



ATIK BİYOKÜTLEDEN BİYOPOLİOL ÜRETİMİ

İÇİN OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI VE

POLİÜRETAN KÖPÜK SENTEZİ

Yüksek Lisans Tezi

Ahmet ERDEM

Eskişehir, 2024

ATIK BİYOKÜTLEDEN BİYOPOLİOL ÜRETİMİ
İÇİN OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI VE
POLİÜRETAN KÖPÜK SENTEZİ

Ahmet ERDEM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Murat ERDEM

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kasım 2024

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ahmet ERDEM'in "ATIK BİYOKÜTLEDEN BİYOPOLİOL ÜRETİMİ İÇİN OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI VE POLİÜRETAN KÖPÜK SENTEZİ" başlıklı tezi 18/11/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Üye (Tez Danışmanı)

Üye

Üye

Unvanı Adı Soyadı

: Prof. Dr. Murat ERDEM

: Prof. Dr. Temel ÖZEK

: Prof. Dr. Hande ÇELEBİ

İmza

.....

.....

.....

Prof. Dr. Semra KURAMA

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

18/11/2024

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Yüksek Lisans ğrencisi Ahmet ERDEM, “Atık Biyokütleden Biyopoliol retimi İçin Optimizasyon alışmaları ve Poliüretan Köpük Sentezi” başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımda incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Danişmanı
Prof. Dr. Murat ERDEM

ÖZET

ATIK BİYOKÜTLEDEN BİYOPOLİOL ÜRETİMİ İÇİN OPTİMİZASYON

ÇALIŞMALARI VE POLİÜRETAN KÖPÜK SENTEZİ

Ahmet ERDEM

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kasım 2024

Danışman: Prof. Dr. Murat ERDEM

Bu çalışmada, bir endüstriyel atık olan domates posasından asit katalizli solvotermal sıvılaştırma yöntemiyle biyopoliol elde edilmiş, bu biyopoliol kullanılarak poliüretan köpükler sentezlenmiştir. Sıvılaştırma süreci, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı ve katalizör miktarı değişkenlerine göre optimize edilmiş/deneysel tasarım yapılmış ve bir model oluşturulmuştur. Biyopolioller hidroksil sayısı, asit ssıysı ve viskozite değerleri belirlenerek karakterize edilmiştir. Poliollerin hidroksil sayıları 306-500 mg KOH/g, viskozite değerleri ise 318-1070 cP aralığında değişmiştir. Biyopolioller kullanılarak farklı miktarlarda şişirici ajan (su) ve katkı içeren köpükler sentezlenmiştir. Katkı olarak sıvılaştırma işlemi sonrası kalan ikincil atık (sıvılaşmayan domates posası) kullanılmıştır. Köpüklerin ortalama hücre boyutu, yoğunluk, açık/kapalı hücre oranı, termal iletkenlik ve basma dayanımı özellikleri incelenmiştir. Biyopoliol ve katkı içeren köpüklerde bu değerler 39,33-41,46 mW/m.K ve 146,5-160 kPa aralığında değişmiştir. Köpük formülasyonunda su içeriğindeki artış açık hücre oranını ve ortalama hücre boyutunu belirgin biçimde arttırırken, yoğunluğun azalmasına neden olmuştur. Bu değişimlerin bir sonucu olarak, termal iletkenlik artmış, basma dayanımı ise azalmıştır. Diğer yandan katkı varlığı, köpüklerde termal iletkenliği düşük katkı oranında (%1) az da olsa düşürürken, basma dayanımını arttırmıştır.

Anahtar Sözcükler: Domates posası, Asit katalizli solvotermal sıvılaştırma, Biyopoliol, Poliüretan köpük, Deneysel tasarım

ABSTRACT

OPTIMIZATION STUDIES FOR BIOPOLYOL PRODUCTION FROM WASTE BIOMASS AND SYNTHESIS OF POLYURETHANE FOAM

Ahmet ERDEM

Chemistry Department

Programme in Physical Chemistry

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, November 2024

Supervisor: Prof. Dr. Murat ERDEM

In this study, biopolyol was obtained from tomato pulp, an industrial waste, by acid-catalyzed solvothermal liquefaction method, and polyurethane foams were synthesized using this biopolyol. Optimized/experimental design was made according to the liquefaction process, reaction time, reaction temperature and catalyst amount variables, and a model was created. Biopolyols were characterized by determining hydroxyl number, acid number and viscosity values. Hydroxyl numbers of polyols varied between 306-500 mg KOH/g, and viscosity values varied between 318-1070 cP. Foams containing different amounts of blowing agent (water) and additives were synthesized using biopolyols. Secondary waste remaining after liquefaction process (non-liquefied tomato pulp) was used as additive. Average cell size, density, open/closed cell ratio, thermal conductivity and compressive strength properties of the foams were investigated. In foams containing biopolyol and additives, these values varied between 39.33-41.46 mW/m.K and 146.5-160 kPa. The increase in water content in the foam formulation significantly increased the open cell ratio and average cell size, while decreasing the density. As a result of these changes, thermal conductivity increased and compressive strength decreased. On the other hand, the presence of additives slightly decreased thermal conductivity in foams at low additive ratio (1%), while increasing compressive strength.

Keywords: Tomato pulp, Acid-catalyzed solvothermal liquefaction, Biopolyol, Polyurethane foam, Experimental design

TEŞEKKÜR

Bilgi birikimi ve tecrübeleri ile hem akademik hem de sosyal hayatta bana yol gösteren, desteklerini esirgemeyen ve tez çalışmalarımda bana rehberlik eden tez danışmanım Prof. Dr. Murat ERDEM'e

Yüksek öğrenim hayatım boyunca, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen, her koşulda destekçim olan, hocam, abim, Dr. Öğr. Üyesi Emre AKDOĞAN'a

Tez çalışmalarım sırasında analiz ve hammadde desteği sağlayan Arçelik A.Ş., Ravago Petrokimya Üretim A.Ş., Akkim Kimya ve Tat Gıda'ya

Her zaman yanımda olan ve beni cesaretlendiren annem Bakize ERDEM, babam Mehmet ERDEM ve kardeşim Sevim ERDEM'e

Edindiğim tüm başarıların arkasındaki en büyük motivasyonum, her koşulda yanımda olacağını bildiğim, bana ben değil biz demeyi öğreten canım eşim Duygu ERDEM'e

Yakın zamanda hayatıma giren ve yarınlarıma anlam katan canım kızım İdil ERDEM'e

Üzerinde bulunduğum topraklarda vicdanı hür ve bağımsız bir şekilde yaşayabilmemde emeği olan başta Mustafa Kemal ATATÜRK ve tüm silah arkadaşlarına

En içten sevgi, saygı ve hürmetlerimi sunar, teşekkür ederim.

Ahmet ERDEM

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmamın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Ahmet ERDEM

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI.....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
DANIŞMAN ONAYI.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
TABLolar DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Poliüretanlar.....	1
1.1.1. İzosiyanatlar.....	3
1.1.2. Polioller.....	4
1.1.3. Yüzey aktif maddeler.....	6
1.1.4 Şişirici ajanlar.....	7
1.1.5. Katalizörler.....	8
1.2. Poliüretan Köpükler.....	9
1.3. Biyopoliol kavramı.....	10
1.4. Deney tasarımı.....	13
1.5. Literatür Taraması.....	15
1.6. Tezin Kapsam ve Amacı.....	20
2. MATERYAL VE METOT.....	21
2.1. Kimyasallar.....	21
2.2. Biyopoliol Eldesi ve Karakterizasyonu	21
2.2.1. Domates posasının içerik analizi.....	21
2.2.2. Sıvılaştırma reaksiyonu ve biyopoliol eldesi.....	24
2.2.3. Deney tasarımı.....	25

2.2.4. Biyopoliol karakterizasyonu.....	27
2.3. Poliüretan Köpük Eldesi.....	28
2.4. Köpük Karakterizasyonu.....	30
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
3.1. Biyokütle İçeriği.....	33
3.2. Biyopoliol Karakterizasyonu.....	33
3.2.1. Hidroksil sayısı, asit sayısı ve viskozite sonuçları.....	33
3.3. İstatistiksel Analiz.....	37
3.3.1. Modelin uygunluğu.....	37
3.3.2. Model optimizasyonu.....	38
3.3.3. Model doğrulama.....	40
3.4. FT-IR sonuçları.....	41
3.5. Köpük Karakterizasyonu.....	42
3.5.1. Açık hücre oranı, yoğunluk ve ortalama hücre boyutu.....	42
3.5.2. Termal iletkenlik.....	46
3.5.3. Basma dayanımı.....	48
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	49
4.1. Sonuçlar.....	49
KAYNAKÇA.....	51
ÖZGEÇMİŞ.....	

TABLÖLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1. Çeşitli florokarbon şişirici ajanların özellikleri.....	7
Tablo 2.1. Domates posasının sıvılaştırılması için belirlenen deney aralık seviyeleri.....	26
Tablo 2.2. Sıvılaştırma reaksiyonları için MKT matrisi, tahmin edilen ve deneysel yanıt sıvılaştırma verimi değerleri.....	26
Tablo 2.3. Köpüklere ilişkin formülasyonlar.....	29
Tablo 3.1. Domates posasının sıvılaştırması sonucu elde edilen poliollerin hidroksil sayısı, asit sayısı ve viskozite değerleri.....	34
Tablo 3.2. DP'nin AKSS süreci için varyans analizi (ANOVA).....	36
Tablo 3.3. FT-IR spektrumlarındaki fonksiyonel gruplar.....	40

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. PU uygulama alanları	1
Şekil 1.2. PU oluşum reaksiyonu.....	2
Şekil 1.3. Poliüretan yapısı üzerindeki yumuşak ve sert bölgeler.....	3
Şekil 1.4. Aromatik ve alifatik izosiyanat türlerinin kimyasal yapıları.....	4
Şekil 1.5. Polieter poliol ve poliester poliole örnekler.....	5
Şekil 1.6. a) Silikon yağı/polidimetilsiloksan yapısı b) ABA kopolimer yapısı c) Graft kopolimer yapısı d) Dallanmış yapı.....	6
Şekil 1.7. İzosiyanat ve katalizör arasındaki reaksiyon.....	8
Şekil 1.8. İzosiyanatın poliol ve su ile reaksiyonu.....	10
Şekil 1.9. Kaynaklarına göre farklı biyokütle çeşitleri.....	11
Şekil 1.10. Biyokütlenin sıvılaştırılmasına ait ana reaksiyon.....	12
Şekil 1.11. Optimizasyon akış şeması.....	14
Şekil 2.1. a) Öğütme öncesi ve sonrası domates posası b) Halkalı değirmen bileşenleri c) Halkalı değirmen cihazı d) Eleme sistemi bileşenleri e) Eleme sistemi görseli.....	22
Şekil 2.2. Hemiselüloz tayininde NaOH ile muamele reaksiyonuna ait görsel..	23
Şekil 2.3. Sıvılaştırma reaksiyonuna ait görsel.....	25
Şekil 2.4. Köpük eldesinin şematik gösterimi.....	29
Şekil 2.5. Isı akış ölçer cihazı.....	30
Şekil 2.6. Zwick/ Roell Universal test cihazına ilişkin görsel.....	31
Şekil 2.7. Gaz piknometresi görseli.....	32

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1. Katalizör oranı ve reaksiyon sıcaklığının SV üzerine etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey ve kontur grafikler.....	37
Şekil 3.2. Katalizör oranı ve reaksiyon süresinin SV üzerine etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey ve kontur grafikleri.....	38
Şekil 3.3. Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin SV üzerine etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey ve kontur grafikleri	38
Şekil 3.4. DP, İkincil atık ve BP için FTIR spektrumları.....	39
Şekil 3.5. Köpüklerin açık hücre oranı.....	41
Şekil 3.6. Köpüklerin yoğunluk değerleri.....	42
Şekil 3.7. Köpüklerin hücre boyutu değerleri.....	43
Şekil 3.8. Köpüklerin SEM görüntüleri.....	44
Şekil 3.9. Köpüklerin termal iletkenlik değerleri.....	47
Şekil 3.10. Köpüklerin basma dayanımı değerleri.....	48

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

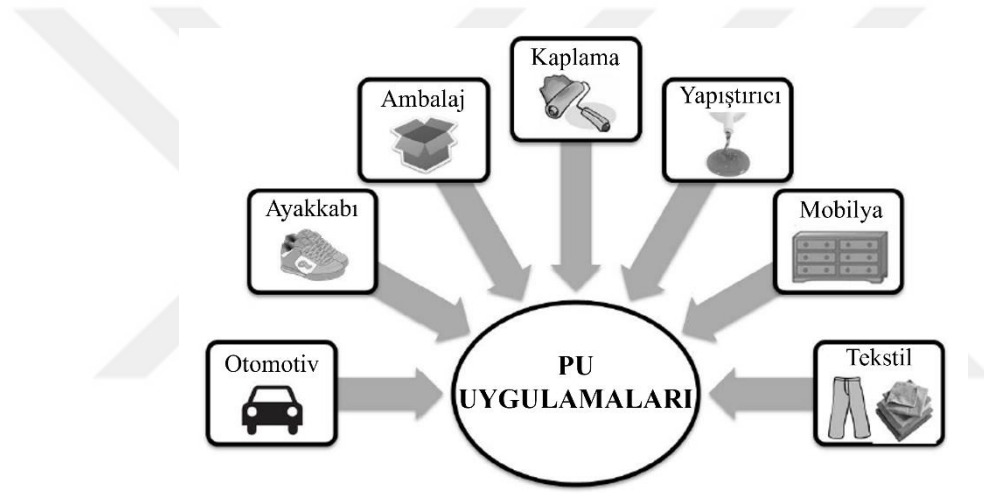
AHO	: Açık hücre oranı
AS	: Asit sayısı
AKSS	: Asit katalizli solvotermal sıvılaştırma
ATH	: Alüminyum trihidroksit
ANOVA	: Varyans analizi
APP	: Amonyum polifosfat
BP	: Biyopoliol
B_0	: Kesişim
CNT	: Karbon nanotüp
DP	: Domates posası
DAP	: Diamonyum fosfat
DMA	: Dinamik mekanik analiz
DPP	: Difenil fosfit
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HS	: Hidroksil sayısı
HMDI	: Disikloheksil diizosiyanat
IPDI	: İzoforon diizosiyanat
ii	: İkinci dereceden etki katsayısı
iii	: Etkileşim etki katsayısı
k	: Faktör sayısı
LOI	: Limit oksijen indeksi
MKT	: Merkezi kompozit tasarım
MDI	: Metilen difenil diizosiyanat
N	: Deney sayısı
NaOH	: Sodyum hidroksit
n	: Bağımsız faktör sayısı
OHB	: Ortalama hücre boyutu
OP	: Alüminyum dietil fosfinat
PU	: Poliüretan

PUK	: Poliüretan köpük
PEG	: Polietilen glikol
pMDI	: Polimerik metilen difenil diizosiyanat
POSS	: Polihedral oligomerik silseskioksan
R^2	: Regresyon katsayısı
SA	: Sülfürik asit
SV	: Sıvılaştırma verimi
SPK	: Sert Poliüretan köpük
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TDI	: Toluen diizosiyanat
TGA	: Termogravimetrik analiz
TEMED	: Tetrametiletildiamin
X_1	: Katalizör miktarı
X_2	: Reaksiyon sıcaklığı
X_3	: Reaksiyon süresi
X_i, X_j	: Bağımsız değişkenler için kodlanmış seviyeler
Y	: Yanıt
YAM	: Yüzey aktif madde
YYY	: Yanıt yüzey yöntemi

1. GİRİŞ

1.1. Poliüretanlar

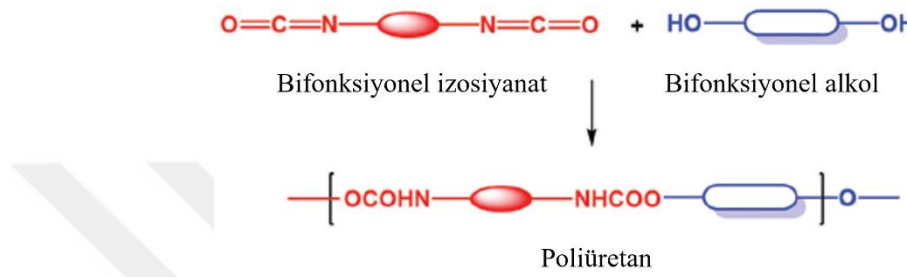
Poliüretanlar (PU'lar) hem endüstride hem de günlük yaşamda geniş bir uygulama alanına sahip polimerik malzemelerdendir. Sahip oldukları yüksek ısı yalıtımı, mükemmel aşınma ve su direnci, yüksek mekanik mukavemet, biyouyumluluk ve kimyasal direnç gibi fiziksel özellikler, PU'ların çeşitli uygulamalarda tercih edilmesini sağlamaktadır. PU'lar başlıca ayakkabı tabanları, otomobil koltukları, yalıtım malzemeleri, boya, tekstil elyafları, kaplama ve elastomer imalatında kullanılmaktadır (Malani vd., 2021). PU uygulama alanları Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1 PU uygulama alanları (Alves vd., 2012)

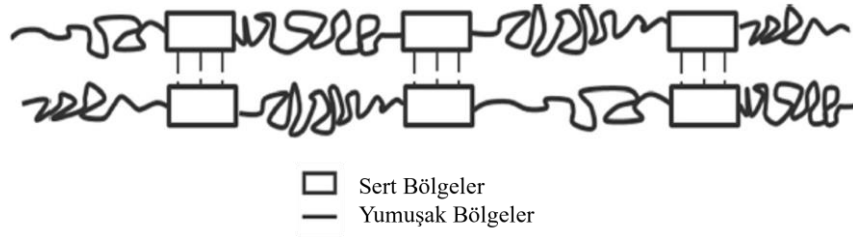
İkinci Dünya Savaşı öncesinde, 1937 yılında Dr. Otto Bayer ve çalışma arkadaşları ilk PU'yu elde etmişlerdir. Diizosiyanat ve poliester diolünün arasında gerçekleşen reaksiyon PU endüstrisinin oluşmasına neden olmuştur. Başlangıçta, İkinci Dünya Savaşı sırasında kullanılan elastik kauçuğa alternatif olarak geliştirilmesine rağmen, uyarlanabilirliği sayesinde dokuma elyaflar ve metaller gibi malzemelerin yerini almıştır. 1952 yılında poliizosiyanatlar ticari olarak piyasa sunulmuş ve toluen diizosiyanat (TDI) ile poliester polioliolünün reaksiyonu sonucu ticari ölçekte PU üretimi başlamıştır. PU'lar günümüzde plastik, kaplama, yapıştırıcı, sızdırmazlık malzemeleri ve elastomer endüstrilerinde en büyük pazar paylarından birine sahiptirler (Das ve Mahanwar, 2020).

