımı çeşitli yüzdelerde cam elyafı ile karıştırılmıştır. Bu sayede %25, %50 ve %75 cam elyaf içeren kompozitler sentezlenmiş olup. Cam elyaf olarak 200 g/m² lik ve 300 g/m² lik cam elyaf dokumaları kullanılmıştır.

Kompozit üretiminde tipik olarak şu yol izlenmiştir. Mylar film arasında cam elyaf tartılarak konur. Cam elyaf miktarına göre hazırlanmış olan poliöl-PMDI karışımı cam elyafın üzerine dökülür sonra yine mylar film ile kapatılan cam elyaf üzerine bir cetvel yardımıyla poliöl-PMDI karışımının cam elyafın tamamını ıslatması sağlanır. Yüzeyin düzgün olmasına dikkat edilerek karışım oda sıcaklığında 1 gün bekletilir daha sonra yine 80 °C lik fırında 12 saat post kürlenmeye bırakılır. Süre sonunda elde edilen kompozitler başka bir işleme tabi tutulmadan testlerde kullanılır.



Şekil 3.3. Elde edilen kompozit malzemeler

4. BULGULAR

4.1 Poliol Sentezi ve Karakterizasyonu

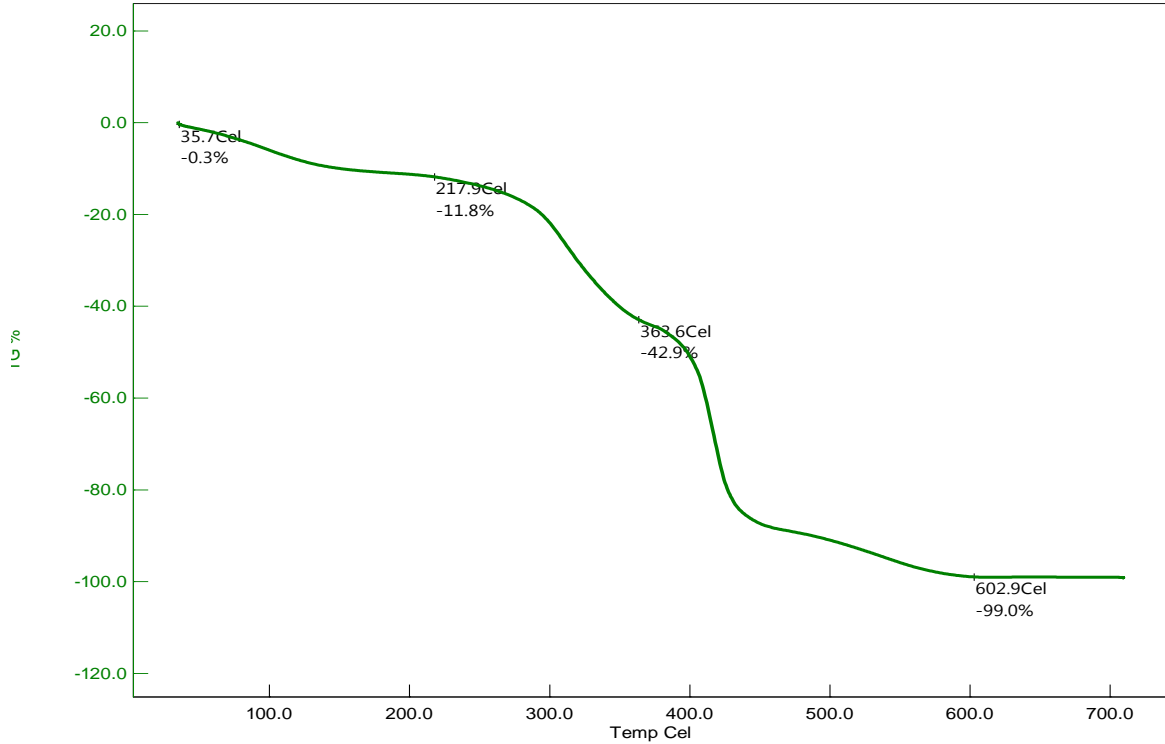
Epoksidasyon işlemi için hidrojen peroksit ve formik asit kompleksi kullanılmıştır. Atık yağ ilk olarak formik asitle soğukta karıştırılmış ve daha sonra bu karışıma damla damla hidrojen peroksit ilave edilmiştir. Reaksiyon yaklaşık 24 saat devam ettirilebilir ancak yapılan ölçümler göstermiştir ki 16 saat sonunda reaksiyon tamamlanmaktadır.

