

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KAJU FISTIĞI KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN
KARDANOLDEN BİYO ESASLI MANNİCH POLİOL
SENTEZİ İLE POLİÜRETAN KÖPÜKLERİN ÜRETİMİ
VE ÖZELLİKLERİ

Ece Duygu METİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ

Mart, 2024

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KAJU FISTIĞI KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN
KARDANOLDEN BİYO ESASLI MANNİCH POLİOL
SENTEZİ İLE POLİÜRETAN KÖPÜKLERİN ÜRETİMİ VE
ÖZELLİKLERİ**

Ece Duygu METİN tarafından hazırlanan tez çalışması 06.03.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Halit Eren FİGEN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Mehmet Koray GÖK, Üye
İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Kaju Fıstığı Kabuğundan Elde Edilen Kardanolden Biyo Esaslı Mannich Poliöl Sentezi ile Poliüretan Köpüklerin Üretimi ve Özellikleri” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ece Duygu METİN

İmza



Canım

Aileme

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam boyunca bana yol gösteren, mesleki ve akademik tecrübelerini esirgemeyen tez danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ'e sonsuz saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, bu zorlu süreçte bana hep destek olan yöneticim Yusuf YİVLİK'e en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Hayatım boyunca aldığım her kararda her zaman yanımda olan, varlıklarıyla bana güç veren, başarılarımın mimarları annem, babam, kardeşim ve tüm aileme; uzakta olsa da yanımda olduğunu bildiğim ve beni her koşulda cesaretlendiren biricik arkadaşım Elif ÖZTEMEL'e; yüksek lisans eğitimim sürecinde desteklerinden dolayı FLOKSER KİMYA firmasına; çalışmalarım sırasında motivasyonumu hep yüksek tutan ve asla yardımlarını esirgemeyen değerli çalışma arkadaşlarım Gökhan EKSEN, Mehmet BAŞDAL, Zekeriya VURAL ve Enes MANAVOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ece Duygu METİN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	v
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xvi
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	6
1.3 Hipotez.....	6
2 POLİÜRETANLAR VE KULLANIM ALANLARI	8
2.1 Poliüretan Malzemeler ve Kullanım Alanları.....	8
2.1.1 Poliüretan Sert Köpük Malzemeler	8
2.1.2 Poliüretan Esnek Köpük Malzemeler	9
2.1.3 Poliüretan Elastomer Malzemeler	10
2.1.4 Termoplastik Poliüretan ve Yapıştırıcı Malzemeleri	10
2.2 Poliüretan Sentezi.....	11
2.3 Poliüretan Bileşenleri.....	13
2.3.1 Polioller	13
2.3.2 İzosiyanatlar	16
2.3.3 Katalizörler	17
2.3.4 Şişirici Ajanlar	18
2.3.5 Yüzey Aktif Maddeler- Silikonlar	19
2.3.6 Çapraz Bağlayıcılar ve Yardımcı Kimyasallar	19
2.4 Poliol ve Poliüretan Karakterizasyonları.....	19
2.4.1 Hidroksil Sayısı	19
2.4.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi – FTIR	20
2.4.3 Jel Geçirgenlik Kromatografisi – GPC	20
2.4.4 Termogravimetrik Analiz – TGA	21
2.4.5 Taramalı Elektron Mikroskopu – SEM	21
2.4.6 Küçük Alev Testi	22
2.4.7 UL-94 Yanmazlık Testi	23