PU'lar, birden fazla reaktif hidroksil (-OH) grubu içeren polioller ile iki ya da daha fazla reaktif izosiyanat (-NCO) grubu içeren diizosiyanat veya poliizosiyanatların reaksiyonu sonucu oluşurlar. Hidroksil grubunun nükleofilik oksijeni ile izosiyanat grubunun elektrofilik karbonu arasında gerçekleşen çoklu katılma reaksiyonu sonucu üretan bağları oluşmaktadır (Desai vd., 2023). PU oluşum reaksiyonu Şekil 1.2'de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. PU oluşum reaksiyonu (Desai vd., 2023)

PU'lar üretan gruplarına ek olarak, eter, ester, üre ve bazı aromatik bileşikler gibi başka gruplar da içerirler. PU'ların sentezlenebileceği kaynakların çok çeşitli olması nedeniyle istenilen özelliklerde farklı uygulama alanlarına sahip çeşitleri elde edilmektedir. İstenilen özellik ve uygulama alanlarına göre PU'lar esnek, sert, su esaslı, termoplastik, yapıştırıcı, sızdırmazlık malzemesi, bağlayıcı, kaplama ve elastomer gibi birkaç farklı sınıfa ayrılabilirler (Akindoyo vd., 2016). PU sentezinde kullanılan farklı tip polioller ve izosiyanatlar PU üzerinde farklı bölgelerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu bölgeler nihai üründe yumuşaklık, sertlik veya esneklik gibi özelliklerin kazandırılmasında rol alırlar. Polioller, zincir uzunluğunu artırma eğiliminde olan yapılar olup, PU üzerinde yumuşak bölgeleri oluştururken, son ürüne esneklik sağlamaktadır. Kısa zincirli izosiyanat molekülleri, doğası gereği sert ve esnek olmayan kompakt bölgelerin oluşmasına neden olurlar (Das ve Mahanwar, 2020). Şekil 1.3'te PU yapısı üzerindeki yumuşak ve sert bölgeler gösterilmektedir.

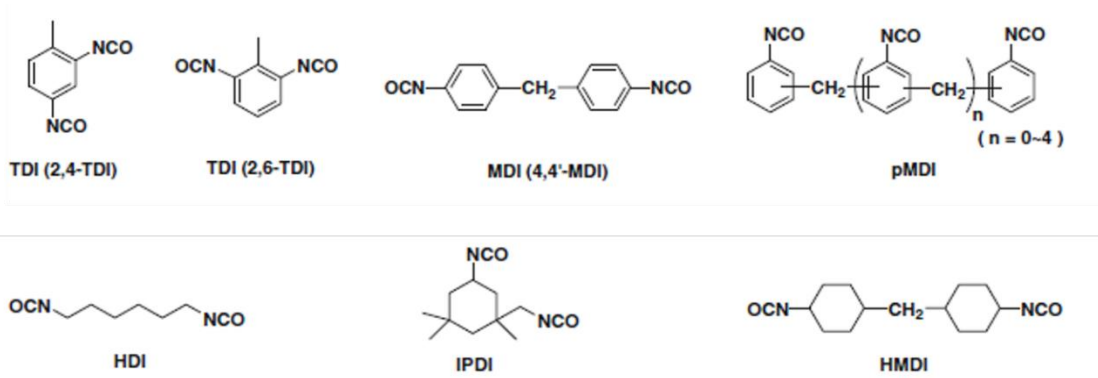


Şekil 1.3. PU yapısı üzerindeki yumuşak ve sert bölgeler (Das ve Mahanwar, 2020)

PU sentezi sırasında poliöl ve diizosiyanat dışında bazı katkı maddeleri ve katalizörler de sürece dahil edilebilmektedir. Bu katkı maddeleri; alev geciktiriciler, pigmentler, çapraz bağlayıcılar, dolgu maddeleri, şişirici ajanlar ve yüzey aktif maddeler olabilmektedir. PU'lara sentez sırasında kullanılan poliöl, izosiyanat ve katkı maddelerinin miktar ve türü değiştirilerek çeşitli özellikler kazandırılabilir (Akindoyo vd., 2016).

1.1.1. İzosiyanatlar

PU sentezindeki başlıca girdilerden olan izosiyanatlar alifatik veya aromatik olabilmektedir. Ayrıca sahip oldukları izosiyanat fonksiyonallitesine göre diizosiyanat veya poliizosiyanat şeklinde adlandırılırlar. En yaygın aromatik izosiyanatlar tolüen diizosiyanat (TDI), metilen difenil diizosiyanat (MDI) ve polimerik MDI (pMDI) iken, heksametilen diizosiyanat (HDI), izoforon diizosiyanat (IPDI) ve disikloheksil diizosiyanat (HMDI, hidrojenlenmiş MDI) alifatik izosiyanat gruplarının başında gelmektedir (Li vd., 2015). Şekil 1.4'te ilgili izosiyanat türlerinin kimyasal yapıları gösterilmiştir.



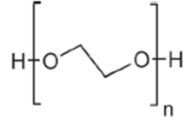
Şekil 1.4. Aromatik ve alifatik izosiyanat türlerinin kimyasal yapıları (Li vd., 2015)

1.1.2. Polioller

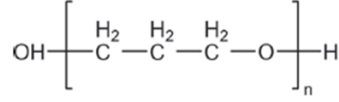
Üretan reaksiyonunun oluşabilmesi için iki ve daha fazla izosiyanat ve hidroksil grubuna gerek duyulmaktadır. Polioller, PU reaksiyonu için hidroksil (-OH) grubu sağlayan ve nihai polimerin özelliklerini etkileyen bileşiklerdir. Polieter ve poliester kaynaklı olarak iki gruba ayrılabilir. Polioller, PU köpüğünün kırılganlığını, köpüğünün yapısını (esnek/sert) etkilemektedir. Örnek olarak, düşük molekül ağırlıklı poliollerden sert PU elde edilirken, yüksek molekül ağırlıklı poliollerden esnek PU'lar elde edilmektedir. Genellikle sert köpüklerde hidroksil sayısı arttıkça köpüğün basma dayanımı ve boyut kararlılığı artarken, çekme dayanımı azalmaktadır. Polieter poliollerin hidroksil sayısı 350-600 mg KOH/g arasında değişmektedir.

PU üretimi için kullanılan polioller 2-8 arasında fonksiyoneliteye ve 200-8000 g/mol aralığında molekül ağırlığına sahip olabilmektedir. Poliollerin bu geniş aralığa sahip özellikleri, PU'ların ayarlanabilir biçimde tasarlanmasına imkan tanımaktadır. Örneğin, esnek PU'lar araba koltukları, döşeme gibi uygulamalarda kullanılırken, sert PU'lar buzdolabı ve inşaatlarda yalıtım malzemesi amacıyla kullanılmaktadır (Akindoyo vd., 2016; Arévalo-Alquichire & Valero, 2017; Szycher, 1999). Şekil 1.5'te poliester polioller ve polieter polioller örnekler görülmektedir.

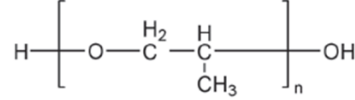
a)



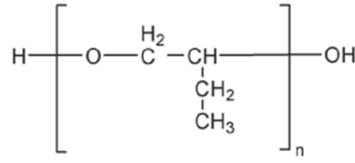
Polietilen glikol



Politetrametilen eter glikol

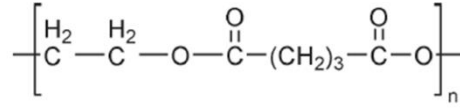


Polipropilen oksit glikol

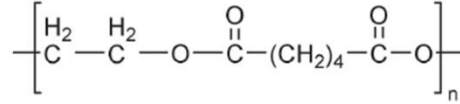


Polibütülen oksit glikol

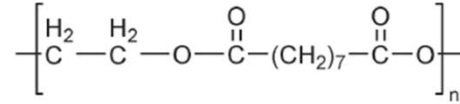
b)



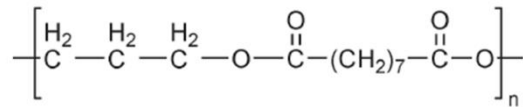
Poli(etilen glutarat)



Poli(etilen adipat)



Poli(etilen azelat)

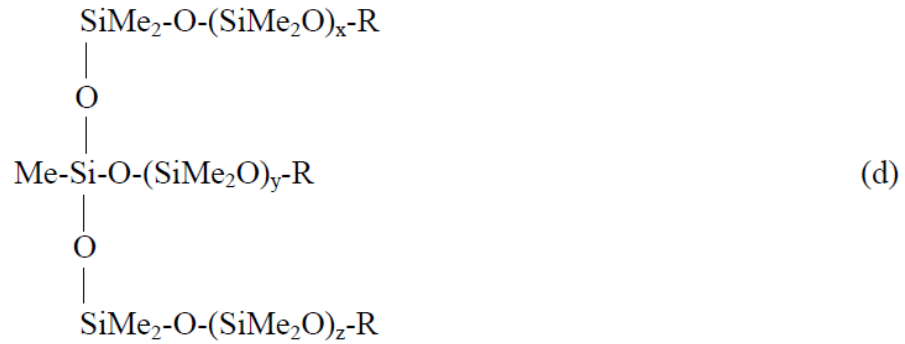
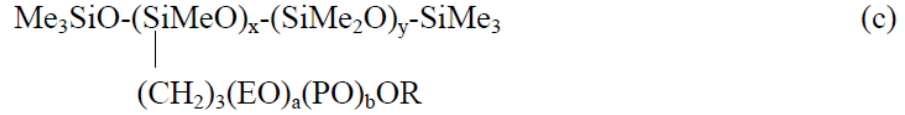
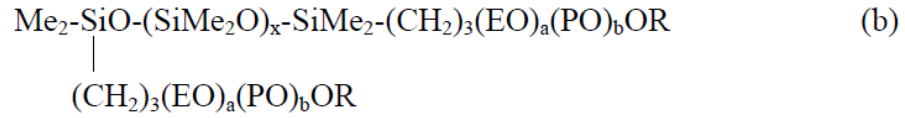


Poli(trimetilen glutarat)

Şekil 1.5. a) Polieter ve b) poliester poliollere örnekler (Arévalo-Alquichire & Valero, 2017)

1.1.3. Yüzey aktif maddeler

PU'ların çeşitli özelliklerini iyileştirmek için yüzey aktif maddeler (YAM'lar) kullanılmaktadır. Silikon yağı, nonilfenol etoksilatlar, polidimetilsiloksan-polioksialkilenin blok polimerleri bunlara örnek verilebilir. YAM'lar PUK uygulamalarında hücre boyutunun düzenlenmesi, köpük dışındaki uygulamalarda köpük önleyici ve ıslatıcı olarak görev almaktadır. PU malzemelerin sentezinde iyonik olmayan ve katyonik YAM'ler kullanılabilir. İyonik olmayan YAM'ler yüksek yüzey aktivitesi, katyonik YAM'ler korozyon direnci özelliği sergilemektedir (Akindoyo vd., 2016). Şekil 1.6'da silikon YAM'lere örnek olarak silikon yağı, ABA blok kopolimer, graft kopolimer ve dallanmış yapı görülmektedir (Kaushiva, 1999).



Şekil 1.6. a) Silikon yağı/polidimetilsiloksan, b) ABA blok kopolimer yapısı, c) graft kopolimer yapısı, d) dallanmış yapı

1.1.4. Şişirici ajanlar

Köpük oluşumunda kullanılan hammaddelerden biri de şişirici ajandır. Reaksiyon, fiziksel şişirici ajan, kimyasal şişirici ajan veya her ikisinin karışımı kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Fiziksel şişirici ajan olarak pentan, hekzan, aseton kullanılabilir ve bunların kullanımı ile açığa çıkan ısı, izosiyanat ve poliol arasında PU bağlarını oluşturmaktadır. Kullanılan fiziksel şişirici ajanın buharlaşarak ortamdan uzaklaşmasıyla köpük yapısı içerisinde gaz hapsolür. Kimyasal şişirici ajan olarak kullanılan en yaygın hammadde sudur. Su izosiyanat ile reaksiyona girerek kararsız karbamik asit yapısı sonrasında da amin ve karbondioksit (CO₂) yapısını oluşturmaktadır.

Hem ucuz olması hem de yüksek termal kararlılığa sahip olmasından dolayı kloroflorokarbonlar (CFC'ler) PUK üretiminin ilk zamanlarında yaygın olarak kullanılmıştır. Ancak ilerleyen zamanlarda CFC'lerin ozon tabakasını tahrip ettiği gerekçesiyle Montreal Protokolü ile kullanımları kısıtlanmıştır. Günümüzde CFC'ler yerine n-pentan, siklopentan ve izo-pentan gibi fiziksel şişirici ajanlar kullanılmaktadır. Tablo 1.1'de fiziksel şişirici ajan olarak kullanılan CFC'ler ve çeşitli özellikleri verilmiştir (Lim vd., 2010; Szycher, 1999).

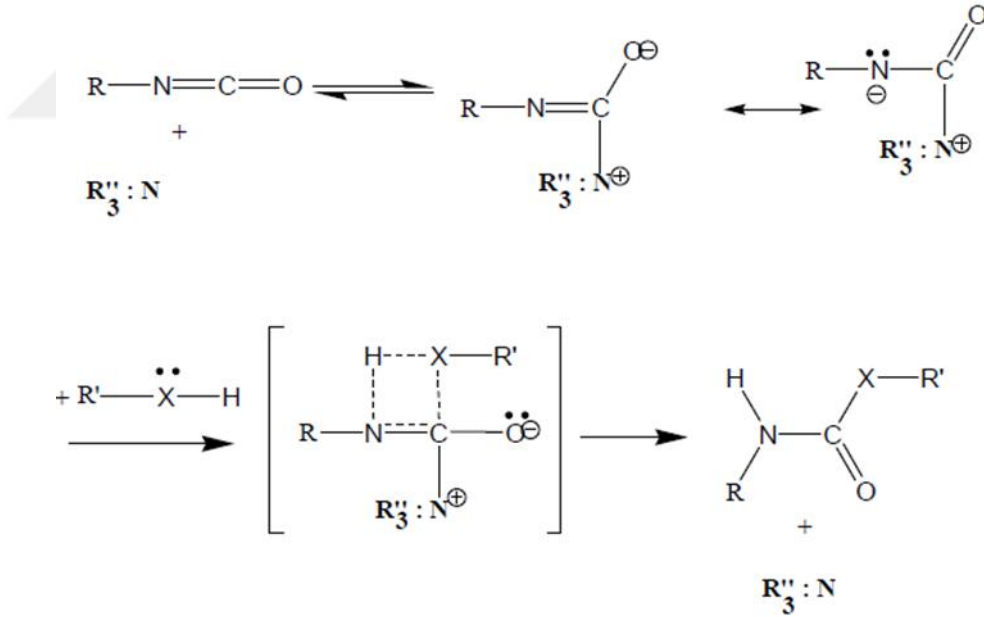
Tablo 1.1. Çeşitli florokarbon şişirici ajanların özellikleri

	Florokarbon 11	Florokarbon 12	Florokarbon 13
Kimyasal formül	CC ₁₃ F	CC ₁₂ F ₂	CC ₁₂ F-CC ₁ F ₂
Kimyasal isim	Trikloroflorometan	Diklorodiflorometan	triklorotriflorometan
Kaynama noktası °F	74.78	-21.62	117.63
Donma noktası °F	-168	-252	-31
1 atm'de buharın termal iletkenliği	0.00450	0.00483	

1.1.5. Katalizörler

PU reaksiyonlarında katalizör olarak alifatik ve aromatik aminler, dibütilkalay dilaurat gibi organometalik bileşikler, kalsiyum ve magnezyum tuzları gibi karboksilik asitlerin ve fenollerin alkali metal tuzları kullanılmaktadır. Tersiyer aminlerin kullanımı, amindeki N atomunun elektronlarını izosiyanatın C atomuna (pozitif yüklü) vermesiyle amin ve izosiyanat arasında kompleks oluşumunu sağlar (şekil 1.7). Metal katalizörlerin ise, tersiyer aminlere göre uçuculuğu ve toksisitesi düşüktür. Metal katalizörleri hem izosiyanat hem de polioldeki hidroksil gruplar ile kompleks oluştururlar (Sharmin ve Zafar, 2012).

Katalizörler, farklı türdeki PU'ların sentezlenmesinde çeşitli amaçlarda kullanılmaktadır. Örneğin su bazlı PU'ların hazırlanmasında zirkonyum ve kalay içeren katalizörler kullanılırken, yangın azaltıcı uygulamalarda CuCO_3/O / grafitik karbon nitrür nanohibridleri kullanılmıştır (Akindoyo vd., 2016).



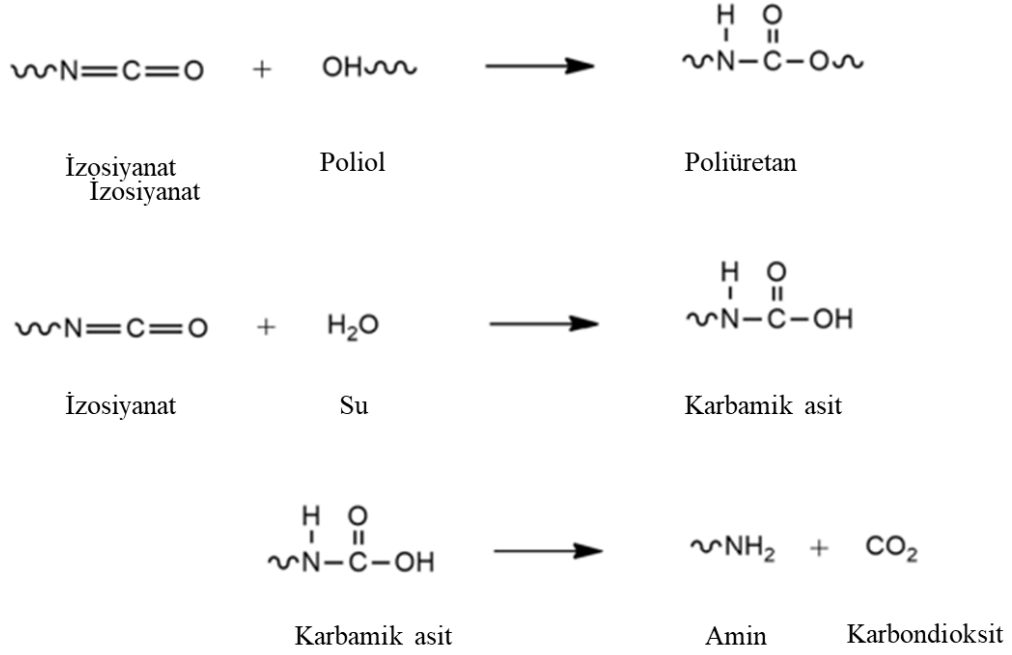
Şekil 1.7. İzosiyanat ve katalizör arasındaki reaksiyon (Sharmin & Zafar, 2012)

1.2. Poliüretan Köpükler

PU'lar, üretan grupları içeren polimer zincirleridir. PU keşfedilmesi 1937'de Bayer'in araştırmalarına dayanmaktadır. İkinci Dünya Savaşı sırasında popüleritesi artan PU'ların kullanımı her geçen gün artmıştır. PU'ların alt grupları içerisinde sert poliüretan köpükler (SPK) tüm poliüretanların %25'ini oluşturmaktadır. PU pazarının büyüklüğü 2017 yılında 60,5 milyar dolar iken 2026 yılında bu büyüklüğün 92 milyar dolar olması beklenmektedir (Link 1).