Elde edilen epoksi yağın 100 gramı 100 g asetik asit ile reaksiyona sokulduğunda ve fazla asetik asit geri distile edildiğinde yaklaşık olarak 40 g asetik asidin geri kazanıldığı tespit edildi. Bu da göstermektedir ki epoksi yağ başına 3,5 -4 civarında -OH grubu içerdiği görülmektedir. Çalışmada kullanılan diğer molekül olan polimetilen difenil diizosiyanatın molekül ağırlığı 250 g/mol olduğundan ve her molekül başına 2,5 izosiyanat düşmektedir. Ekimolar miktar bitkisel yağ esaslı poliol ve PMDI kullanıldığında her 100 birim poliüretanın 70 birimi poliol bileşeninden 30 birimi ise poliizosiyanat bileşeninden oluşmaktadır.

Elde edilen poliüretanın FTIR karakterizasyonu yapılmıştır. PMDI in FTIR spektrumunda izosiyanat gruplarının varlığından kaynaklanan 2256, 1798 cm^{-1} de sırasıyla şiddetli ve orta şiddette pikler gözlenmektedir. Poliolla karıştırılıp kürlendirildiğinde bu piklerin yok olduğu gözlenmiştir. Bu piklerin yok olması ile tüm izosiyanatların üretan gruplarına dönüştüğü görülmüştür. FTIR spektrumunda poliüretana uygun gelen pikler gözlenmiştir. Poliüretan son üründe 3335 cm^{-1} de üretan NH'nin varlığında oluşan pikleri gözlenmiştir. Bunun yanında 1596, 1530 ve 1512 cm^{-1} de amid I ve II bantlarından kaynaklanan orta şiddette piklerin oluşumu da gözlenmiştir.

Elde edilen poliüretan polimeri TGA metodu ile karakterize edilmiştir. asyon olarak TGA metotları kullanılmıştır. Malzemenin -20 °C da bir Tg gösterdiği gözlenmiştir. Elde edilen poliüretanın termal dayanımı şekil 3.4 de gösterilmektedir. Termal dayanım olarak %5 ve %50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar göz önünde bulundurulmaktadır. Elde edilen poliüretanın %5 lik kütle kaybı 108 °C civarında gerçekleşmektedir. Kütle kaybı biraz erken bir sıcaklıkta başlamakta olduğundan bu malzemenin yüksek sıcaklıklarda kullanılması pek uygun değil gibi görünmektedir. %50 kütle kaybı sıcaklığı ise 410 °C civarında bulunmuştur.

Genellikle organik malzemelerin çoğunun %50 kütle kaybı sıcaklığı bu civarlarda gözlenmektedir. Elde edilen polimerik malzemenin termal özellikleri irdelendiğinde kabaca ticari poliüretanların davranışlarına benzer olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.1. Elde edilen poliüretanın TGA termogramı

4.2. Poliüretan Sentezi ve Karakterizasyonu

Epoksidasyon işlemi için hidrojen peroksit ve formik asit kompleksi kullanılmıştır. Atık yağ ilk olarak formik asitle soğukta karıştırılmış ve daha sonra bu karışıma damla damla hidrojen peroksit ilave edilmiştir. Reaksiyon yaklaşık 24 saat devam ettirilebilir ancak yapılan ölçümler göstermiştir ki 16 saat sonunda reaksiyon tamamlanmaktadır.

Elde edilen epoksi yağın 100 gramı 100 g asetik asit ile reaksiyona sokulduğunda ve fazla asetik asit geri distile edildiğinde yaklaşık olarak 40 g asetik asidin geri kazanıldığı tespit edildi. Bu da göstermektedir ki epoksi yağ başına 3,5 -4 civarında -OH grubu içerdiği

görülmektedir. Çalışmada kullanılan diğer molekül olan polimetilen difenil diizosiyanatın molekül ağırlığı 250 g/mol olduğundan ve her molekül başına 2,5 izosiyanat düşmektedir. Ekimolar miktar bitkisel yağ esaslı polioli ve PMDI kullanıldığında her 100 birim poliüretanın 70 birimi polioli bileşeninden 30 birimi ise poliizosiyanat bileşeninden oluşmaktadır.

4.3. Kompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Elde edilen epoksi yağın 100 gramı 100 g asetik asit ile reaksiyona sokulduğunda ve fazla asetik asit geri distile edildiğinde yaklaşık olarak 40 g asetik asidin geri kazanıldığı tespit edildi. Bu da göstermektedir ki epoksi yağ başına 3,5 -4 civarında -OH grubu içerdiği görülmektedir. Çalışmada kullanılan diğer molekül olan polimetilen difenil diizosiyanatın molekül ağırlığı 250 g/mol olduğundan ve her molekül başına 2,5 izosiyanat düşmektedir. Ekimolar miktar bitkisel yağ esaslı polioli ve PMDI kullanıldığında her 100 birim poliüretanın 70 birimi polioli bileşeninden 30 birimi ise poliizosiyanat bileşeninden oluşmaktadır.