2.4.8 Limit Oksijen İndeksi	24
3 BİYO ESASLI POLİOLLER VE POLİÜRETAN KÖPÜK UYGULAMALARI	26
3.1 Bitkisel Yağ Esaslı Polioller.....	26
3.2 Polisakkarit ve Lignoselüloz Esaslı Polioller.....	31
3.3 Kaju Fıstığı Kabuğu Esaslı Polioller.....	32
3.3.1 Mannich Reaksiyonu	33
3.3.2 Mannich Reaksiyonunun Bileşenleri	34
3.3.3 Mannich Bazının Uygulama Alanları	35
4 ALEV GECİKTİRİCİ ÖZELLİKLİ POLİÜRETAN KÖPÜKLER	36
4.1 Fosfor İçerikli Alev Geciktiriciler.....	37
4.2 Azot İçerikli Alev Geciktiriciler.....	38
4.3 Halojen İçerikli Alev Geciktiriciler.....	39
4.4 Alev Geciktirici Poliüretan Köpüklerin Hazırlanması.....	41
5 MATERYAL VE YÖNTEM	46
5.1 Materyaller.....	46
5.1.1 Kullanılan Cihazlar ve Cam Malzemeler	46
5.1.2 Kullanılan Kimyasal Malzemeler	47
5.2 Deneysel Yöntem.....	48
5.2.1 Biyopoliol-M Sentezi	48
5.2.2 DOPOMAH Sentezi	52
5.2.3 Biyopoliol-FR Sentezi	54
5.2.4 CuMOF Sentezi	55
5.2.5 Poliüretan Köpüklerin Hazırlanması	56
6 BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	60
6.1 Hidroksil Sayısı Tayini.....	60
6.2 % Nem Tayini.....	62
6.3 FT-IR Analizi Sonuçları.....	62
6.4 GPC Analiz Sonuçları.....	68
6.5 Çözünürlük Tablosu.....	70
6.6 Reaksiyon Profili ve Serbest Yoğunluk Değerleri.....	70
6.7 Boyutsal Stabilite Testi Sonuçları.....	72
6.8 Mekanik Dayanım Testi Sonuçları.....	77
6.9 Termogravimetrik Analiz Sonuçları.....	79
6.10 Yanma Testlerinin Sonuçları.....	81

6.10.1 Küçük Alev Testi Sonuçları	81
6.10.2 UL-94 Yanmazlık Testi Sonuçları	84
6.10.3 Limit Oksijen İndeksi Tayini	85
6.11 XRD Analiz Sonuçları.....	86
7 SONUÇ	87
KAYNAKÇA	89
A FONKSİYONEL GRUPLARA KARŞILIK GELEN DALGA SAYISI	96
B KÜÇÜK ALEV TESTİ YANGINA TEPKİ SINIFLARI	101
C UL-94 YANMAZLIK TESTİ YANMAYA TEPKİ SINIFLARI	102
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	103



KISALTMA LİSTESİ

APP	Amonyum polifosfat
BTC	1,3,5 Benzen trikarboksilik asit
CFC	Kloroflorokarbon
CuMOF	Bakır esaslı metal organik kafes yapılar
DEG	Dietilenglikol
DMF	Dimetilformamid
DOPO	9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
HCFC	Hidrokloroflorokarbon
HDI	Hekzametilen diizosiyanat
HFC	Hidroflorokarbon
HMDI	4,4-disikloheksil diizosiyanat
ISO	Uluslararası Standardizasyon Kuruluşu
KOH	Potasyumhidroksit
LOI	Limit Oksijen İndeksi
MAH	Maleik Anhidrit
MDI	Difenilmetan Diizosiyanat
MEG	Monoetilenglikol
-OH	Hidroksil Grubu
PMDI	Polimerik Difenilmetan Diizosiyanat
PU	Poliüretan
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
TCPP	Tris (1-kloro-2 propil) fosfat
TDI	Toluen diizosiyanat
TEA	Trietilamin
TGA	Termogravimetrik Analiz
TPU	Termoplastik Poliüretan
UL	Underwriters Laboratuvarları
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Poliüretan reaksiyon mekanizması	11
Şekil 2.2	Poliüretan şişme reaksiyonu	12
Şekil 2.3	Üretan reaksiyonu	12
Şekil 2.4	Trimerizasyon reaksiyonu.....	13
Şekil 2.5	Poliester polioliol kimyasal yapısı	15
Şekil 2.6	Polieter polioliol kimyasal yapısı.....	15
Şekil 2.7	TDI izomerlerinin molekül yapıları	16
Şekil 2.8	PMDI molekül yapısı.....	17
Şekil 2.9	Küçük alev testi.....	23
Şekil 2.10	UL-94-V Yanmazlık testi	24
Şekil 2.11	Limit oksijen indeksinin tayini	25
Şekil 3.1	Hint yağının kimyasal yapısı	28
Şekil 3.2	Erusik asidin kimyasal yapısı.....	28
Şekil 3.3	Epoksidasyon ve halka açılmasıyla bitkisel yağlardan polioliol sentezi.30	
Şekil 3.4	Transesterifikasyon ile bitkisel yağlardan polioliol sentezi	30
Şekil 3.5	Ozonlama ile bitkisel yağlardan polioliol sentezi	31
Şekil 3.6	Hidroformilasyon ile bitkisel yağlardan polioliol sentezi.....	31
Şekil 3.7	Polisakkaritler kullanılarak poliester polioliol sentezlenmesi.....	32
Şekil 3.8	Lignoselüloz kullanılarak aromatik polioliol sentezlenmesi.....	32
Şekil 3.9	Kaju fıstığı kabuğu kullanılarak polioliol sentezlenmesi.....	33
Şekil 3.10	İmidyum iyonunun oluşumu	34
Şekil 3.11	Mannich bazının oluşumu.....	34
Şekil 3.12	Alifatik amin grupları	35
Şekil 4.1	DOPO bileşiğinin kimyasal yapısı.....	37
Şekil 4.2	Melamin kimyasal yapısı	38
Şekil 4.3	a) Tetrabrom bisfenol A ve b) dekabromdifenil eter kimyasal yapısı 40	
Şekil 4.4	Kat karıştır yöntemiyle alev geciktirici poliüretan köpüklerin hazırlanması	41
Şekil 4.5	Poliüretan köpüğün buhar fazda ve yoğunlaştırılmış fazda yanma döngüsü	42
Şekil 4.6	Fosfor içerikli alev geciktiricili poliüretan köpüğün yanma döngüsü 44	
Şekil 5.1	Biyopolioliol-M sentezi deney düzeneği	49
Şekil 5.2	Mannich öncüsü reaksiyon mekanizması	49