PUK'lar formülasyonunda izosiyanat, poliol, şişirici ajan, YAM ve katalizör içeren polimerik malzemelerdir. Binalar, ısıtma ve soğutma sistemleri, otomotiv parçaları vb. gibi yalıtım malzemelerinde kullanılmaktadır. PU'ların sentezinde izosiyanat ve poliol arasındaki ana reaksiyon üretan yapısı ile polimeri oluşturmaktadır. İzosiyanat ve su arasında gerçekleşen ikinci bir reaksiyonda, karbondioksit ve üre oluşmaktadır. Meydana gelen bu karbondioksit, köpük oluşumunun temelini oluşturmaktadır. Formülasyondaki farklılıklar sayesinde termal, su emilimi ve yangına dayanıklılık gibi çeşitli özelliklerin elde edilmesi sağlanmaktadır. Örnek olarak artan YAM miktarı jelleşme süresini uzatarak yoğunluğun ve hücre boyutunun azalmasına neden olmakta, bu da köpüğün mekanik ve termal özelliklerini etkilemektedir.

PUK'un farklı özellikleri ve potansiyel uygulamaları bileşenlerin içeriğine, su miktarına, sıcaklığa vb. bağlıdır. SPK'lar düşük yoğunluk ve yüksek kapalı hücre oranlarına sahiptirler. Bu özellikler onlara düşük termal iletkenlik kazandırmakta ve yalıtım amaçlı kullanımını arttırmaktadır. Açık hücreli köpüklerde ise hücreler iyi bir akustik yalıtım sağlamaktadır. Köpük içerisine katılan alev geciktirici gibi çeşitli katkıların kullanılması da araç ve motor bileşenleri gibi alanlarda kullanılmasını sağlamakta ve PUK'ların kullanım alanlarını genişletmektedir. Şekil 1.8.'de izosiyanatın poliol ve su ile reaksiyonu verilmektedir (Borrero-López vd., 2022).

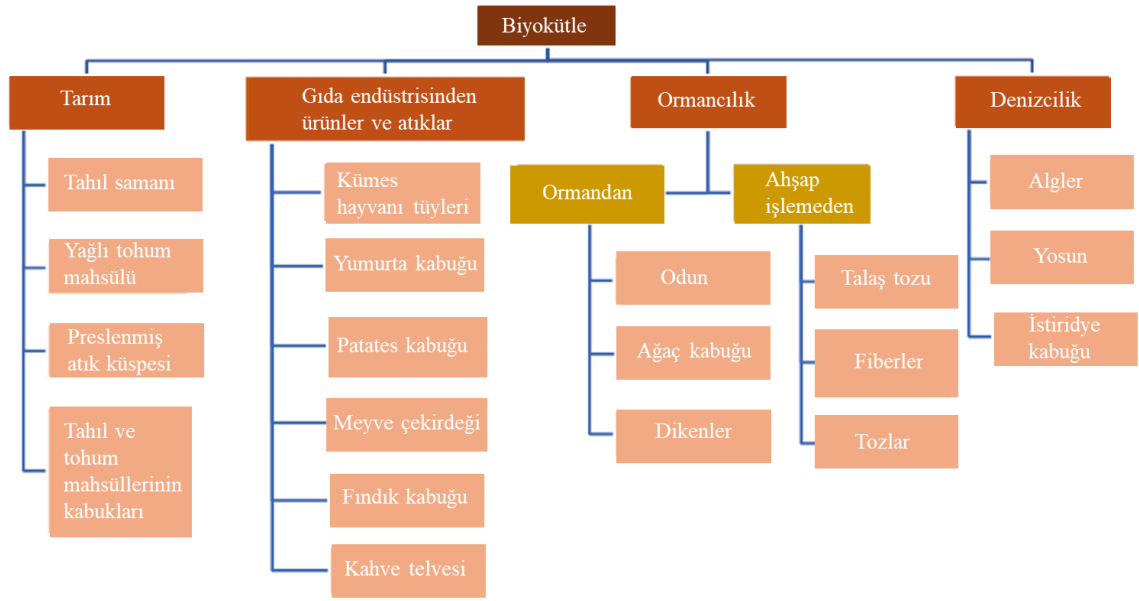


Şekil 1.8. İzosiyanatın poliol ve su ile reaksiyonu (Kaikade & Sabnis, 2023)

1.3. Biyopoliol Kavramı

PUK'ların sentezinde kullanılan hammaddeler genellikle petrol esaslı olsa da biyo esaslı ikameleri de kullanılabilmektedir. Biyoküteller hem işlenip poliol formuna dönüştürülerek hem de katkı maddesi olarak PUK içerisinde yer alabilmektedir. Farklı biyokütle kaynaklarının kullanımı hammadde çeşitliliğini arttırmak ve biyokütellerin nihai ürünün performans özellikleri üzerindeki etkisini görmek için önemlidir. Şekil 1.9'da kaynaklarına göre farklı biyokütle çeşitleri görülmektedir. Ormancılık, tarım, gıda, su ürünleri gibi alanların atıklarının biyokütle olarak kullanımı PUK üretiminde farklı hammadde kaynağı olmaktadır. Biyokütellerin kaynağı, o biyokütlenin maliyetini, erişilebilirliğini ve ürüne etkisini belirlemektedir.

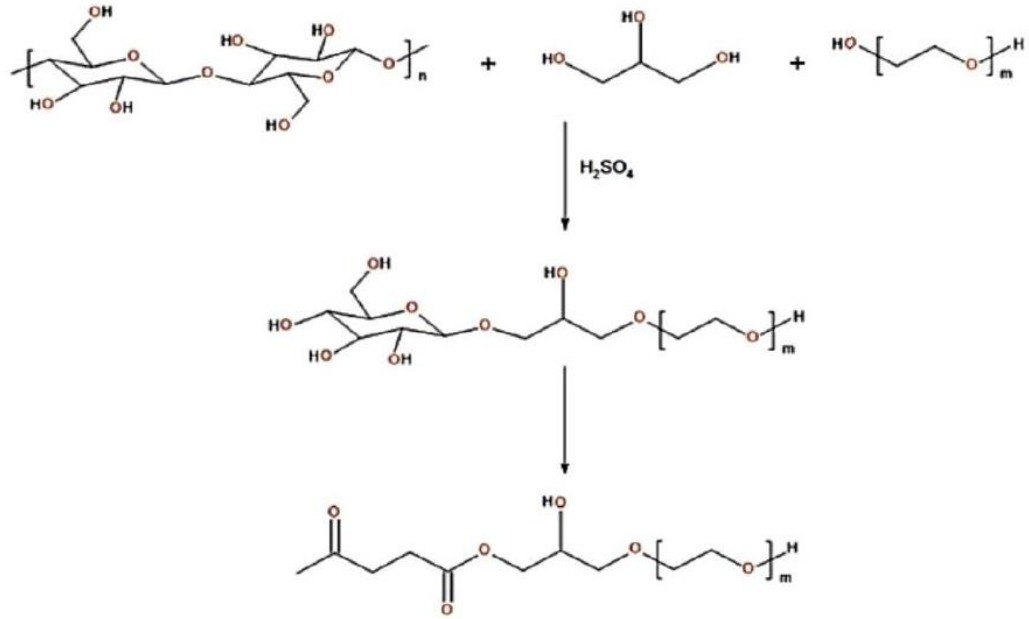
Biyokütle kaynağının yanı sıra, selüloz, hemiselüloz, lignin gibi biyokütle içeriğinin farklılıkları biyopoliol (BP) içeriğini dolayısıyla da PUK'un özelliğini etkileyebilmektedir. Biyokütlenin taneciklerinin şekli ve boyutu köpük içerisinde dolgu olarak kullanımında köpüğün içerisindeki boşlukları doldurmasını ve mukavemetini değiştirmektedir.



Şekil 1.9. Kaynaklarına göre farklı biyokütle çeşitleri (Dukarska & Mirski, 2024)

BP sentezinde biyokütller ve bitkisel yağlar en çok tercih edilen kaynaklardır. Bitkisel yağların fonksiyonel hale getirilmesinde epoksidasyon, halka açma, ozonoliz, hidroformilasyon ve transesterifikasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Poliölün reaktivitesini reaksiyon sonucu elde edilen poliollerin birincil, ikincil ve üçüncül hidroksil gruplarının sayısı ve konumu etkilemektedir.

Kaynak olarak biyokütle kullanımıyla sıvılaştırma işleminin gerçekleşmesi sonucu biyopoliol elde etmek mümkündür. Lignin, selüloz ve hemiselüloz gibi yapılarında en az iki -OH grubu bulunan biyokütllerin sıvılaştırılması PUK için verimli kaynak olmaktadır. Sıvılaştırma sırasındaki esterleşme ve polikondenzasyon reaksiyonlarında çözücü ve reaksiyon koşulları elde edilen BP'nin yapısını etkilemektedir. Şekil 1.10'da biyokütlenin sıvılaştırılmasına ait ana reaksiyon gösterilmiştir.



Şekil 1.10. Biyokütlenin sıvılaştırılmasına ait ana reaksiyon (Dukarska & Mirski, 2024)

Yenilenebilir kaynak olarak biyokütle petrolün yerine ikame edebilecek bir alternatiftir. Biyokütlenin poliole dönüştürülmesinde solvotermal sıvılaştırma, hidroksimetilasyon, oksipropilasyon ve fenolikasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Solvotermal sıvılaştırma yöntemi bu yöntemler arasında en çok talep gören yöntemdir. Şimdiye kadar solvotermal sıvılaştırma yöntemiyle palmiye çekirdeği, şeker kamışı, soya fasülyesi samanı, bambu filizi kabuğu, buğday samanı, odun ve mısır koçanı gibi lignoselülozik biyoküteller başarıyla sıvılaştırılarak BP elde edilmiştir. Sıvılaştırma yöntemiyle, 120-250°C aralığında normal basınç altında ve çeşitli çözücüler ile gerçekleşen reaksiyon sonucu zengin hidroksil gruplarına sahip bileşikler elde edilmektedir. Çözücü olarak genellikle polietilen glikol (PEG), etilenglikol (EG) ve gliserin (G) kullanılmaktadır.

Zhang vd.(2019) yaptıkları çalışmada EG ve PEG400 karışımını çözücü olarak kullanarak buğday samanı, mısır samanı, pirinç samanı ve kolza samanını sülfürik asit katalizörlüğünde sıvılaştırmışlardır. Sıvı-katı oranı, saman parçacıklarının boyutu, PEG/G oranı, katalizör miktarı, reaksiyon süresinin ve sıcaklığın sıvılaştırma sürecine ve ürün özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, sıcaklık ve katalizör

miktarının poliöl özellikleri üzerine etkisinin daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Farklı reaksiyon koşullarında ve özelliklerde elde edilen poliollerin içerisinde yüksek mekanik mukavemet ve daha iyi termal kararlılığa sahip köpük sentezlemek için gerekli poliöl elde etmek mümkün olmuştur (Dukarska & Mirski, 2024; Shao vd., 2016; Zhang vd., 2019).

1.4. Deney Tasarımı

Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY), model oluşturarak faktörlerin yanıtlar üzerindeki etkisini görmek için yapılan istatistiksel tasarım yöntemidir. Bunun yanı sıra, değişkenlerin birbirleri ile etkileşimlerini görmeyi ve süreç optimizasyonu yapmayı da mümkün kılar (Barbanera vd., 2018). Diğer yöntemlere göre, optimize edilebilme ve regresyona uyumluluğu görebilme avantajları vardır (Zhu vd., 2018). YYY içinde, ikinci dereceden polinom denklemler için Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) yöntemi uygundur. MKT'nin merkezi noktalar, faktöriyel noktalar ve eksenel noktalar olarak üç noktası bulunmaktadır.

- a) İki seviyeli faktöriyel tasarım (2^k) +1 ve -1 seviyeli faktörlerin kombinasyonudur.
- b) $2k$ eksenel nokta merkezden α uzaklıkta (eksenel) ikinci derece terimler üretilir.
- c) Merkez noktalar deneysel hatanın tahminini sağlar.

Bu noktalar ile deney sayısı

$$N = k^2 + 2k + n \quad (1.1)$$

ile bulunmaktadır. Bu eşitlikte N toplam deney sayısı, k faktör sayısı ve n tekrar sayısıdır.

MKT'de α değeri eksenel noktaların yerini belirlemek için kullanılmaktadır. α değerine göre tasarım, küresel, ortogonal, döndürülebilir veya yüzey merkezli olabilmektedir. Eşitlik 1.2 ile α değeri hesaplanabilmektedir.

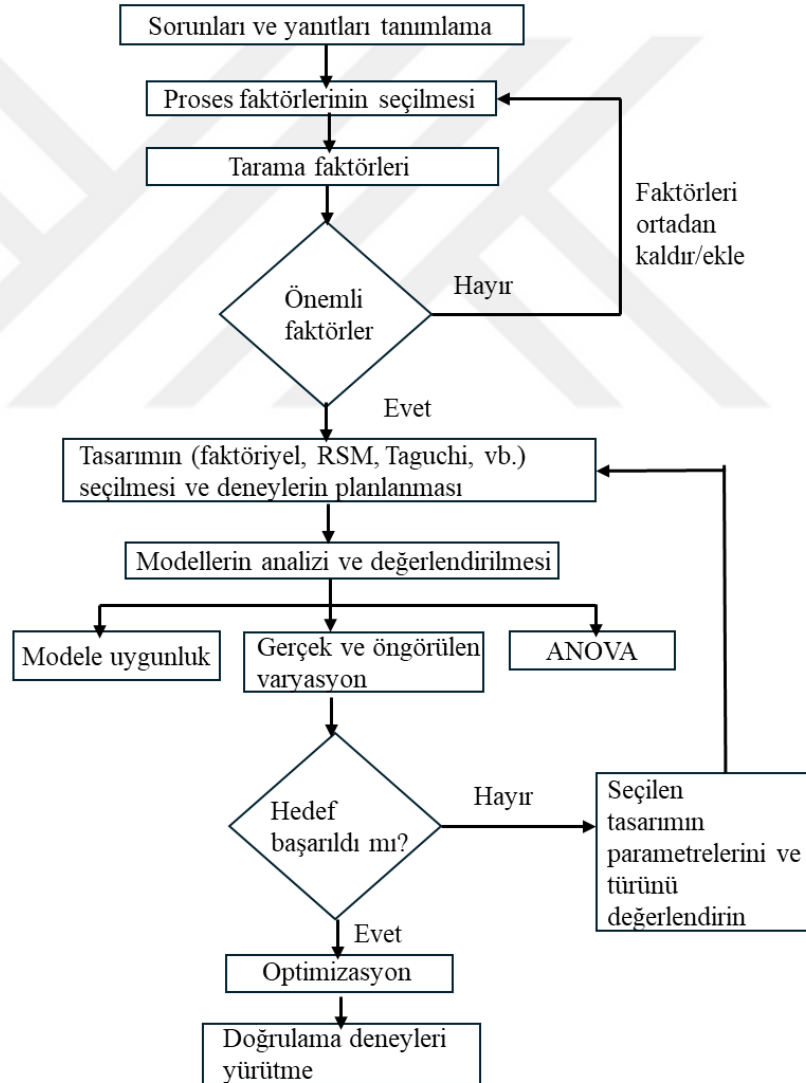
$$\alpha = (2^k)^{0,25} \quad (1.2)$$

Bağımsız değişkenler ve Yanıt arasında Eşitlik 1.3 ile ifade edilen bağlantı bulunmaktadır.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_{ii}^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon. \quad (1.3)$$

Burada Y yanıtları, k toplam bağımsız faktör sayısını, β_0 herhangi bir kesişimi, i , ii ve ij sırayla doğrusal, ikinci dereceden ve etkileşim etkilerinin katsayılarını temsil etmektedir. x_i ve x_j bağımsız değişkenler için kodlanmış seviyeleri belirtmektedir (Asghar vd., 2014).

Şekil 1.11’de model optimizasyonunun akış şeması bulunmaktadır.



Şekil 1.11. Optimizasyon akış şeması (Asghar vd., 2014).

1.5. Literatür Taraması

Kosmela vd. (2020) yaptıkları çalışmada, Baltık denizindeki biyokütleden BP eldesini ve elde edilen poliolden PU-poliizosiyanürat köpüklerinin hazırlanıp karakterize etmeyi amaçlamışlardır. Köpüklerde, poliöl içeriği %0-30 arasında, izosiyanat indeksi ise 200, 250 ve 300 olarak değişmektedir. Köpüklerin, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), yoğunluk, basma dayanımı, termal iletkenlik, termogravimetrik analiz (TGA), dinamik mekanik analiz (DMA) analizleri yapılmıştır. Gözeneklilik en fazla %85 ile izosiyanat indeksinin 200 olduğu, BP içermeyen köpükte, ortalama hücre boyutu ise en fazla 131 µm ile izosiyanat indeksinin 300 olduğu ve yine BP içermeyen köpükte elde edilmiştir. Termal iletkenlik değerleri 24,69-26,98 mW/mK arasında değişmiş olup, tüm köpüklerde benzer değerler elde edilmiştir. İzosiyanat indeksinin 200, 250 ve 300 olduğu köpüklerde termal iletkenlik değerlerinde sırayla 2,29, 1,24 ve 1,26 mW/mK azalma görülmüştür. BP içeriğinin artması köpüklerde çapraz bağlanmayı arttırdığından basma dayanımını da arttırmıştır.

Ye vd., 2014 yılında yapmış oldukları çalışmada, bambu filizi kabuğunu atmosfer basıncında sülfürik asit katalizörlüğünde, PEG400 ve EG çözücü karışında sıvılaştırılmışlardır. Katı-sıvı oranı, sıcaklık, süre, katalizör, çözücü oranı gibi parametrelerin reaksiyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Sıvı-katı oranı 6:1 olduğunda sıvılaştırma verimi (SV) %99,3 ile maksimum olarak elde edilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla glikozidik bağlara gerçekleşen saldırı sonucu dehidratasyon, dekarboksilasyon ve moleküllerin daha küçük parçalara ayrılması gerçekleşir. Bu da SV'yi arttırmaktadır. Sıcaklık 150°C iken %99,2 ile maksimum dönüşüm elde edilmiştir. Katalizör oranının artmasıyla SV'nin de arttığı tespit edilmiştir. Sıvılaştırma çözücüsü olarak yalnızca PEG400 ve EG kullanıldığında verim daha düşük iken, 1:1 harmanlanmış PEG400 ve EG karışımı ile SV %95'e çıkmıştır.

Malewska vd. 2023 yılında çalışmalarında karpuz, kiraz, siyah frenk üzümü, üzüm ve nar meyvelerinin çekirdeklerinden elde edilen yağların trietanolamin ile transesterifikasyonunu gerçekleştirerek farklı nitelikte BP'ler elde etmişlerdir. Köpük eldesinde %75 BP ve %25 petrol esaslı polioller kullanılmıştır. En yüksek kapalı hücre oranına sahip köpük %45'lik oran ile nar çekirdeği poliölü ile sentezlenen köpük olurken, en düşük kapalı hücre oranına sahip köpük %9 ile frenk üzümü çekirdeği esaslı poliolden elde edilen köpük olmuştur. Köpüklerin termal iletkenlik katsayıları 32-35 mW/mK arasında değişmektedir. En yüksek paralel basma dayanımına sahip köpük 39 kPa ile nar çekirdeği poliölünden elde edilen köpük olurken, dikey basma dayanımında en yüksek ise 23 kPa ile kiraz çekirdeği poliölünden elde edilen köpük en mukavemetli köpük olmuştur. Elde edilen sonuçlara dayanarak farklı biyokütle kaynaklarından elde edilen BP'lerden sentezlenen köpüklerin inşaat sektöründe kullanıma uygun olabileceği ifade edilmiştir.