Bu oranlara bakıldığında üretilen poliüretanın %50 den fazlası yenilenebilir kaynaklardan elde edilmektedir. Ayrıca elde edilen poliüretanın çekme germe testleri yapıldığında 4 MPa gerilme dayanımı gösterdiği görülmektedir. Bu rakam endüstriyel polimerlerin gösterdiği dayanıma yakındır.

Polioli ve izosiyanat karışımı ilk başta yoğun sıvı formunda olup cam elyaf üzerine dökülerek uygulanabilir. Döküm işlemi mylar film arasında gerçekleştirildi. Oda sıcaklığında 1 gün bekletilen kompozitler daha sonra 80 °C sıcaklıktaki etüvde 1 gün daha bekletildi. Bu metotla %25, %50 ve %75 cam elyaf içeren kompozitler üretildi. Cam elyaf olarak ta ağırlığı 200 g/m² ve 300 g/m² olan dokumalar kullanıldı. Çekme germe testleri Devotrans DVG5 tipi cihazda 200 mm/dk çekme hızı ile yapıldı. En az kopma dayanımı %25 lik cam elyaf takviyeli kompozitlerde gözlemlendi 200 g/m² lik cam elyaf kompoziti 15 MPa dayanım gösterirken 300 g/m² lik kompozit ise 20 MPa lık kopma dayanımı gösterdi. %50 cam elyaf atkviyeli olanlarda ise durum daha iyi idi. 200 g/m² lik kompozit 33 Mpa lık kopma dayanımı gösterirken 300 g/m² lik cam dokuma içeren kompozit ise 39 MPa lık kopma dayanımı göstermiştir. %75 cam elyaf içeren kompozitlerin dayanımı ise en iyisi olarak kayda geçmiştir

ancak %25 ve %50 lik arasında gözlenen ve cam elyafın artmasıyla mukavemetin 2 katına çıkması şeklindeki davranış burada gözlenmemiştir. %75 cam elyaf içeren kompozitlere test yapıldığında 200 g/m² lik örgü içeren kompozitin dayanımı 45 MPa olarak ve 300 g/m² lik 65 MPa olarak ölçülmüştür.

Çalışmanın sonunda atık yağlardan yola çıkarak ticari olarak ta kullanılabilir kompozit malzemeler elde edilmiştir. |



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

[Bu çalışma sonucunda petrol kökenli kaynaklardan elde edilen endüstriyel polimerlere alternatif olabilecek polimerik kompozitler elde edilmiştir. Çalışmanın başında atık yemeklik yağlar ilk önce süzölmüş ve kurutulmuştur ardından asit ve iyot sayıları kontrol edilerek epoksidasyon işlemine tabi tutulmuşlardır.

Epoksidasyon işlemi için hidrojen peroksit ve formik asit kompleksi kullanılmıştır. Atık yağ ilk olarak formik asitle soğukta karıştırılmış ve daha sonra bu karışıma damla damla hidrojen peroksit ilave edilmiştir. Reaksiyon yaklaşık 24 saat devam ettirilebilir ancak yapılan ölçümler göstermiştir ki 16 saat sonunda reaksiyon tamamlanmaktadır.

Elde edilen epoksi yağın 100 gramı 100 g asetik asit ile reaksiyona sokulduğunda ve fazla asetik asit geri distile edildiğinde yaklaşık olarak 40 g asetik asidin geri kazanıldığı tespit edildi. Bu da göstermektedir ki epoksi yağ başına 3,5 -4 civarında -OH grubu içerdiği görölmektedir. Çalışmada kullanılan diğer molekül olan polimetilen difenil diizosiyanatın molekül ağırlığı 250 g/mol olduğundan ve her molekül başına 2,5 izosiyanat düşmektedir. Ekimolar miktar bitkisel yağ esaslı poliöl ve PMDI kullanıldığında her 100 birim poliüretanın 70 birimi poliöl bileşeninden 30 birimi ise poliizosiyanat bileşeninden oluşmaktadır.

Bu oranlara bakıldığında üretilen poliüretanın %50 den fazlası yenilenebilir kaynaklardan elde edilmektedir. Ayrıca elde edilen poliüretanın çekme germe testleri yapıldığında 4 MPa gerilme dayanımı gösterdiği görölmektedir. Bu rakam endüstriyel polimerlerin gösterdiği dayanıma yakındır.