Şekil 5.3	Reaksiyona kardanol ilavesi	50
Şekil 5.4	1:1 mol oranında sentezlenen biyopoliol-M reaksiyon mekanizması.	50
Şekil 5.5	1:2 mol oranında sentezlenen biyopoliol-M reaksiyon mekanizması.	51
Şekil 5.6	1:3 mol oranında sentezlenen biyopoliol-M reaksiyon mekanizması.	51
Şekil 5.7	Farklı mol oranlarında sentezlenen biyopoliol-M görüntüleri.....	52
Şekil 5.8	DOPOMAH sentezi deney düzeneği	53
Şekil 5.9	DOPOMAH reaksiyon mekanizması.....	53
Şekil 5.10	DOPOMAH yıkama işlemi.....	54
Şekil 5.11	Biyopoliol-FR sentezi deney düzeneği	54
Şekil 5.12	Biyopoliol-FR reaksiyon mekanizması.....	55
Şekil 5.13	Sentezlenen Biyopoliol-FR ürünü.....	55
Şekil 5.14	1:1 mol oranında sentezlenen biyopoliol-M'nin farklı oranlarda kullanılmasıyla hazırlanan karışımlar	56
Şekil 5.15	Dikdörtgen ahşap kalıp	56
Şekil 6.1	Biyopoliollerin teorik hidroksil sayılarının hesaplaması	60
Şekil 6.2	Paraformaldehit FTIR spektrumu	62
Şekil 6.3	Dietanolamin FTIR spektrumu	63
Şekil 6.4	Mannich öncüsü FTIR spektrumu	63
Şekil 6.5	Kardanol FTIR spektrumu	64
Şekil 6.6	MP 1:1 biyopoliol-M FTIR spektrumu.....	64
Şekil 6.7	MP 1:2 biyopoliol-M FTIR spektrumu.....	65
Şekil 6.8	MP 1:3 biyopoliol-M FTIR spektrumu.....	65
Şekil 6.9	Maleik anhidrit FTIR spektrumu	66
Şekil 6.10	DOPO FTIR spektrumu	66
Şekil 6.11	DOPOMAH FTIR spektrumu.....	67
Şekil 6.12	MP-DM biyopoliol-FR FTIR spektrumu.....	67
Şekil 6.13	Kardanol GPC spektrumu	68
Şekil 6.14	MP 1:1 biyopoliol-M GPC spektrumu.....	68
Şekil 6.15	MP 1:2 biyopoliol-M GPC spektrumu.....	68
Şekil 6.16	MP 1:3 biyopoliol-M GPC spektrumu.....	69
Şekil 6.17	Kardanol ve MP 1:1 GPC spektrumu	69
Şekil 6.18	MP-DM biyopoliol-FR GPC spektrumu.....	69
Şekil 6.19	MP 1:1 köpüklerinin boyutsal stabilite testi öncesi boyutları.....	72
Şekil 6.20	MP 1:1 köpüklerinin boyutsal stabilite testi sonrası boyutları.....	72
Şekil 6.21	MP 1:2 köpüklerinin boyutsal stabilite testi öncesi boyutları.....	73