Nguyen vd., 2024 yılında yaptıkları çalışmada bambu, pirinç kabuğu ve odun unu biyokütlelerini sıvılaştırarak BP elde etmişlerdir. Elde edilen BP'lerden SPK sentezlemiş, bu köpüklere alev geciktirici özellik kazandırmak amacıyla alüminyum dietil fosfinat (OP), alüminyum trihidroksit (ATH) ve diamonyum fosfat (DAP) katkılamışlardır. Köpüklerin fizikokimyasal, termal, mekanik ve alev geciktirici özelliklerini incelemişlerdir. Köpüklerin sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) değerleri incelendiğinde, ATH içeren köpüğün %23, OP içeren köpüğün %24 ve DAP içeren köpüğün ise %26 LOI değerine sahip olduğu görülmüştür. Alev geciktirici ilavesiyle köpüklerin yoğunluğu artarken ortalama hücre boyutu azalmıştır. Ayrıca, alev geciktirici katkılanması köpüklerin basma dayanımlarını da iyileştirmiştir. Termal iletkenlik değerlerinin ise ticari olarak kullanılan benzerlerinin iletkenlik değerleri ile kıyaslanabilir olduğu ifade edilmiştir.

De Souza vd., 2020 yılında yaptıkları çalışmada, kimyon, nane ve dereotu tohumlarından elde edilen karvon, tiyol-en reaksiyonu ile BP'ye dönüştürülmüştür. BP'ler yarı yarıya petrol türevi poliol ile harmanlanarak PUK'lar sentezlenmiştir. Köpüklere güç tutuşur özellik kazandırmak amacıyla, farklı oranlarda (%10'a kadar) genişleyebilir grafit (GG) katkılanmıştır. Sentezlenen köpüklerin yoğunluk, kapalı hücre oranı, FT-IR, SEM, basma dayanımı, yanma süreleri ve TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. Köpüklerin tümü için yoğunluk değerinin 45 kg/m^3 'ün kapalı hücre oranının ise %95'in üzerinde olduğu belirlenmiştir. GG ilavesinin köpüklerin hücre morfolojisinde bir bozulmaya neden olmadığı görülmüştür. GG ilavesinin, yanıcılık testi esnasında koruyucu kömür tabakasını oluşturduğu, ağırlık kaybını %40,7'den %3,55'e, yanma süresini ise 87 saniyeden 11 saniyeye düşürdüğü bulunmuştur. GG içeriğinin artması basma dayanımını bir miktar azaltsa da sonuç ticari köpüklere göre daha da yüksektir. Sonuçlara göre, karvon ve GG'nin düşük maliyetli oluşu nedeniyle bu çalışmanın güç tutuşur özellikli PU sentezi için faydalı bir alternatif olabileceği düşünülmüştür.

Dhoke vd., 2021 yılında yaptıkları çalışmada, şeker kamışı küspesi ve pirinç kabuğunu sıvılaştırmışlardır. Elde edilen BP'ler, ticari poliol ile farklı oranlarda harmanlanarak PUK sentezinde kullanılmıştır. Sentezlenen köpüklerin FT-IR, SEM, yoğunluk, termal iletkenlik gibi özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca, PUK'lara karbon nanotüp (CNT) katkılanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, pirinç kabuğu poliolünden elde edilen köpüklerin yoğunluk değerlerinin şeker kamışı küspesi poliolünden elde edilen köpüklerin yoğunluk değerlerinden daha yüksek olduğu; bu sebeple, pirinç kabuğu köpüğünün daha çok yalıtım gerektiren uygulamalarda, şeker kamışı köpüklerinin ise esnek köpüklerin kullanıldığı paketleme gibi uygulamalarda kullanılabileceği öngörülmüştür. Köpüklerin termal iletkenlik değerlerinin $0,04-0,05 \text{ W/mK}$ arasında değiştiği belirlenmiştir. CNT katkılı köpüklerin, katkısız köpüklere göre daha düşük termal iletkenlik değerlerine sahip olduğu, bunun yanında katkılı köpüklerin yoğunluklarının da katkısız benzerlerine kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu da CNT katkılı köpüklerin paketleme, taşıma, yalıtım gibi uygulamalarda kullanılmasına olanak tanımaktadır.

De Hoyos-Martinez vd.'nin 2024 yılında yaptıkları çalışmada, odun kalıntısından BP sentezlenip, bu BP farklı oranlarda (75:25, 70:30, 60:40) ticari poliöl ile harmanlayarak PUK elde edilmiştir. Ayrıca, polihedral oligomerik silseskioksan (POSS) ve aminopolifosfat (APP) katkılanarak (biyopoliölün ağırlıkça %12,5'i) PUK'lara yangın dayanım özelliği kazandırmak amaçlanmıştır. Tüm köpükler incelendiğinde, yoğunluğu en fazla olan köpüğün %12,5 APP içeren köpük olduğu bulunmuştur. Yine APP içeren köpük 260 kPa ile basma dayanımı en yüksek olan köpük olmuştur. Test sonuçlarına göre en yüksek LOI değerine sahip köpük %23,8 ile ticari köpük olmuştur. APP içeren köpük %22,4, POSS içeren köpük %21,7 LOI değerine sahip bulunmuştur. Ticari köpüğün termal iletkenliği 0,025 W/mK ile en yüksek değere sahipken, BP esaslı PUK'ların termal iletkenlik değerleri 0.02371–0.02149 W/mK arasında değişmiştir. Tüm sonuçlar incelendiğinde, geliştirilen BP esaslı PUK'ların ticari köpüklere göre daha yeşil bir alternatif olabileceği düşünülmüştür.

Luo vd., (2013) yaptığı çalışmada, ham G'yi 200°C, 90 dakikada ve %3 sülfürik asit katalizörlüğünde BP'ye dönüştürmüşlerdir. Elde edilen poliölün hidroksil sayısı 481 mg KOH/g, asit sayısı 5 mg KOH/g ve viskozitesi 25,0 Pa.s olarak belirlenmiştir. Sentezlenen BP'den PUK elde edilmiş olup, köpüğün basma dayanımı, yoğunluk, piroliz-gaz kromatografisi-kütle spektrometresi, gaz kromatografisi, termogravimetrik analizleri yapılmıştır. Köpüğün yoğunluğu 43,0 kg/m³ ve basma dayanımı 184,5 kPa olarak belirlenmiştir. Ham gliserol bazlı biyopoliölün karakterizasyonu sonucu, yapıda monogliserit, digliserit, sabun, serbest yağ asidi, yağ asit metil esteri ve az miktarda 2,3-epoksil-1-propanol bulunduğu belirlenmiştir.

Akdogan ve Erdem, 2022 yılında yaptıkları çalışmada, ayçiçek yağını epoksitleyip, ardından 1,4-bütandiol ile halka açma reaksiyonu gerçekleştirerek BP elde etmişlerdir. Difenil fosfit (DPP) ile Atherton-Todd reaksiyonu yoluyla reaktif fosforlu biyopoliol (DPP-14BD-pol) sentezlenmiştir. Polioli karakterizasyonuna ek olarak, kütlece %10, 20 ve 50 oranlarında BP kullanılarak SPK sentezlenmiştir. Sentezlenen SPK'ların termal, morfolojik, fizikomekanik ve güç tutuşur özellikleri belirlenmiştir. SPK'daki BP içeriğine bağlı olarak yoğunluk değeri maksimum 46,7 kg/m³, basma dayanımı değeri ise maksimum 260 kPa olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra, ortalama hücre boyutu en yüksek ticari polioli ile elde edilen köpük ile 260 µm, kapalı hücre oranı ise en yüksek %50 BP içeren köpük ile %91,8 olarak belirlenmiştir. Termal iletkenlik değerlerinin BP içeriğine bağlı olarak 27,49 ile 28,14 mW/m.K arasında değiştiği de tespit edilmiştir. %50 DPP-14BD-pol içeriğine kadar köpüklerde LOI değeri %19,3'ten %20,5'e artmıştır. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, DP-14BD-pol'ün bazı durumlarda petrol esaslı polioli yerine ikame edilebileceği sonucuna varılmıştır.

Lee vd., 2021 yılında yaptıkları çalışmada biyokütle olarak atık meyve saplarını kullanıp, asit-baz katalizli iki aşamalı sıvılaştırma işlemi gerçekleştirmiştir. Sıvılaştırma işlemi optimum koşullar olan 60 dakika, %2 katalizör ve 130°C'de yapılmıştır. Katalizör olarak H₂SO₄ ve NaOH kullanılmıştır. Elde edilen BP'nin viskozitesi 1,14 Pa.s , molekül ağırlığı 4724 g/mol ve hidroksil sayısı 816 mg KOH/g olarak belirlenmiştir. Sentezlenen BP p-MDI ile karıştırılarak PUK elde edilip karakterize edilmiştir. Elde edilen köpüğün yoğunluğu 24,8 kg/m³, basma dayanımı 99 kPa olarak belirlenmiş olup, bu değerlerin petrol türevi poliolden elde edilen köpük ile benzer nitelikte olduğu görülmüştür.

1.6. Tezin Kapsam ve Amacı

“Sıfır atık” ismi altında hem israfın önlenmesi hem de kaynakların daha verimli kullanılması için oluşan atığın miktarını azaltmak günümüzde oldukça yaygınlaşmış bir durum haline gelmiştir. Her sektörde çeşitli proseslere entegre edilmeye çalışılan bu yaklaşım, PU sektörü için de büyük önem arz etmektedir. PUK içerisinde yer alan ana girdilerden olan poliölün bir atıktan elde edilmesi bu atıkları daha kıymetli kılmıştır.

Bu tez çalışmasında, domates salçası üretim sürecinin bir atığı olan domates posası (DP), asit katalizli solvotermal sıvılaştırma (AKSS) yöntemiyle sıvılaştırılmış, elde edilen BP’ler PUK sentezinde kullanılmıştır. Sıvılaştırma süreci Yanıt Yüzey Yöntemi-Merkezi Kompozit Tasarım (YYY-MKT) yaklaşımı kullanılarak optimize edilmiş, matematiksel bir model oluşturulmuştur. Çalışmanın “sıfır atık” konseptine vurgu yapmak için, çalışma sonrası sıvılaşmadan/dönüşmeden kalan DP tozu (ikincil atık) köpüklerde katkı malzemesi olarak kullanılmıştır. Köpüklerin yoğunluk, açık hücre oranı, ortalama hücre boyutu, termal iletkenlik ve basma dayanımı gibi özellikleri incelenmiştir. Bu tez ile hem PUK özelliklerini iyileştirmek hem de sürdürülebilirliği arttırmak amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

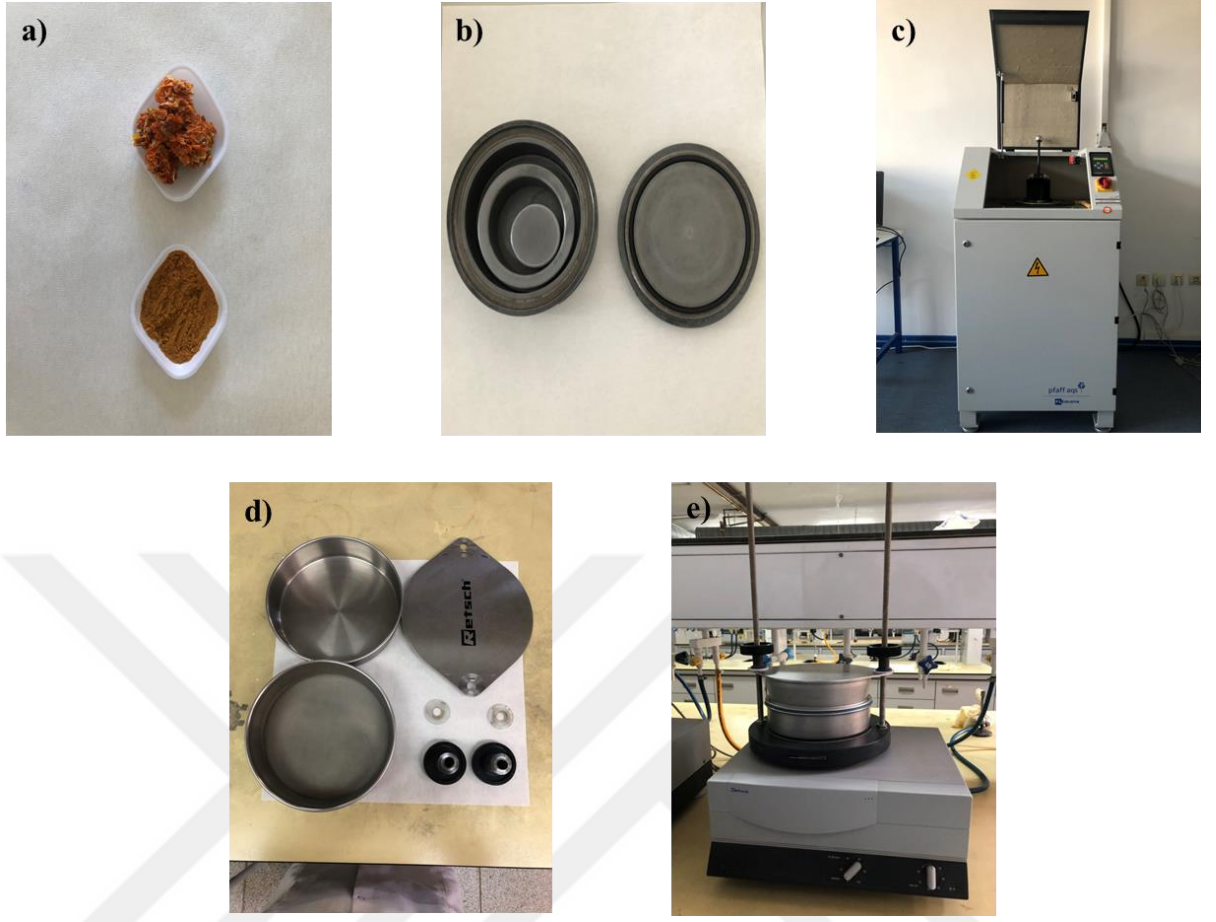
2.1. Kimyasal Maddeler

Sıvılaştırma reaksiyonu için biyokütle olarak kullanılan domates posası (DP) TAT Gıda Sanayi A.Ş’den temin edilmiştir. Polietilen glikol-400 (PEG-400, TEKKİM Kimya), gliserol (G, Sigma-Aldrich), sülfürik asit (SA, %95-97, Merck), 1,4-dioksan (%99,8, Sigma-Aldrich), imidazol (%99,5, Sigma-Aldrich), ftalik anhidrit (%99, Sigma-Aldrich), piridin (ACS reagent, Merck), potasyum hidroksit (ACS reagent, Merck), sodyum hidroksit (ACS reagent, Merck), etil alkol (Merck), potasyum hidrojen ftalat (%99,9, Merck), filtre kağıdı (616 md, No.2, Macherey-Nagel), tetrametiletilendiamin (TEMED, %99, Merck) ve dibutil kalay dilaurat (DBTDL, %95, Merck) satın alınmıştır. PUK sentezi için kullanılan, silikon yüzey aktif madde Tegostab B 8476 ($d = 1,062 \text{ g/cm}^3$) ve polimerik metilen difenil diizosiyanat (pMDI, NCO içeriği %31,5) Ravago Petrokimya A.Ş’den sağlanmıştır.

2.2. Biyopoliol Eldesi ve Karakterizasyonu

2.2.1. Domates posasının içerik analizi

İlk olarak, 50°C’deki etüvde 48 saat kurutulan DP, PAL-M100M marka (ProLab Systems) halkalı değirmende 1 dakika boyunca öğütülüp toz haline getirilmiş, ardından 250 μm tanecik boyutunun altında elenmiştir (Retsch, AS 200). Şekil 2.1’de öğütme öncesi ve sonrası DP, öğütme işleminde kullanılan halkalı değirmen ve eleme işleminde kullanılan elek sistemi görülmektedir.



Şekil 2.1. a) Öğütme öncesi ve sonrası DP b) halkalı değirmen bileşenleri c) halkalı değirmen cihazı d) eleme sistemi bileşenleri ve e) eleme sistemi görseli

DP'nin ekstraktif madde, hemiselüloz ve lignin miktarları literatüre göre belirlenmiştir (Ceylan vd., 2020). Ekstraktif madde tayini için 5,0 g kuru DP tozu, 3 saat boyunca 85°C sabit sıcaklıkta 150 mL benzen-etanol karışımı (kütlece 2:1) ile manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak kaynatılmıştır. Kaynayıp soğuyan karışım, süzgeç kağıdından süzülmüş, kalan katı (K_1) sabit tartıma gelinceye kadar 110°C'de kurutulmuştur. Başlangıçtaki DP tozu kütlesi ile K_1 'in kütlesi arasındaki farktan ekstraktif madde miktarı ve yüzdesi hesaplanmıştır.

Hemiselüloz tayini için, 2,0 g K₁, 150 mL %20'lik NaOH çözeltisi içerisinde 3,5 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Ardından soğutulan karışım süzgeç kâğıdından süzölmüş, kalan katı (K₂) pH nötr oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. K₂, sabit tartıma gelene kadar 70°C'de etüvde kurutulmuş ardından tartılmıştır. K₁ ve K₂'nin kütleleri arasındaki farktan hemiselüloz miktarı ve yüzdeleri hesaplanmıştır.

Lignin tayini için 1,0 g K₁ üzerine %72'lik H₂SO₄ çözeltisinden 30 mL ilave edilmiş, karışım 24 saat boyunca 8-15°C'de bekletilmiştir. Sonrasında karışım üzerine 300 mL saf su eklenerek 1 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Kaynayıp soğuyan karışım süzgeç kâğıdından süzöldükten sonra kalıntı (K₃) sülfat iyonu kalmayıncaya kadar %10'luk BaCl₂ ile yıkanmış, sabit tartıma gelene kadar 24 saat boyunca 110°C etüvde kurutulmuştur. K₃ ve K₁ kütleleri arasındaki farktan lignin miktarı hesaplanmıştır. Şekil 2.2'de hemiselüloz tayininde NaOH ile muamele reaksiyonuna ait görsel sunulmuştur.