Poliöl ve izosiyanat karışımı ilk başta yoğun sıvı formunda olup cam elyaf üzerine dökölerek uygulanabilir. Döküm işlemi mylar film arasında gerçekleştirildi. Oda sıcaklığında 1 gün bekletilen kompozitler daha sonra 80 °C sıcaklıktaki etüvde 1 gün daha bekletildi. Bu metotla %25, %50 ve %75 cam elyaf içeren kompozitler üretildi. Cam elyaf olarak ta ağırlığı 200 g/m² ve 300 g/m² olan dokumalar kullanıldı. Çekme germe testleri Devotrans DVG5 tipi cihazda 200 mm/dk çekme hızı ile yapıldı. En az kopma dayanımı %25 lik cam elyaf takviyeli kompozitlerde gözlendi 200 g/m² lik cam elyaf kompoziti 15 MPa dayanım gösterirken 300 g/m² lik kompozit ise 20 MPa lık kopma dayanımı gösterdi. %50 cam elyaf atkviyeli

olanlarda ise durum daha iyi idi. 200 g/m² lik kompozit 33 Mpa lik kopma dayanımı gösterirken 300 g/m² lik cam dokuma içeren kompozit ise 39 MPa lik kopma dayanımı göstermiştir. %75 cam elyaf içeren kompozitlerin dayanımı ise en iyisi olarak kayda geçmiştir ancak %25 ve %50 lik arasında gözlenen ve cam elyafın artmasıyla mukavemetin 2 katına çıkması şeklindeki davranış burada gözlenmemiştir. %75 cam elyaf içeren kompozitlere test yapıldığında 200 g/m² lik örgü içeren kompozitin dayanımı 45 MPa olarak ve 300 g/m² lik 65 MPa olarak ölçülmüştür.

Çalışmanın sonunda atık yağlardan yola çıkarak ticari olarak ta kullanılabilen kompozit malzemeler elde edilmiştir. Bu kompozitler inşaat sektöründen makine sanayiine kadar çeşitli alanlarda kullanılabilme imkânına sahiptir. Bu çalışma sonunda ayrıca bu poliüretan malzemenin karbon elyaf takviyeli kompozitlerinin ve ayrıca nanokompozitlerinin özellikleriyle alakalı çalışmalar için umut vaat eden sonuçlar elde edilmiştir.

Çevresel kaygılar ve sürdürülebilir kalkınma gibi günümüz popüler konuları düşünüldüğünde bu çalışmayla tanıtılan malzemenin her iki konuda oldukça olumlu katkıları olduğu görülmektedir. Bitkisel faaliyet sonunda havadaki karbondioksitin yağa dönüştürülmesi ve bu yağın daha sonra polimerik bir yapı içerisinde katı bir forma dönüşmesi ve atmosferden çekilmesi söz konusudur. Bu sayede karbon emisyonlarına olumlu bir katkı yapılmaktadır. İlave olarak yağ üretimi için tarımsal faaliyet gerektiğinden iş gücü yaratılmasına pozitif bir katkıda yapılmaktadır. |

KAYNAKLAR

2005.

- ADMIN. 2019. Polimerler Nedir? Available: <https://www.ceyrekmuhendis.com/polimerler-nedir/>.
- CALLISTER, W. 2007. Materials Selection and Design Considerations. *Materials Science and Engineering-An Introduction. 7th ed.: John Wiley & Sons, Inc*, 577-619.
- DEMİR, B. 2018. Polimer Nedir? Polimer Çeşitleri Nelerdir? Nasıl elde edilir? Nerelerde Kullanılır? Available: <https://malzemebilimi.net/polimer-nedir-polimer-cesitleri-nelerdir.html>.
- DEMİRCI, M. 2016. *Fotooksidasyon Sırasında Oluşan Epoksi Yağ Asitlerinin İncelenmesi*. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- FELDMAN, D. & BARBALATA, A. 1996. *Synthetic polymers: technology, properties, applications*, Springer Science & Business Media.
- GULTEKİN, G. 2006. *PRODUCTION OF YAG ACID BASED POLYURETHANE FILMS FOR WOUND DEATH APPLICATIONS*. ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY.
- HOWARD, G. T. 2002. Biodegradation of polyurethane: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 49, 245-252.
- KARA, B. 2019. Polimer nedir? Available: <https://ungo.com.tr/2019/11/polimer-nedir/>.
- ONAT, A. 2015. Kompozit malzemeler ders notu. *Sakarya Meslek Yüksekokulu Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü Metalurji Programı*.
- ŞİŞMANOĞLU, S. 2020. *PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE MATRIX ECOCOMPOSITES*.
- ZHANG, C., DING, R. & KESSLER, M. R. 2014. Reduction of epoxidized vegetable oils: a novel method to prepare bio- based polyols for polyurethanes. *Macromolecular rapid communications*, 35, 1068-1074.

T. Arunkumar & S. Ramachandran (2017) Surface coating and characterisation of polyurea for liquid storage, *International Journal of Ambient Energy*, 38:8, 781-787, DOI: 10.1080/01430750.2016.1222966