Şekil 6.22	MP 1:2 köpüklerinin boyutsal stabilite testi sonrası boyutları.....	73
Şekil 6.23	MP 1:3 köpüklerinin boyutsal stabilite testi öncesi boyutları.....	73
Şekil 6.24	MP 1:3 köpüklerinin boyutsal stabilite testi sonrası boyutları.....	74
Şekil 6.25	MP-DM köpüklerinin boyutsal stabilite testi öncesi boyutları	74
Şekil 6.26	MP-DM köpüklerinin boyutsal stabilite testi sonrası boyutları	75
Şekil 6.27	MP-M1, MP-S1 ve MP-C1 köpüklerinin boyutsal stabilite testi öncesi boyutları	76
Şekil 6.28	MP-M1, MP-S1 ve MP-C1 köpüklerinin boyutsal stabilite testi sonrası boyutları	76
Şekil 6.29	MP-M2, MP-S2 ve MP-C2 köpüklerinin boyutsal stabilite testi öncesi boyutları	76
Şekil 6.30	MP-M2, MP-S2 ve MP-C2 köpüklerinin boyutsal stabilite testi sonrası boyutları	77
Şekil 6.31	MP 1:1 biyopoliol-M ile hazırlanan poliüretan köpüklerin TGA sonuçları	79
Şekil 6.32	MP 1:2 biyopoliol-M ile hazırlanan poliüretan köpüklerin TGA sonuçları	79
Şekil 6.33	MP 1:3 biyopoliol-M ile hazırlanan poliüretan köpüklerin TGA sonuçları	80
Şekil 6.34	MP-DM biyopoliol-FR ile hazırlanan poliüretan köpüklerin TGA sonuçları	80
Şekil 6.35	Küçük alev testi sonrası MP köpükleri	81
Şekil 6.36	Küçük alev testi sonrası MP-DM köpükleri	82
Şekil 6.37	Küçük alev testi sonrası MP-M1, MP-S1 ve MP-C1 köpükleri	83
Şekil 6.38	Küçük alev testi sonrası MP-M2, MP-S2 ve MP-C2 köpükleri	83
Şekil 6.39	CuMOF kristalinin XRD difraktogramı.....	86

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	Poliester polioliol sentezi için kullanılan ana başlatıcılar	15
Tablo 4.1	Küresel çapta alev geciktiricilerin kullanım payları	36
Tablo 5.1	Kullanılan kimyasal malzemeler, özellikleri ve tedarik edilen firmaları.....	47
Tablo 5.2	Farklı mol oranları ve içerikte sentezlenen biyopoliollerin adlandırılması.....	57
Tablo 5.3	Poliüretan köpüklerin hazırlanmasında kullanılan ürün formülasyonları	58
Tablo 5.4	MP-DM (biyopolioliol-FR) ile hazırlanan formülasyon.....	59
Tablo 5.5	Sentezlenen biyopolioliol-M ve farklı nanopartiküller kullanılarak hazırlanan poliüretan köpük formülasyonları	59
Tablo 6.1	MP 1:1, MP 1:2 ve MP 1:3 biyopolioliol-M'lerin teorik ve cihaz ile tayin edilen OH sayıları	61
Tablo 6.2	Biyopolioliol-M içeriğindeki % nem miktarları	62
Tablo 6.3	Hammaddelerin ve ürünlerin farklı çözücülerde çözünürlükleri	70
Tablo 6.4	Poliüretan köpüklerin reaksiyon profili ve serbest yoğunluk değerleri	71
Tablo 6.5	Poliüretan köpüklerin boyutsal stabilite testi öncesi ve sonrası boyutları	75
Tablo 6.6	Farklı nanopartiküller kullanılarak hazırlanan poliüretan köpüklerin boyutsal stabilite testi öncesi ve sonrası boyutları	77
Tablo 6.7	Mekanik dayanım testi sonuçları	78
Tablo 6.8	Küçük alev testi kapsamında poliüretan köpüklerin yanma boyları ...	82
Tablo 6.9	UL-94 yanmazlık testi sonuçları	84
Tablo 6.10	Poliüretan köpüklerin alev kaynağı varlığında yanması için ortamda bulunması gereken oksijen yüzdeleri	85