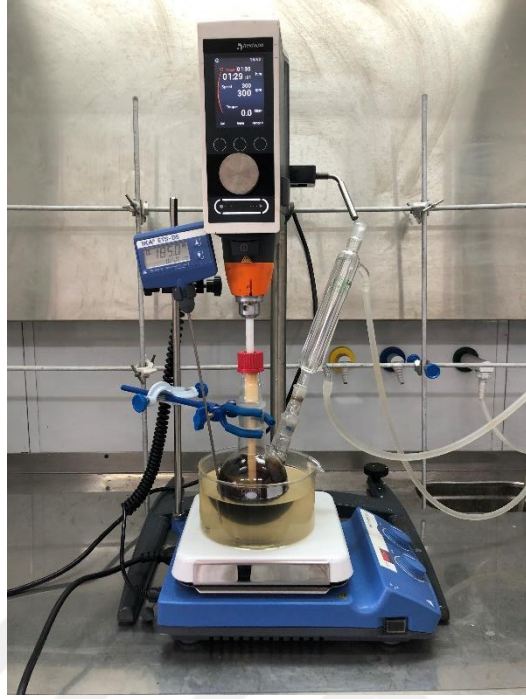


Şekil 2.2. Hemiselüloz tayininde NaOH ile muamele reaksiyonuna ait görsel

2.2.2. Sıvılaştırma reaksiyonu ve biyopoliol eldesi

DP, asit katalizli solvotermal sıvılaştırma (AKSS) yöntemi ile literatüre uygun olarak sıvılaştırılmıştır (Tran & Lee, 2020). 250 mL'lik 3 boyunlu balon içerisine 5,0 g DP alınarak üzerine 20 g sıvılaştırma çözücüsü (%80 PEG400-%20G) eklenmiştir. Tüm sıvılaştırma deneyleri için sıvılaştırma çözücüsü/DP oranı 4/1 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Sıvılaştırma reaksiyonları için, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı ve katalizör (SA) miktarına bağlı olacak şekilde optimizasyon yapılmış ve bir deneysel model oluşturulmuştur. Karışım hedef reaksiyon sıcaklığında yağ banyosu içerisinde ve belirlenen reaksiyon süresi boyunca ve katalizör oranlarında 300 rpm'de mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Reaksiyonlar geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir. Belirlenen sürelerin ardından reaksiyonu tamamen durdurmak amacıyla reaksiyon balonu buz banyosu içine konarak karışımın soğuması sağlanmıştır. Soğuyan karışım üzerine 100 mL 1,4-dioksan/su (%80/%20) karışımı (seyreltme çözücüsü) eklenmiş, karışım 1 saat boyunca mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. 1 saatin sonunda, karışım nuche erleninden 2 numaralı filtre kağıdı ile süzölmüş, kalıntı seyreltme çözücüsü ile yıkanmıştır. Kalıntı etüvde 100°C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Süzöntü ise döner buharlaştırıcıda çözücü tamamen uzaklaşana kadar buharlaştırılmıştır. Sıvılaştırma işlemine ait görsel Şekil 2.3'de sunulmuştur. Sıvılaştırma verimi (SV) Eşitlik 2.1 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Sıvılaştırma verimi} = \frac{\text{Kalıntı kütlesi}}{\text{Biyokütlenin başlangıç kütlesi}} \times 100 \quad (2.1)$$



Şekil 2.3. Sıvılaştırma reaksiyonuna ait görsel

2.2.3. Deney Tasarımı

Merkezi kompozit tasarım (MKT), minimum sayıda deney yapılmasını ve deneysel süreç için aranan cevap (bu tezde sıvılaştırma süreçlerinde cevap sıvılaştırma verimidir) ile deneysel değişkenlerin ikinci dereceden bir denklem ile ilişkilendirilebilmesini sağlayan modellenenebilir bir yöntemdir (Abnisa vd., 2011). Bu çalışmada Minitab®19 yazılımı kullanılarak 3 değişkenli 5 seviyeli bir deneysel tasarım yapılmıştır. Değişkenler katalizör miktarı (X_1), reaksiyon sıcaklığı (X_2) ve reaksiyon süresi (X_3) olarak belirlenmiştir. Değişkenler için deney aralıkları ve bağımsız değişken seviyeleri Tablo 2.1’de verilmiştir. Tasarım, belirlenen deney aralıkları ve seviyeleri için 17 adet deney önermiştir (Tablo 2.2). %95 güven seviyesinde varyans analizi (ANOVA) ile deney verileri tespit edilmiştir. Yapılan deneylerin sonuçları kontur ve 3 boyutlu yüzey grafikleri ile incelenmiş olup, model 3 bağımsız değişken ile 3 tekrarlı olacak şekilde doğrulanmıştır (Akdoğan vd., 2023).

Tablo 2.1. DP'nin sıvılaştırılması için belirlenen deney aralıkları ve seviyeler

Bağımsız değişkenler	Sembol	Deney aralıkları ve seviyeler				
		-2 (α)	-1	0	1	2 (α)
Katalizör miktarı (wt)	X ₁	2	3	4	5	6
Reaksiyon sıcaklığı (°C)	X ₂	160	170	180	190	200
Reaksiyon süresi (dk)	X ₃	40	60	80	100	120

Tablo 2.2. Sıvılaştırma reaksiyonları için MKT matrisi, tahmin edilen ve deneysel yanıt (SV) değerleri

Deney No	Gerçek bağımsız değişkenler			Kodlanmış bağımsız değişkenler			Tahmin edilen yanıt	Deneysel yanıt
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃	SV (%)	
1	3	170	60	-1	-1	-1	55,6	57,0
2	5	170	60	1	-1	-1	75,0	73,1
3	3	190	60	-1	1	-1	61,4	61,7
4	5	190	60	1	1	-1	80,0	78,9
5	3	170	100	-1	-1	1	57,5	57,5
6	5	170	100	1	-1	1	78,4	77,0
7	3	190	100	-1	1	1	64,2	65,0
8	5	190	100	1	1	1	84,4	81,9
9	4	180	80	0	0	0	74,4	74,8
10	4	180	80	0	0	0	74,4	74,5
11	2	180	80	-2	0	0	42,0	40,2
12	6	180	80	2	0	0	81,7	84,6
13	4	160	80	0	-2	0	64,4	64,8
14	4	200	80	0	2	0	76,2	76,9
15	4	180	40	0	0	-2	68,5	68,6
16	4	180	120	0	0	2	74,8	75,7
17	4	180	80	0	0	0	74,4	75,0

2.2.4. Biyopoliol karakterizasyonu

Hidroksil sayısını (HS) belirlemek için, ASTM D 4274-99 standardının D metodu referans alınmıştır. Fitalasyon reaktifi, 170 g ftalik anhidrit, 1050 g piridin ve 26 g imidazol ile hazırlanmıştır. Yaklaşık 1,0 g BP üzerine 25 mL fitalasyon reaktifi eklenmiş, karışım 110°C'deki etüvde 15 dk bekletilmiştir. Bu işlemdeki amaç polioldeki hidroksil gruplarını esterleştirmektir. Soğuyan karışım üzerine 10 mL saf su eklenmiş, karışım 0,5 N NaOH çözeltisine karşı titre edilmiştir. pH metre (Mettler Toledo S220-K SevenCompact) kullanılarak potansiyometrik olarak dönüm noktası belirlenmiş ve Eşitlik 2.2'ye göre HS değeri hesaplanmıştır. Aynı titrasyon deneyi, sadece fitalasyon reaktifi içeren karışım için de gerçekleştirilmiş, kör çözeltisi için harcanan NaOH hacmi belirlenmiştir.

$$\text{Hidroksil sayısı } \left(\frac{\text{mg KOH}}{\text{g biyopoliol}} \right) = \frac{(B-A) N \times 56,1}{m_{\text{biyopoliol}}} \quad (2.2)$$

Burada; A ve B sırasıyla BP ve kör çözeltisi için harcanan NaOH hacmi (mL), N sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinin derişimi (normalite), $m_{\text{biyopoliol}}$ tartılan biyopoliolün kütlesidir.

Asit sayısını (AS) belirlemek için, ASTM D 4662-08 standardının A metodu referans alınmıştır. 0,5-1,0 g BP alınarak üzerine 50 mL 1,4 dioksan/su (hacimce 4/1) karışımından eklenerek BP'nin tamamen çözünmesi için karıştırılmıştır. BP çözeltisi 0,1 N NaOH ile titre edilmiş ve pH metre ile dönüm noktası belirlenmiştir. BP'lerin AS değerleri Eşitlik 2.3 ile hesaplanmıştır. Aynı titrasyon deneyi 1,4-dioksan/su karışımı için de tekrar edilmiş, kör çözelti için harcanan NaOH hacmi belirlenmiştir.

$$\text{Asit sayısı } \left(\frac{\text{mg KOH}}{\text{g biyopoliol}} \right) = \frac{(C-B) N \times 56,1}{m_{\text{biyopoliol}}} \quad (2.3)$$

Burada; C ve B sırasıyla BP ve kör çözelti için harcanan NaOH hacmi (mL), N sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinin derişimi (normalite), $m_{\text{biyopoliol}}$ tartılan biyopoliolün kütlesidir.

Köpük sentezinde kullanılan BP'lerin su içerikleri, ASTM D 4672-18 standardı referans alınarak Karl-Fischer cihazı ile (Metrohm 916 Ti-Touch, Akkim Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş) belirlenmiştir. BP'lerin viskozite değerleri SC4-27 spindle ucu ile Brookfield DV3T Rheometer viskozimetre cihazı ile oda sıcaklığında, 5-100 rpm arasında karıştırma hızında belirlenmiştir. DP tozu, BP ve ikincil atığın fonksiyonel grup analizi için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (FT-IR, Perkin Elmer Spektrum 200) kullanılmıştır.

2.3. Poliüretan Köpük Eldesi

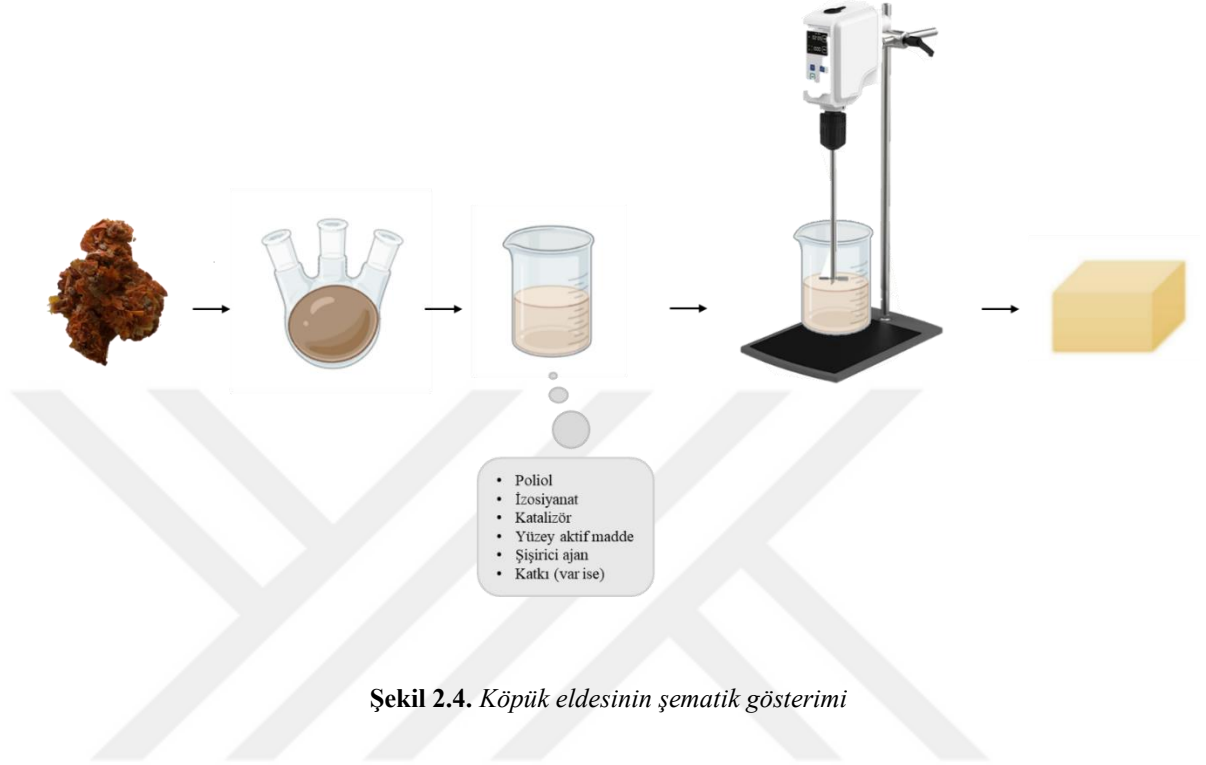
PUK sentezi için, ilk olarak BP, şişirici ajan (su), yüzey aktif madde (Tegostab B 8476) ve katalizör (tetrametiletilendiamin, TEMED) uygun bir kap içerisinde 2000 rpm’de 1 dakika boyunca mekanik olarak karıştırılmıştır. Tezin sıfır atık konseptine vurgu yapmak için, bazı köpükler AKSS reaksiyonundan kalan ikincil atıklar katkılanarak sentezlenmiştir. Köpük sentezine ilişkin formülasyonlar Tablo 2.3’te sunulmuştur. İkincil atık ve şişirici ajan miktarı kullanılan polioliol üzerinden hesaplanmıştır. Köpük sentezinde modelin önermiş olduğu 17 deneyden elde edilen poliollerin biraraya getirilmesi ile oluşan BP karışımı kullanılmıştır. Bu karışım için HS 378,2 mg KOH/g, su içeriği %1,6 olarak belirlenmiştir. Köpük sentezinden önce BP’nin AS değeri 5 mg KOH/g altına düşürülmüştür. Her köpük için izosiyanat (pMDI) miktarı hesaplanmış (izosiyanat indeksi 1,1 olacak şekilde), polioliol karışımı üzerine hesaplanan miktarda izosiyanat eklenerek 10 saniye daha karıştırılmıştır. Karışım 21cm×21cm×6 cm’lik üzeri açık bir kalıp içerisine dökülmüş ve şişmesi sağlanmıştır. Köpükler kürlenmenin tamamlanması için oda sıcaklığında 1 hafta boyunca bekletilmiştir. Referans köpük (biyopolioliol içermeyen, SPK) sıvılaştırma çözücüsü kullanılarak sentezlenmiştir. Köpük sentezine ilişkin şematik gösterim Şekil 2.4’te sunulmuştur.

Tablo 2.3. Köpüklere ilişkin formülasyonlar

Köpük Kodu	İkincil atık (%)	Biyopolioliol (g)	Sıvılaştırma çözücüsü (g)	Şişirici ajan (%)
D-0-4	-	50	-	4
D-0-5	-	50	-	5
D-1-5	1	50	-	5
D-5-5	5	50	-	5
D-10-5	10	50	-	5
SPK*	-	-	50	4

*: Referans köpük biyopolioliol içermemektedir ve sıvılaştırma çözücüsü kullanılarak elde edilmiştir. (%80 PEG400-%20G)

Köpük kodlamasındaki D harfi domates posasını, ilk rakam ikincil atığın katkı oranını, son rakam ise köpük içerisindeki şişirici ajan (su) oranını göstermektedir.



Şekil 2.4. Köpük eldesinin şematik gösterimi

2.4. Köpük Karakterizasyonu

Termal iletkenlik ölçümü ASTM C-518 standardına uygun olarak Linseis HFM 300 ısı akış ölçer cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.5). Ortalama ölçüm sıcaklığı 24°C olacak şekilde cihazın üst plakası 38°C'ye alt plakası ise 10°C'ye ayarlanmıştır. Köpükler 21cm×21cm×6cm boyutlarında kesilerek her bir köpük için ölçüm 3 tekrarlı olacak şekilde termal iletkenlik değerleri belirlenmiştir. Köpük ölçümlerinden önce cihaz taşıyünü ile kalibre edilmiştir.



Şekil 2.5. Isı akış ölçer cihazı

Basma mukavemet ölçümü ASTM D-1621 test standardına göre Zwick/Roell marka ProLine model Universal test cihazı (Arçelik Buzdolabı A.Ş., Eskişehir) ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.6). Köpükler 10cm×10cm×3cm boyutunda kesilmiş, her köpük için 3 tekrarlı olacak şekilde %10 sıkıştırmada ölçümler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.6. Zwick/Roell Universal test cihazına ilişkin görsel

Köpüklerin kapalı hücre oranları ve yoğunlukları ASTM D-6226 test standardına göre Micromeritics AcuPyc II 1340 model gaz değişimli otomatik piknometre ile belirlenmiştir (Şekil 2.7). Köpükler 5cm×3cm×3cm boyutlarında kesilmiş, örneklerin kütleleri ve kumpas ile net olarak belirlenen boyutları cihaz yazılımına girilmiştir. Her köpük numunesi için 3 adet köpük kesilmiş ve bu köpüklere ilişkin ölçümlerin ortalaması alınarak kapalı hücre oranları ve yoğunlukları belirlenmiştir.



Şekil 2.7. Gaz piknometresi görseli

Köpüklerin FT-IR spektrumları $4000-700\text{ cm}^{-1}$ aralığında Perkin Elmer Spectrum 200 cihazı ile ATR ünitesi kullanılarak alınmıştır. Köpüklerin hücre morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM, Carl Zeiss marka Ultra Plus model) kullanılarak 100X büyütmede incelenmiştir. 100X büyütmede elde edilen köpük görsellerinden ortalama hücre boyutları ASTM D3576-15 standardına göre Image J programı kullanılarak hesaplanmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Biyokütle İçeriği

DP içerisindeki ekstraktif madde, hemiselüloz ve lignin oranları sırasıyla %22,8, %58,6 ve %21 olarak belirlenmiştir. Literatür incelendiğinde DP'nin hemiselüloz içeriğinin %5-18 aralığında, lignin içeriğinin ise %24-26 civarında olduğu görülmüştür. (Link 2)

3.2 Biyopoliol karakterizasyonu

Farklı deney parametrelerinde elde edilen BP'lerin hidroksil sayısı (HS), asit sayısı (AS) ve viskozite değerleri belirlenmiştir.

3.2.1. Hidroksil sayısı, asit sayısı ve viskozite

DP'nin AKSS sürecine ilişkin SV değerleri ve elde edilen BP'lerin HS, AS ve viskozite değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir. Sıvılaştırma reaksiyonu için kullanılan sıvılaştırma çözücüsü'nün HS değeri 700 mg KOH/g olarak belirlenmiştir.

BP'lerin HS değerleri 306 ile 500 mg KOH/g arasında değişmektedir. Maksimum SV'nin (%84,6) elde edildiği deneyde (D-12) HS değeri 306 mg KOH/g olarak bulunmuştur. %3 katalizör varlığında sıcaklığın 170°C'den 190°C'ye, sürenin ise 60 dk'dan 100 dk'ya çıkması HS değerinde düşüşe sebep olmuştur. %2 katalizör, 180°C ve 80 dk reaksiyon koşullarında (D-11) HS 500 mg KOH/g ile en yüksek değere ulaşmış, bununla birlikte SV değeri de %40,2 ile en düşük değerini almıştır.

Tablo 3.1. DP'nin sıvılaştırması sonucu elde edilen poliollerin hidroksil sayısı, asit sayısı ve viskozite değerleri

Deney No	Katalizör miktarı (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	SV (%)	HS (mg KOH/g)	AS (mg KOH/g)	Viskozite (cP)
D-1	3	170	60	57,0	448	19,4	418
D-2	5	170	60	73,1	359	29,7	593
D-3	3	190	60	61,7	429	13,4	370
D-4	5	190	60	78,9	339	34,2	595
D-5	3	170	100	57,5	462	10,1	413
D-6	5	170	100	77,0	374	37,0	653
D-7	3	190	100	65,0	415	20,0	425
D-8	5	190	100	81,9	337	40,4	740
D-9	4	180	80	74,8	376	27,8	545
D-10	4	180	80	74,5	374	28,5	498
D-11	2	180	80	40,2	500	11,4	318
D-12	6	180	80	84,6	306	43,0	1070
D-13	4	160	80	64,8	426	32,3	500
D-14	4	200	80	76,9	368	29,6	590
D-15	4	180	40	68,6	414	28,1	550
D-16	4	180	120	75,7	386	27,8	585
D-17	4	180	80	75,0	392	18,7	633

%4 katalizör varlığında 180°C'de reaksiyon süresindeki artış (40, 80, 120 dk) HS değerinde düşüşe sebep olmuştur. Sabit sıcaklık ve sürede katalizör miktarının artmasıyla (D-1 ve D-2 deneyleri veya D-5 ve D-6 deneyleri) HS değeri büyük ölçüde azalmıştır. Katalizör miktarı ve sürenin sabit olduğu sıcaklığın arttığı deney koşullarında (D-13 ve D-14 deneyleri veya D-2 ve D-4 deneyleri) HS değerinde düşüş gözlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla HS'deki düşüşün literatürde sıvılaştırma çözücüsünün dehidrasyonunu ile ilişkilendirildiği görülmektedir (Hu vd, 2012). Sabit katalizör ve reaksiyon sıcaklığında sürenin artması ile (D-15 ve D-17 deneyleri veya D-4 ve D-8 deneyleri) HS değerlerinde düşüş görülmüştür. Sıcaklığın maksimum (200°C), katalizör miktarının %4 ve reaksiyon süresinin 80 dk olduğu koşullarda HS değeri 368,3 mg KOH/g olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde katalizör miktarının ve reaksiyon sıcaklığının HS üzerine etkisinin reaksiyon süresinden daha önemli olduğu söylenebilir.

AS, polioldeki asidik grup miktarını ifade etmektedir ve 1 g numuneyi nötralize etmek için gerekli mg KOH miktarı (mg KOH/g) ile gösterilmektedir. PU sentezinde reaktiviteyi azaltmamak için asit sayısının kontrol edilmesi gerekmektedir. Sıvılaştırma reaksiyonunda kullanılan katalizör miktarındaki (asit miktarı) artış, poliolün asit sayısını da arttırmaktadır. AS'deki artış, sıvılaştırma sırasındaki karbonhidratların ve ligninin oksidasyonu kaynaklı olabilmektedir (Kormin ve Rus, 2017).

Bu çalışmada elde edilen BP'ler için AS değerlerinin 10,1-43,0 mg KOH/g arasında değiştiği görülmektedir. %3 katalizör varlığında, reaksiyon sıcaklığının 170°C'den 190°C'ye, reaksiyon süresinin ise 60 dk'dan 100 dk'ya çıkması ile (D-1 ve D-7 deneyleri) asit sayısında bir miktar artış gözlenmiştir. Katalizör miktarının en düşük (%2) olduğu deney koşullarında (D-11) asit sayısı 11,4 mg KOH/g olarak bulunmuştur. En düşük asit sayısı 10,1 mg KOH/g ile %3 katalizör, 170°C ve 100 dk ile D-5 deneyidir. Katalizör miktarının %4, reaksiyon süresinin 80 dk olduğu deneylerde, reaksiyon sıcaklığının artmasıyla (160°C, 180°C ve 200°C), AS'nin önce bir miktar düştüğü sonra da bir miktar arttığı görülmüştür. Katalizör miktarının ve reaksiyon sıcaklığının sabit olduğu deneylerde reaksiyon süresinin artmasıyla (40 dk, 80 dk, 120 dk) AS'de önemli ölçüde bir değişim gözlenmemiştir. Katalizör miktarının maksimum (%6) olduğu 180°C ve 80 dk koşulunda AS en yüksek değeri olan 43,0 mg KOH/g değerlerine ulaşmıştır. Bu sonuçlar, AS değerine etki eden en önemli etmenin katalizör miktarı olduğunu ortaya koymaktadır.

BP'lerin viskozite değerleri 317,5 ile 1070,0 cP arasında değişmektedir. 170°C ve 60 dk koşulunda katalizör miktarının %3'ten %5'e çıkmasıyla viskozite değerinde artış gözlenmiştir. Katalizör miktarının %2, reaksiyon sıcaklığının 180°C ve reaksiyon süresinin 80 dk olduğu koşulda (D-11) viskozite değeri en düşük değer 317,5 cP olmuştur. Sabit katalizör miktarı ve reaksiyon süresinde sıcaklığın artması (D-2 ve D-4 deneyleri veya D-5 ve D-7 deneyleri) viskoziteyi önemli ölçüde etkilememiştir. Katalizör miktarı ve reaksiyon sıcaklığının sabit tutulduğu, reaksiyon süresinin değiştiği deneylerde (D-4 ve D-8 deneyleri veya D-9 ve D-16 deneyleri) sürenin artmasıyla viskozitenin de arttığı görülmüştür. %3 katalizör miktarında hem reaksiyon sıcaklığının hem de reaksiyon süresinin artması viskozite değerini arttırmıştır (D-1 ve D-7 deneyleri veya D-2 ve D-8 deneyleri). Sonuç olarak, viskozite artışındaki baskın etkenin katalizör miktarı olduğu

görülmektedir. Köpük eldesinde kullanılan BP'nin viskozite değeri 1148 cP, referans SPK sentezinde kullanılan poliolün (sıvılaştırma çözücüsü) 152,6 cP olarak bulunmuştur.

3.3. İstatistiksel Analiz

3.3.1. Modelin uygunluğu

DP'nin AKSS yöntemi ile sıvılaştırılması süreci için SV üzerine reaksiyon parametrelerinin etkisi Eşitlik 3.1'de görülmektedir. Eşitlikte sayıların önündeki “+” işareti ilgili parametrenin SV'yi arttırdığına, “-” işareti ise azalttığına işaret eder.

$$SV = -402,7 - 44,36 X_1 - 3,780 X_2 + 0,035 X_3 - 4,241 X_1X_1 - 0,00976 X_2X_2 - 0,001610 X_3X_3 - 0,0176 X_1X_2 + 0,0186 X_1X_3 + 0,00126 X_2X_3 \quad (3.1)$$

Modelin doğruluğunu arttırmak için aykırı olan değerler modelden çıkarılabilmektedir (Mateus vd.,2019). Bu model çalışmasında 12 numaralı deney modelden çıkarılmıştır.

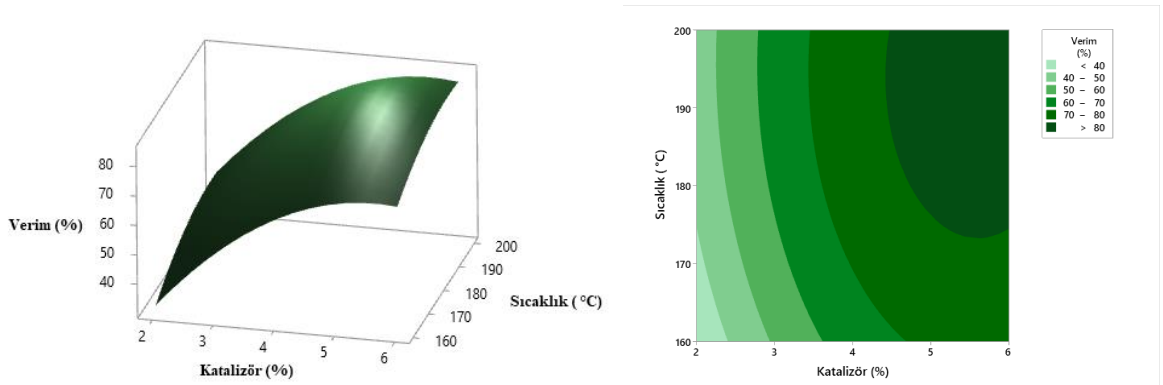
Tablo 3.2. DP'nin AKSS süreci için varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F değeri	P değeri
Model	9	1741,72	193,524	388,73	0
Katalizör (X ₁)	1	682,37	682,366	1370,66	0
Sıcaklık (X ₂)	1	139,18	139,181	279,57	0
Süre (X ₃)	1	39,09	39,094	78,53	0
Katalizör × Katalizör (X ₁ X ₁)	1	185,46	185,459	372,53	0
Sıcaklık × Sıcaklık (X ₂ X ₂)	1	18,43	18,435	37,03	0,001
Süre × Süre (X ₃ X ₃)	1	8,02	8,018	16,11	0,007
Katalizör(%wt) × Sıcaklık (X ₁ X ₂)	1	0,25	0,249	0,5	0,506
Katalizör(%wt) × Süre (X ₁ X ₃)	1	1,1	1,103	2,21	0,187
Sıcaklık × Süre (X ₂ X ₃)	1	0,51	0,505	1,01	0,353
Error	6	2,99	0,498		
Uyum eksikliği	4	2,82	0,705	8,35	0,11
Saf hata	2	0,17	0,084		
Toplam	15	1744,71			

Model için F değeri 388,73 olarak belirlenmiştir. F değerinin büyüklüğü modelin anlamlılığının ifadesidir. Bu model için de belirlenen F değeri modelin anlamlı olduğu göstermektedir. P değerleri ise modeldeki her bir parametrenin anlamlılığını ifade etmektedir. P değerinin 0,05'ten büyük olması o katsayının model için önem arz etmediğini göstermektedir. Tablo 3.2'ye bakıldığında, katalizör×sıcaklık, katalizör×süre ve sıcaklık×süre etkileşimlerinin p değerleri sırasıyla 0,506, 0,187 ve 0,353 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar da bu etkileşimlerin model için önemsiz olduğunu göstermektedir. Model için regresyon katsayısı (R^2) değeri 0,9983 olarak bulunmuştur. Ayrıca tahmin edilen R^2 değeri 0,9821 olarak bulunmuştur. R^2 değerinin 1'e yakınlığı ve tahmin edilen R^2 değerinin 0,5'ten büyük olması modelin uygun olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlarla birlikte modelin uygun olduğu söylenebilir (Akdoğan vd., 2023; Sidik vd., 2013; Tan vd., 2011).

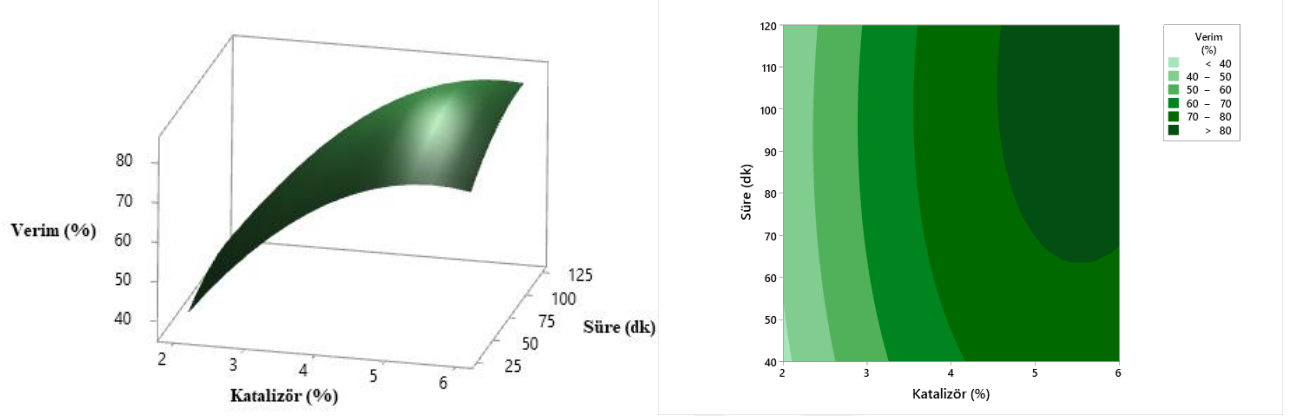
3.3.2. Model optimizasyonu

Minitab programı ile yanıt yüzey ve kontur grafikleri çizilerek SV üzerine katalizör, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin etkileri incelenmiştir. Katalizör oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametrelerinden biri sabit tutulup diğer iki parametrenin SV'yi nasıl etkilediği yanıt yüzey ve kontur grafikleri ile gösterilmiştir. Şekil 3.1'de SV üzerine katalizör oranı ve reaksiyon sıcaklığının etkisi görülmektedir. Katalizör oranının en az %4,4 ve reaksiyon sıcaklığının 173,6°C ve üzeri olduğu koşullarda SV> %80 bölgesine ulaşılmaktadır. Ayrıca, sıcaklığın en az 173,2 °C ve katalizör miktarının %5,6 ve üzeri olduğu koşullarda da SV> %80 bölgesine ulaşılmaktadır.



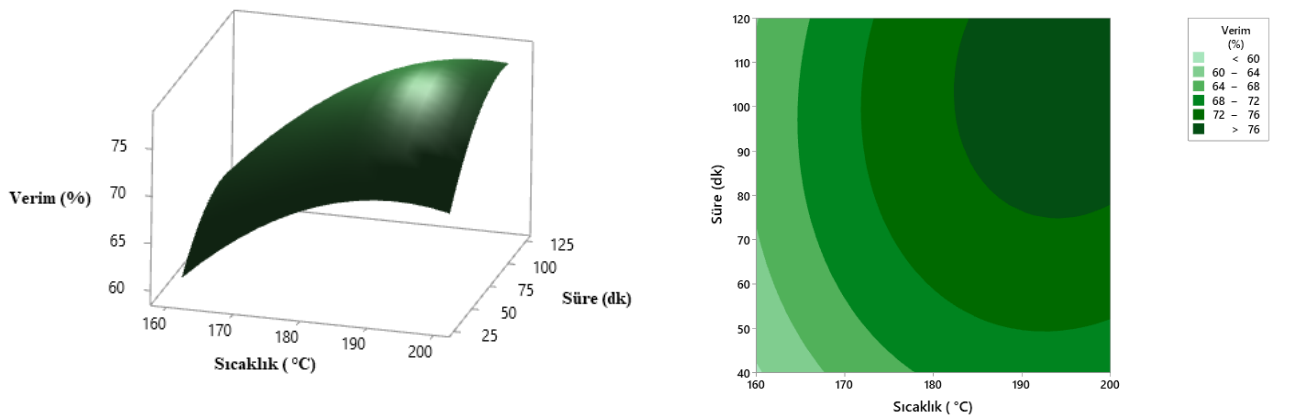
Şekil 3.1. Katalizör oranı ve reaksiyon sıcaklığının SV üzerine etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey ve kontur grafikleri

Şekil 3.2’de SV üzerine katalizör oranı ve reaksiyon süresinin etkisi verilmiştir. Katalizör oranının en az %4,5 ve reaksiyon süresinin 69 dk ve üzeri olduğu koşullarda %80 ve üzeri SV değerlerine ulaşılmaktadır. Ayrıca, sürenin en az 63,8 dk ve katalizör miktarının %5,5 ve üzeri olduğu koşullarda da %80 SV’nin üzerine çıkılabilmektedir.



Şekil 3.2. Katalizör oranı ve reaksiyon süresinin SV üzerine etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey ve kontur grafikleri

Şekil 3.3’te SV üzerine reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin etkisi verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının en az 182,3 °C ve reaksiyon süresinin 97,3 dk ve üzeri olduğu koşullarda SV %76 ve üzeri bir değere ulaşmıştır. Ayrıca, sürenin en az 74,9 dk ve sıcaklığın 194 °C olduğu koşullarda da %76 SV’nin üzerine çıkılabilmektedir.



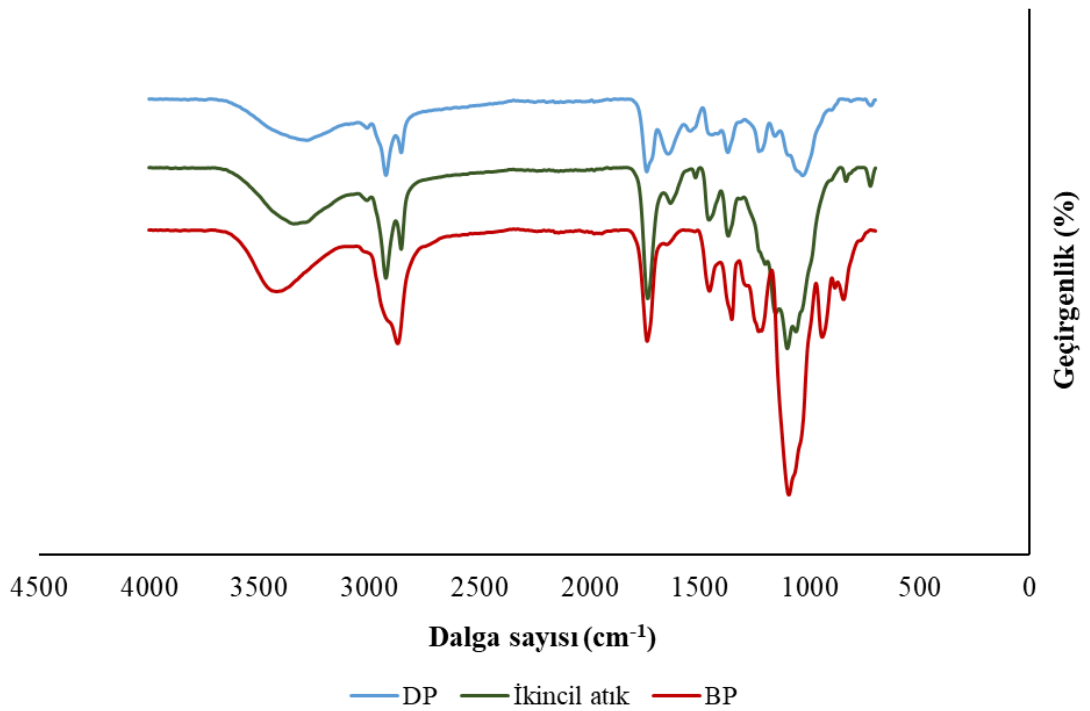
Şekil 3.3. Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin SV üzerine etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey ve kontur grafikleri

3.3.3. Model doğrulama

DP'nin AKSS sürecine ilişkin model doğrulama çalışmalarında SV %80 olarak seçilmiş, bu verim değeri için reaksiyon parametreleri %4,5 katalizör, 185°C reaksiyon sıcaklığı ve 95 dk reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Belirlenen reaksiyon koşullarında doğrulama deneyleri 3 kez tekrarlanmıştır. Deney sonuçlarına göre, sıvılaştırma verimi $79,5 \pm 0,6$ olarak bulunmuştur.

3.4. FT-IR Sonuçları

Şekil 3.4'te DP, ikincil atık ve BP'nin FT-IR spektrumları, Tablo 3.3'te ise ilgili fonksiyonel gruplara ilişkin açıklamalar sunulmuştur.



Şekil 3.4. DP, ikincil atık ve BP için FTIR spektrumları

Tablo 3.3. FTIR spektrumlarındaki fonksiyonel gruplar

Dalga sayısı (cm ⁻¹)			Fonksiyonel grup
DP	İkincil atık	BP	
3282	3341	3418	O-H gerilme titreşimi
2923	2923	2870	Asimetrik C-H gerilme titreşimi
1728	1734	1737	-C=O gerilme titreşimi
1641	1630	1648	C=C gerilme titreşimi
1441	1455	1454	Alifatik C-H eğilmesi
1030	1061	1093	C-C ve C-H gerilmeleri
811	833	845	Aromatik C-H eğilmesi
1370	1313	1352	Alifatik N-O

Spektrumlar incelendiğinde tüm materyaller için 3000-3400 cm⁻¹ aralığında -OH gerilmesini temsil eden yayvan pikler görülmektedir. 2870-2923 cm⁻¹ aralığındaki pikler asimetrik C-H gerilmelerini, 1728-1737 cm⁻¹'deki pikler C=O (karbonil) gruplarının gerilme titreşimini temsil etmektedir. 1630-1648 cm⁻¹'deki pikler ise lignin yapısındaki C=C aromatik gerilme titreşimini göstermektedir. 1313-1373 cm⁻¹ aralığındaki pikler alifatik nitro bileşikler N-O varlığına atfedilmektedir. 1030-1093 cm⁻¹'de alkanların C-C ve C-H gerilmeleri görülmektedir. 811-845 cm⁻¹'deki pikler ise aromatik C-H eğilmelerini temsil etmektedir. DP, İkincil atık ve BP spektrumları incelendiğinde -OH içeriğinin en az DP'de en fazla ise BP'de olduğu pik şiddetinden anlaşılmaktadır.

3.5. Köpük Karakterizasyonu

3.5.1. Açık hücre oranı, yoğunluk ve ortalama hücre boyutu

Şekil 3.5'te sentezlenen köpüklerin açık hücre oranları (AHO) görülmektedir. Sıvılaştırma çözücüsü ile sentezlenen ve toplamda %4 oranında su içeriğine sahip SPK kodlu köpüğün AHO %11,9 olarak bulunmuştur. SPK ile aynı oranda su içeriğine sahip, ancak sıvılaştırma çözücüsü yerine BP kullanılarak sentezlenen D-0-4 köpüğü için AHO belirgin bir biçimde artarak %84,2'ye çıkmıştır. BP'nin sıvılaştırma çözücüsüne kıyasla farklı fizikokimyasal özelliklerinin bu belirgin farkın ortaya çıkmasına neden olduğu düşünülmektedir. Su içeriğinin %5'e çıkması durumunda ise AHO daha da artarak %92,2 olmuştur. Su içeriğinin artmasıyla AHO'nun artması beklenen bir durumdur. İkincil atık katkılama ve katkı miktarının artış AHO değerini az da olsa artırmıştır. Katkısız köpük (D-0-5) ile %10 katkılı köpük (D-10-5) arasında AHO bakımından yaklaşık %4 fark

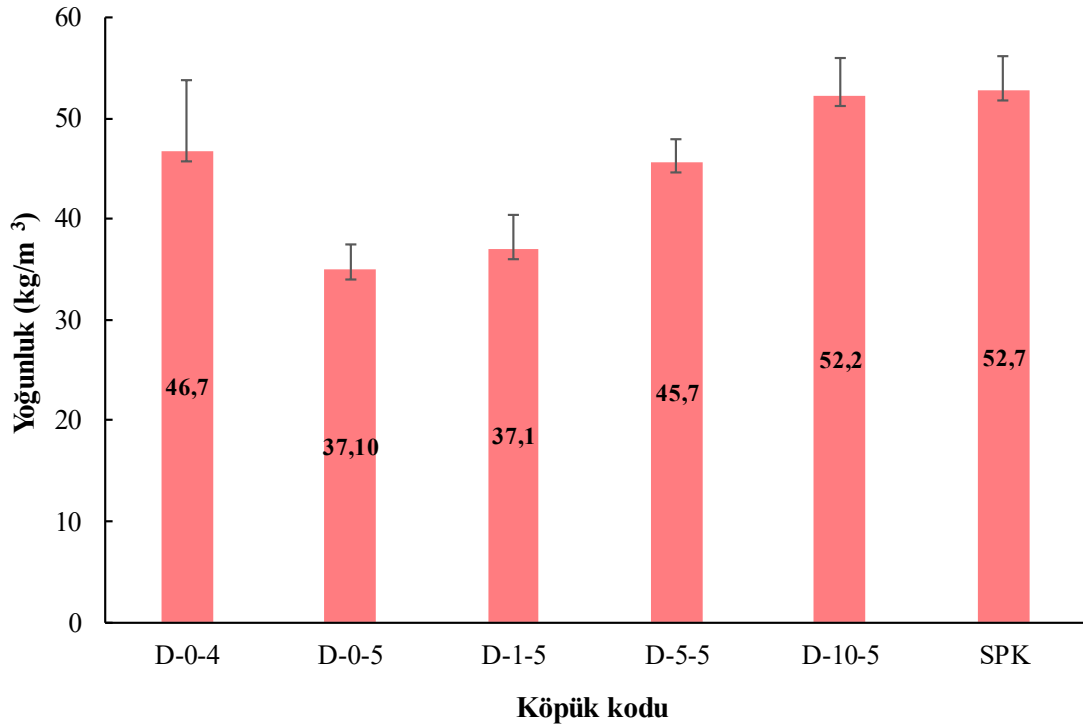
bulunmaktadır. Katkılamanın AHO değerini önemli oranda değiştirmediği söylenebilir (Marcovich vd., 2017).



şekil 3.5. Köpüklerin açık hücre oranları

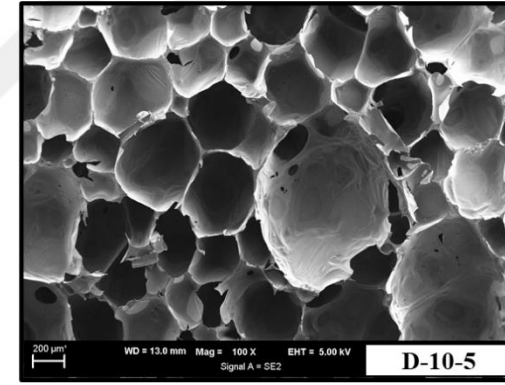
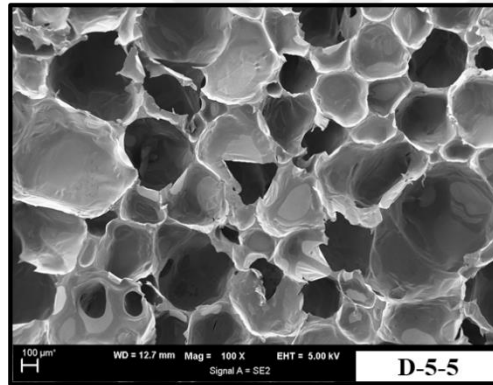
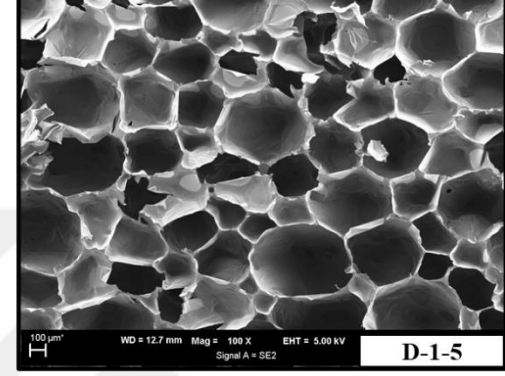
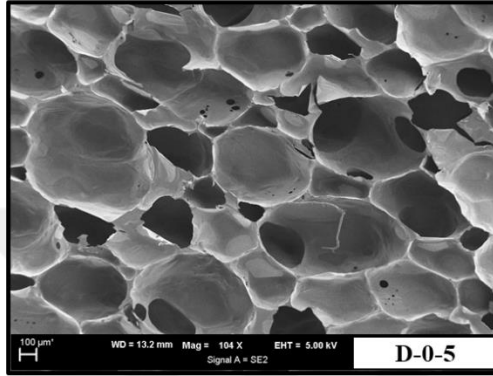
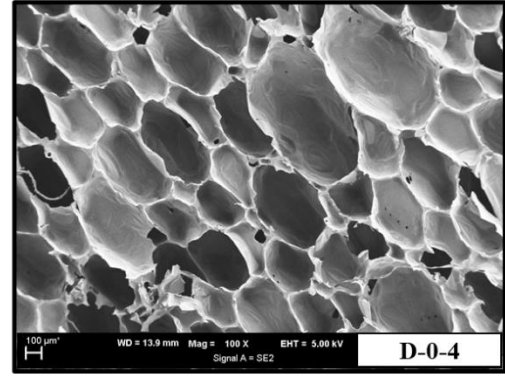
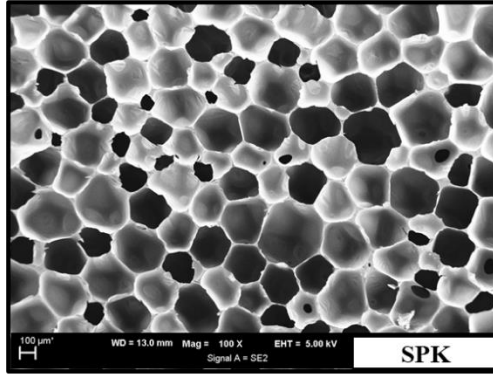
Köpük sentezi sırasında izosiyanat ve su arasındaki reaksiyon CO₂ oluşumuna sebep olmaktadır. Artan su miktarı daha fazla CO₂ gazı oluşumuna sebep olmakta, böylece daha çok sayıda hücre oluşmakta ve yoğunluğu daha düşük köpük elde edilmektedir. Ayrıca, su miktarındaki artış kpkteki hücrelerin büyüklüğünün artmasına, bununla birlikte hücre duvarlarının incelmesine neden olur. Bu sebepten dolayı köpüğün yoğunluğu azalır (Thuy vd.,2020). %5 su içeriğine sahip köpüğe %1 oranında katkılama yapılması köpük formülasyonuna toz katkının girmesinden dolayı yoğunluğu bir miktar arttırmıştır (şekil 3.6). Katkılama miktarının %5 olduğu durumda D-0-5 ve D-1-5 köpüklerine göre, köpük içerisinde toz miktarının daha fazla olmasından dolayı benzer AHO'ya sahip olmalarına rağmen daha yüksek yoğunluk değeri elde edilmiştir. Sentezlenen BP esaslı köpükler içerisinde maksimum yoğunluk değeri en fazla ikincil atık katkısı (%10) içeren D-10-5 köpüğünde elde edilmiş, bu köpüğün yoğunluğu neredeyse SPK'ya yakın olmuştur. İkincil atık katkılama ile yoğunluktaki artış, katkının yoğunluğunun köpüğe kıyasla daha yüksek olmasından dolayı beklenen bir durumdur. AHO'nun artması ile köpük yoğunluğunun azalması beklenir. D-0-4 için AHO %84,2

iken yoğunluk $46,7 \text{ kg/m}^3$ olmuş, D-0-5 için ise bu değerler sırasıyla %92,2 ve $35,0 \text{ kg/m}^3$ olmuştur. SPK'nın diğerlerine kıyasla yüksek yoğunluk değerinin ise köpük eldesinde kullanılan poliol türünün farklı (BP yerine sıvılaştırma çözücüsü) olmasından/ poliolün farklı fizikokimyasal özelliklerinden dolayı (D-0-4 ile aynı su içeriğine sahip olmasına rağmen) hem AHO hem de OHB değerinin (Şekil 3.8) belirgin biçimde düşük oluşundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

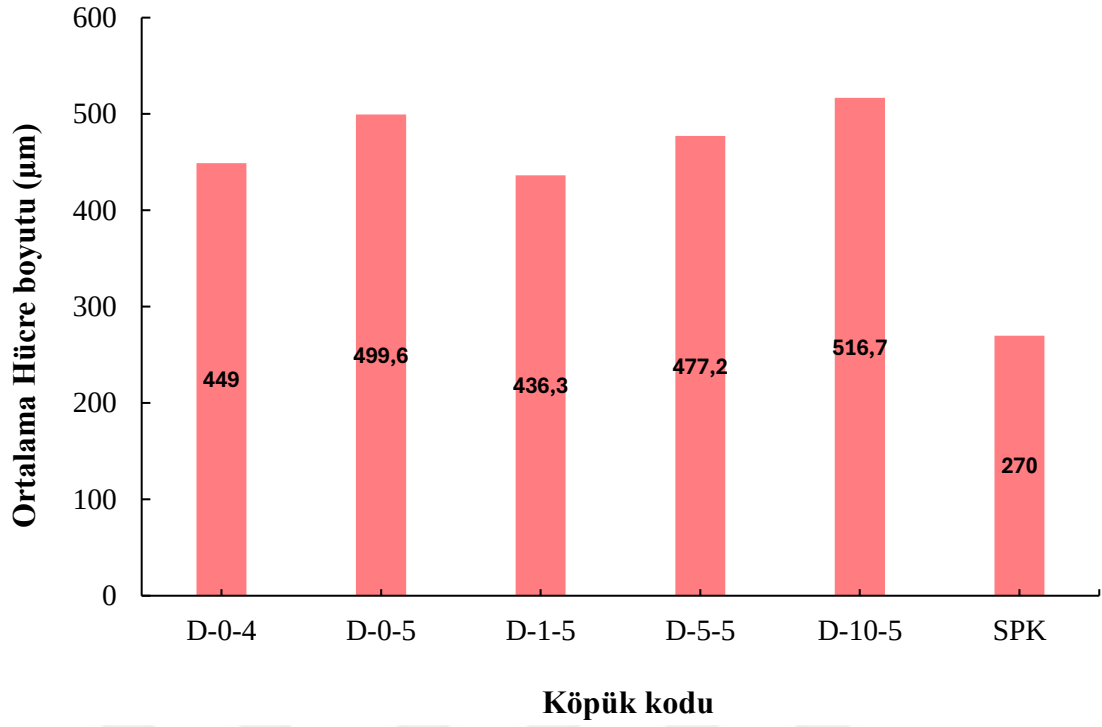


Şekil 3.6. Köpüklerin yoğunluk değerleri

Şekil 3.7’de köpüklere ilişkin SEM görüntüleri sunulmuştur. Su miktarının %4 ve %5 olarak değişimi hücre morfolojisini belirgin şekilde değiştirmiş, su miktarındaki artış hücre boyutlarında (OHB) artışa neden olmuştur. Düşük oranda ikincil atık katkılama ise OHB değerini bir miktar azaltmıştır. SPK’nın OHB değeri $270 \mu\text{m}$ olarak bulunmuştur. Köpüklerdeki su içeriği arttığında, artan CO_2 ile hücre boyutlarında da artış meydana gelmesi beklenen bir durumdur (Thuy vd., 2020). Bu sonuç köpük oluşumundaki şişme reaksiyonu ve jelleşme reaksiyonu arasındaki dengeden kaynaklanmaktadır. Farklı su içeriğine sahip köpükler için en yüksek OHB değeri $499,6 \mu\text{m}$ ile D-0-5 için olmuştur. bKatlı köpüklerden D-1-5 ve D-5-5’in OHB değeri katkısız benzerine göre (D-0-5) daha düşük olmuş, katkı miktarı %10’a çıktığında OHB tüm köpükler için en yüksek değer olan $516,7 \mu\text{m}$ değerine ulaşmıştır. (Şekil 3.8)



Şekil 3.7. Köpüklerin SEM görüntüleri



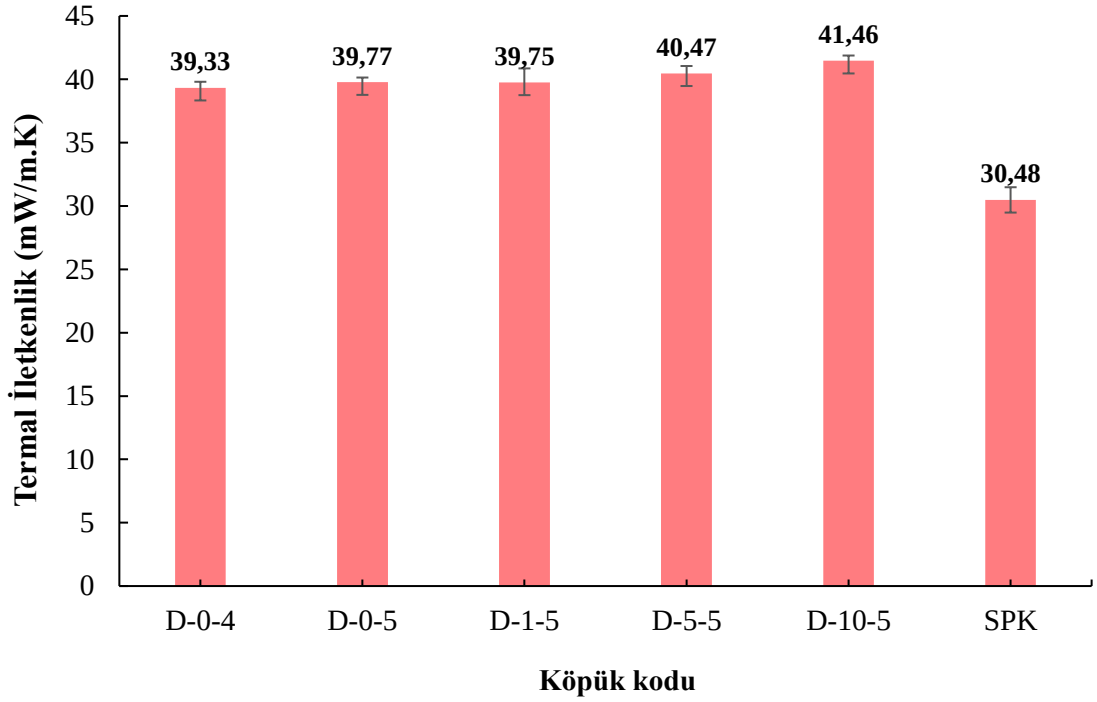
Şekil 3.8. Köpüklerin hücre boyutu değerleri

3.5.2. Termal İletkenlik

Şekil 3.9’da köpüklerin termal iletkenlik değerleri görülmektedir. Termal iletkenlik, köpük yoğunluğuna, OHB ve AHO’na bağlıdır. OHB’nin ve AHO’nun artması ile termal iletkenliğin de arttığı bilinmektedir. OHB’daki azalma hücre duvarlarının kalınlaşması ile birlikte birim hacimdeki hücre sayısında artışa neden olur. Her iki etken de ısıнын transferi önünde bir bariyer/engel oluşturur ve termal iletkenliği düşürür (Rastegarfar vd., 2018; Soloveva vd., 2022).

Elde edilen köpüklerin termal iletkenlik değerleri incelendiğinde, su içeriğinin artması ile OHB ve AHO değerlerinin arttığı, bununla ilişkili olarak termal iletkenlik değerlerinin de yükseldiği görülmektedir. SPK’larda toz katkı, OHB’nin azalmasına sebep olacak şekilde heterojen çekirdeklenme sürecini tetikler. Toz yüzeyi heterojen çekirdeklenme için bir yüzey oluşturur. Bunun sonucu olarak termal iletkenlik en azından belli bir katkı oranına kadar azalır. Bu çalışmada katkı varlığı termal iletkenliği düşük katkı oranı hariç (%1 katkı) katkısız benzerinin (D-0-5) iletkenliğine kıyasla artırmıştır. Bu durum AHO değerinin yüksek olması ve özellikle %10 katkı oranı için OHB değerindeki artış ile ilişkilendirilebilir. Diğer yandan %1 katkılama ile termal iletkenlikte görülen düşüş (39,77 mW/m.K’den 39,75 mW/m.K’e) AHO artmasına rağmen OHB’nin belirgin şekilde düşük olması (D-0-5 için 499,6 µm iken D-1-5 için 436,3 µm) ile

ilişkilendirilebilir. AHO ve OHB'nun en yüksek değerlerine ulaştığı D-10-5 için termal iletkenlik değeri de en yüksek değer olan 41,46 mW/m.K'e ulaşmıştır. SPK'nın hem OHB hem de AHO'nun düşük olması termal iletkenliğin de düşük çıkmasına neden olmuştur (Tao vd., 2016).

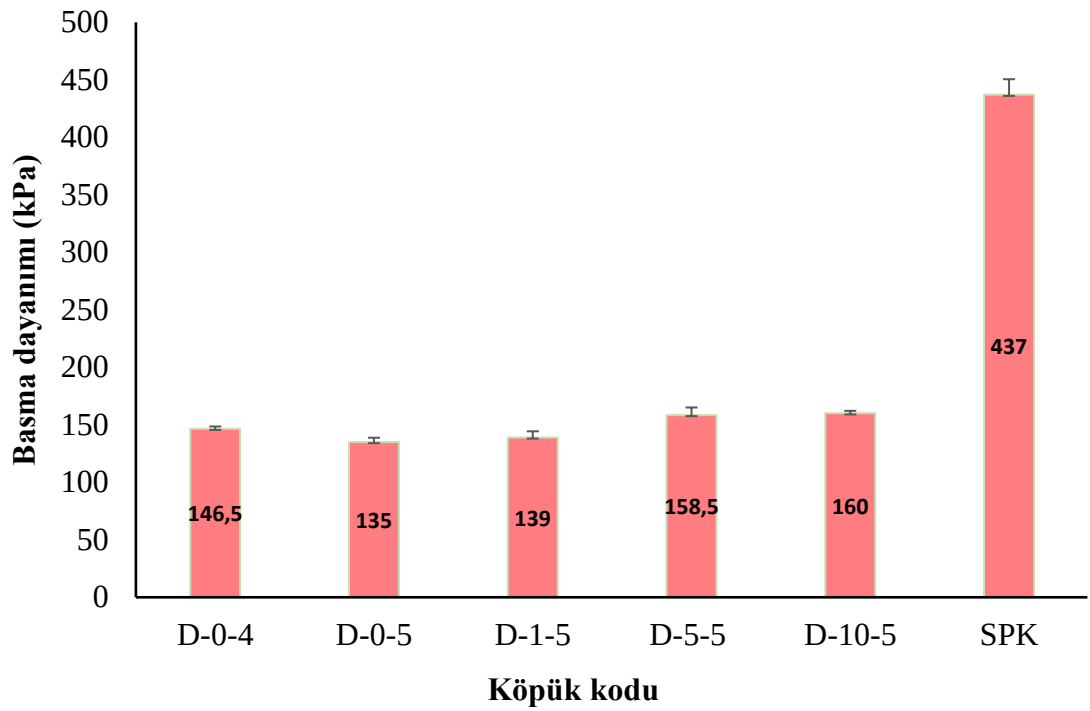


Şekil 3.9. Köpüklerin termal iletkenlik değerleri

3.5.3. Basma Dayanımı

Termal iletkenlikte olduğu gibi köpük yoğunluğu, OHB ve AHO basma dayanımını da etkilemektedir. Şekil 3.10'da köpüklere ilişkin basma dayanımı değerleri sunulmuştur. Buna göre, basma dayanımları 135 kPa ile 437 kPa arasında değişmektedir. SPK'ya kıyasla diğer köpüklerin basma dayanımındaki belirgin düşüş, daha önce ifade edilen parametrelerin yanı sıra kullanılan poliollerin fonksiyonaliteleri, H-bağı yapabilme becerileri arasındaki farktan kaynaklanıyor olabilir. Minimum basınç dayanımı beklendiği gibi en düşük yoğunluk ve en yüksek OHB değerine sahip D-0-5 köpüğü için gözlenmiştir. Köpük yoğunluğunun artması basma dayanımını da artırmaktadır. Su miktarının artmasıyla AHO ve OHB değerleri artacağından ve yoğunluk azalacağından

dolayı basma dayanımının düşmesi beklenmektedir. D-0-4 ve D-0-5 köpükleri kıyaslandığında bu düşüş gözlenmiştir. Katkı içeriğinin artmasıyla birlikte yoğunluk artışına bağlı olarak (OHB ve AHO değerlerinin de artmasına rağmen) basma dayanımı da artmıştır. Bu çalışma için basma dayanımı değerine yoğunluğun etkisinin OHB ve AHO etkisinden daha baskın olduğu söylenebilir. Katkı varlığının köpüğü mekanik olarak daha dayanıklı hale getirdiği düşünülebilir (Rastegarfar vd., 2018).



Şekil 3.10. Köpüklerin basma dayanımı değerleri

4. SONUÇLAR

Bu tezin amacı; bir bitkisel atık olan DP'yi AKSS yöntemi ile sıvılaştırarak BP elde etmek ve bu BP'nin PUK uygulamasında kullanılabilirliğini test etmektir. Sıvılaştırma sürecini optimize etmek için farklı deney parametrelerinde sıvılaştırma deneyleri yapılmış ve süreç için optimum koşullar belirlenmiştir. Elde edilen tüm BP'lerin HS, AS ve viskoziteleri belirlenmiştir. BP kullanılarak sentezlenen köpükler AHO, yoğunluk, OHB, termal iletkenlik ve basma dayanımı gibi özellikleri belirlenerek karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- Sıvılaştırma süreçlerinde SV değerleri 40,2 ile 84,6 arasında değişmiştir. En düşük SV %2 katalizör, 180°C reaksiyon sıcaklığı ve 80 dk reaksiyon süresi koşullarında elde edilirken, en yüksek SV değeri %6 katalizör 180°C reaksiyon sıcaklığı ve 80 dk reaksiyon süresi koşullarında elde edilmiştir.
- BP'lerin HS değerleri 306 ile 500 mg KOH/g arasında değişmektedir. En düşük HS değeri %6 katalizör, 180°C reaksiyon sıcaklığı ve 80 dk reaksiyon süresi koşullarında elde edilirken, en yüksek HS değeri %2 katalizör 180°C reaksiyon sıcaklığı ve 80 dk reaksiyon süresi koşullarında elde edilmiştir.
- BP'lerin AS değerleri 10,1 ile 43,0 mg KOH/g arasında değişmektedir. En düşük AS değeri %3 katalizör, 170°C reaksiyon sıcaklığı ve 100 dk reaksiyon süresi koşullarında elde edilirken, en yüksek AS değeri %6 katalizör 180°C reaksiyon sıcaklığı ve 80 dk reaksiyon süresi koşullarında elde edilmiştir.
- BP'ler için viskozite değerleri 318 ile 1070 cP arasında değişmiştir.
- Köpüklerde su içeriği %4 ve %5'tir. Su içeriği arttıkça AHO değeri de artmış SPK için %11,9 olan AHO değeri %4 ve %5 su içeren BP içerikli köpükler için sırasıyla 84,2 ve %92,2 olmuştur. Katkılama ile bu değer %96'ya ulaşmıştır.
- Köpüklerde su içeriğindeki artış yoğunluğu azaltırken, katkı miktarının artması ile yoğunluk da artmıştır. SPK için 52,7 kg/m³ olan yoğunluk D-0-5 için 35,0 kg/m³'e düşmüş, %10 katkılama ile 52,7 kg/m³'e kadar yükselmiştir.
- Su içeriğindeki artış OHB değerinde artışa neden olmuş, SPK için 270 µm olan OHB, D-0-5 köpüğü için 499,6 µm'e ulaşmıştır. Katkılama OHB değerinde bir miktar düşüşe neden olmuş, katkı miktarının artması ile OHB

değeri de artmıştır. D-1-5, D-5-5 ve D-10-5 için OHB değerleri sırasıyla 436,3, 477,2 ve 516,7 μm olmuştur.

- Hem su içeriğinin hem de katkılamanın artması ile termal iletkenlik değerleri de artmış, maksimum termal iletkenlik değeri maksimum katkı miktarı ile 41,46 mW/m.K olarak bulunmuştur. SPK için ise bu değer 30,48 mW/m.K olarak belirlenmiştir.
- Basma dayanımı su içeriğinin artmasıyla 146,5 kPa'dan 135 kPa'a düşmüştür. Katkılama ile basma dayanımı artmış olup biyo içerikli köpüklerde en yüksek değer 160 kPa bulunmuştur. SPK için ise bu değer 437 kPa'dır.



KAYNAKÇA

- Abnisa, F., Wan Daud, W.M.A. ve Sahu, J. N. (2011). Optimization and characterization studies on bio-oil production from palm shell by pyrolysis using response surface methodology. *Biomass and Bioenergy*, 35 (8), 3604-3616.
- Akdogan, E. ve Erdem, M. (2022). Environmentally-benign rigid polyurethane foam produced from a reactive and phosphorus-functionalized biopolyol: Assessment of physicomechanical and flame-retardant properties. *Reactive and Functional Polymers*, 177.
- Akdoğan, E. (2023). *Sentez süreçleri optimize edilmiş biyopoliollerden sert poliüretan köpük eldesi ve köpüklerde formülasyon/yapı/özellik ilişkisi*. Doktora Tezi. Eskişehir: Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü.
- Akindoyo, J.O., Beg, M., Ghazali, S., Islam M.R., Jeyaratnam N. ve Yuvaraj, A.R. (2016). Polyurethane types, synthesis and applications—A review. *Rsc Advances*, 6 (115), 114453-114482.
- Alves, P., Ferreira, P., Gil, H., Alves, P., Ferreira, P., ve Gil, M. H. (2012). *Biomedical Polyurethane-Based Materials*
- Arévalo-Alquichire, S. ve Valero, M. (2017). Castor oil polyurethanes as biomaterials. *Elastomers*, 137-157.
- Asghar, A., Abdul Raman, A.A., ve Daud, W.M.A.W. (2014). A comparison of central composite design and Taguchi method for optimizing Fenton process. *The Scientific World Journal*, 2014 (1), 869120.
- Barbanera, M., Pelosi, C., Taddei, A. R.ve Cotana, F. (2018). Optimization of bio-oil production from solid digestate by microwave-assisted liquefaction. *Energy Conversion and Management*, 171, 1263-1272.
- Borrero-López, A.M., Nicolas, V., Marie, Z., Celzard, A. ve Fierro, V. (2022). A review of rigid polymeric cellular foams and their greener tannin-based alternatives. *Polymers*, 14 (19), 3974.
- Ceylan, Z., Taşar, Ş., Kaya, F., ve Özer, A. (2020). Farklı biyokütle atıklarının alkali ön işlem etkinliklerinin incelenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8 (4), 2296-2312.
- Das, A. ve Mahanwar, P. (2020). A brief discussion on advances in polyurethane applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 3 (3), 93-101.
- De Hoyos-Martinez, P.L., Mendez, S.B., Martinez, E.C., Wang, D.Y. ve Labidi, J. (2024). Elaboration of thermally performing polyurethane foams, based on biopolyols, with thermal insulating applications. *Polymers*, 16 (2), 258.
- Desai, Y., Jariwala, S., ve Gupta, R.K. (2023). Bio-based polyurethanes and their applications. *ACS Symposium Series*, 2 (1453), 1-14.

- Dhoke, R., Ojha, A., Chaudhary, A.K. ve Vijayakumar, R.P. (2021). Influence of carbon nanotubes on the properties of biopolyol based polyurethane foams. *Cellular Polymers*, 40 (2), 73-86.
- Dukarska, D. ve Mirski, R. (2024). Current trends in the use of biomass in the manufacture of rigid polyurethane foams: A review. *Journal of Composites Science*, 8 (8), 286.
- De Souza, F., Choi, J., Bhoyate, S., Kahol, P.K., ve Gupta, R.K. (2020). Expendable graphite as an efficient flame-retardant for novel partial bio-Based rigid polyurethane foams. *Journal of Carbon Research* 6 (2), 27.
- Hu, S., Wan, C. ve Li, Y. (2012). Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw. *Bioresource technology*, 103 (1), 227-233.
- Kaikade, D.S. ve Sabnis, A.S. (2023). Polyurethane foams from vegetable oil-based polyols: a review. *Polymer Bulletin* 80 (3), 2239-2261.
- Kaushiva, B.D. (1999). *Structure-Property Relationships Of Flexible Polyurethane Foams*.
- Kormin, S. ve Rus, A.Z.M. (2017). Preparation and characterization of biopolyol from liquefied oil palm fruit waste: Part 2. *Materials Science Forum*, 882, 113-118.
- Kosmela, P., Hejna, A., Suchorzewski, J., Piszczyk, Ł., ve Haponiuk, J.T. (2020). Study on the structure-property dependences of rigid PUR-PIR foams obtained from marine biomass-based biopolyol. *Materials*, 13 (5), 1257.
- Link 1: https://www.marketresearchfuture.com/reports/polyurethane-coatings-market-2976?utm_term=&utm_campaign=&utm_source=adwords&utm_medium=ppc&hsa_acc=2893753364&hsa_cam=20269362920&hsa_grp=148912616334&hsa_ad=661977011274&hsa_src=g&hsa_tgt=dsa2089395909064&hsa_kw=&hsa_mt=&hsa_net=adwords&hsa_ver=3&gad_source=1 (20.08.24)
- Link 2: <https://www.feedtables.com/content/tomato-pulp-dehydrated> (20.08.24)
- Lee, Y., Tran, M.H. ve Lee, E.Y. (2021). Acid base-catalyzed two-step liquefaction of empty fruit bunch lignin residue for preparation of biopolyol and high-performance biopolyurethanes. *Wood Science and Technology*, 55 (2), 315-330.
- Li, Y., Luo, X., Hu, S., Li, Y., Luo, X. ve Hu, S. (2015). *Introduction to bio-based polyols and polyurethanes*, Springer International Publishing, 1-13.
- Lim, H., Kim, E.Y. ve Kim, B.K. (2010). Polyurethane foams blown with various types of environmentally friendly blowing agents. *Plastics, Rubber and Composites*, 39 (8), 364-369.
- Luo, X., Hu, S., Zhang, X. ve Li, Y. (2013). Thermochemical conversion of crude glycerol to biopolyols for the production of polyurethane foams. *Bioresource Technology*, 139, 323-329.

- Malani, R.S., Malshe, V.C. ve Thorat, B.N. (2022). Polyols and polyurethanes from renewable sources: Past, present and future—Part 1: vegetable oils and lignocellulosic biomass. *Journal of Coatings Technology and Research*, 19 (1), 201-222.
- Malewska, E., Kurańska, M., Tenczyńska, M. ve Prociak, A. (2023). Application of modified seed oils of selected fruits in the synthesis of polyurethane thermal insulating materials. *Materials*, 17 (1), 158.
- Mateus, M.M., Matos, S., Guerreiro, D., Debiagi, P., Gaspar, D., Ferreira, O. ve Galhano dos Santos, R. (2019). Liquefaction of almond husk for assessment as feedstock to obtain valuable bio-oils. *Pure and Applied Chemistry*, 91(7), 1177-1190.
- Marcovich, N.E., Kurańska, M., Prociak, A., Malewska, E., & Kulpa, K. (2017). Open cell semi-rigid polyurethane foams synthesized using palm oil-based biopolyol. *Industrial crops and products*, 102, 88-96.
- Nguyen, T.A., Vo, D.K., Nguyen, K.T.D., Tran, D.Q., Nguyen, D.M., Nguyen, N.T., Vu, T.T., Nguyen, V.T. ve Hoang, D.Q. (2024). Lightweight biobased polyurethane composites derived from liquefied polyol reinforced by biomass sources with high mechanical property and enhanced fire-resistance performance. *ACS Omega*, 9 (17), 19182-19192.
- Rastegarfar, N., Behrooz, R. ve Barikani, M. (2018). Characterization of polyurethane foams prepared from liquefied sawdust by crude glycerol and polyethylene glycol. *Journal of Polymer Research*, 25, 1-8.
- Shao, Q., Li, H.Q., Huang, C.P. ve Xu, J. (2016). Biopolyol preparation from liquefaction of grape seeds. *Journal of Applied Polymer Science*, 133 (34).
- Sharmin, E. ve Zafar, F. (2012). Polyurethane: An introduction. *Polyurethane*, 1, 3-16.
- Sidik, D.A.B., Ngadi, N. ve Amin, N.A.S. (2013). Optimization of lignin production from empty fruit bunch via liquefaction with ionic liquid. *Bioresource Technology*, 135, 690-696.
- Soloveva, O.V., Solovev, S.A., Vankov, Y.V. ve Shakurova, R.Z. (2022). Experimental studies of the effective thermal conductivity of polyurethane foams with different morphologies. *Processes*, 10 (11), 2257.
- Szycher, M. (2013). Polyurethanes. *Szycher'S Handbook of Polyurethanes ABP: CRC Press Taylor & Francis Group* 1-12.
- Tan, H.T., Lee, K.T. ve Mohamed, A.R. (2011). Pretreatment of lignocellulosic palm biomass using a solvent-ionic liquid [BMIM]Cl for glucose recovery: An optimisation study using response surface methodology. *Carbohydrate Polymers*, 83 (4), 1862-1868.
- Tao, Y., Li, P. ve Cai, L. (2016). Effect of fiber content on sound absorption, thermal conductivity, and compression strenght of straw-fiber filled rigid polyurethane foams. *Bioresources* 11 (2), 4159-4167.

- Thuy, N. T., Vuong, T. Q. ve Duc, V. M. (2020). Effects of glycerol and NCO/OH on rigid polyurethane foam based on bio-polyol of rubber seed oil using water as blowing agent. *Vietnam Journal of Chemistry*, 58 (3), 392-397.
- Tran, M.H. ve Lee, E.Y. (2020). Development and optimization of solvothermal liquefaction of marine macroalgae *Saccharina japonica* biomass for biopolyol and biopolyurethane production. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 81, 167-177.
- Ye, L., Zhang, J., Zhao, J. ve Tu, S. (2014). Liquefaction of bamboo shoot shell for the production of polyols. *Bioresource Technology*, 153, 147-153.
- Zhang, J., Hori, N. ve Takemura, A. (2019). Optimization of agricultural wastes liquefaction process and preparing bio-based polyurethane foams by the obtained polyols. *Industrial Crops and Products*, 138, 111455.
- Zhu, Z., Rosendahl, L., Toor, S.S.ve Chen, G. (2018). Optimizing the condition for hydrothermal liquefaction of barley straw for bio-crude oil production using response surface methodology. *Science of the Total Environment*, 630, 560-569.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ahmet ERDEM

Yabancı Dil: İngilizce

ORCID ID: 0009-0008-5532-1422

EĞİTİM BİLGİLERİ

- **Yüksek Lisans:** Eskişehir Teknik Üniversitesi / Lisansüstü Eğitim Enstitüsü / Fizikokimya (YL) (TEZLİ)
- **Lisans:** Eskişehir Teknik Üniversitesi / Fen Fakültesi / Kimya Bölümü (%30 İngilizce) GNO:3,31 (4'lük) (2015-2021)
- **Lise:** Mustafa Şipar Anadolu Lisesi, Kale/Denizli (2010-2014)

PROJELER

- **Proje Adı:** Atık zeytin pirinasından poliol eldesi için süreç optimizasyonu ve sert poliüretan köpük eldesi.
- **Proje Adı:** Halojen İçermeyen Güç Tutuşurların Geliştirilmesi ve Polimerlerin Yanma Davranışı Üzerindeki Etkileri

DENEYİMLER

- Eskişehir Teknik Üniversitesi / Kısmi Zamanlı Öğrenci Asistan (01/01/2021-30/06/2021)
- Eskişehir Teknik Üniversitesi / Fen Fakültesi / Kimya Bölümü / Araştırma Laboratuvarı / Araştırmacı (Eylül 2019-Kasım 2022)
- Akkim Kimya San. A.Ş. / Ar-ge Özel Projeler ve Büyük Ölçekli Üretim / Uzman Yardımcısı (9 ay)
- Akkim Kimya San. A.Ş. / Ar-ge Epoksi Reçine ve Polimer Teknolojileri Platformu /Uzman Yardımcısı (Ağustos 2023- Temmuz 2024)
- Akkim Kimya San. A.Ş. / Ar-ge Epoksi Reçine ve Polimer Teknolojileri Platformu /Uzman (Temmuz 2024- Devam ediyor)