Kaju Fıstığı Kabuğundan Elde Edilen Kardanolden Biyo Esaslı Mannich Poliöl Sentezi ile Poliüretan Köpüklerin Üretimi ve Özellikleri

Ece Duygu METİN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ

Poliüretanın üretiminde kullanılan poliöl ve izosiyanat ana komponentlerinin petrol türevli olmaları petrol esaslı polimer üretiminde artışa neden olmaktadır. Petrol esaslı polimerlerin üretiminin azaltılması amacıyla poliüretanların üretiminde biyolojik kaynaklardan elde edilen biyopoliollerin kullanılmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Bu tez çalışmasında, alev geciktirici özelliğe sahip biyopoliöl sentezlenerek sert poliüretan köpükler hazırlanmıştır. Çalışmanın ilk bölümünde, kaju fıstığı kabuğu sıvısından elde edilen kardanol içeren Mannich poliölü kullanılarak iki basamaklı yöntemle biyopoliöl-M sentezlenmiştir. Sentezlenen biyopoliöl-M'nin, 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) ile maleik anhidrit (MAH) kullanılarak üretilen DOPO-MAH molekülü ile reaksiyonu sonucunda alev geciktirici özellikli biyopoliöl-FR geliştirilmiştir. Son bölümde, biyopoliöl-FR poliüretan sert köpük formülasyonlarına %25; 50; 75 ve 100 oranlarında eklenerek hazırlanan poliüretan sert köpüklerin özellikleri, petrol esaslı poliüretan formülasyonu ile hazırlanan

referans sert köpüklerle karşılaştırılmıştır. Ayrıca, sentezlenen biyopoliol-M kullanılarak oluşturulan poliüretan köpük formülasyonlarına, CuMOF, nanosilika ve kil nanopartikülleri eklenerek poliüretan köpükler hazırlanmıştır ve mekanik dayanımları ile yanma geciktirici özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen biyopoliollerin moleküler yapı tayini FT-IR analizleri yapılarak doğrulanmıştır. Alev geciktirici özellikli biyopoliol-FR ile hazırlanan sert köpüklerin; reaksiyon süreleri, boyutsal stabilitesi ve mekanik dayanımı incelenmiştir. Limit oksijen indeksi (LOI) belirlenerek alev testleri TS EN ISO 11925-2 ve UL-94 standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik analiz (TGA) ile köpüklerin ısıl davranışı karakterize edilmiştir. Alev geciktirici özellikli biyopoliol-FR farklı oranlarda kullanılarak sentezlenen poliüretan sert köpüklerde biyopoliolün miktarı arttıkça yanmazlığın iyileştiği gözlenmiştir ve biyopoliol yapısındaki tersiyer amin ile reaksiyonda katalitik etki sağlanmıştır. Sonuç olarak, kardanol içeren Mannich poliölü ve DOPO-MAH ile sentezlenen biyopoliol-FR ile hazırlanan poliüretan sert köpüklerde alev geciktirici özellik elde edildiği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Mannich poliölü, biyopoliol, alev geciktirici, kardanol, poliüretan köpük

Production and Properties of Polyurethane Foams by Bio-Based Mannich Polyol Synthesis from Cardanol Obtained from Cashew Nutshell

Ece Duygu METİN

Department of Chemical Engineering

Master Of Science Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Sennur DENİZ

The fact that the main components of polyol and isocyanate used in the production of polyurethane are petroleum derived causes an increase in the production of petroleum-based polymers. In order to reduce the production of petroleum-based polymers; studies are being carried out to use biopolyols obtained from biological sources in the production of polyurethanes. In this study, polyurethane foams were prepared by synthesizing biopolyol with flame retardant properties. Firstly, biopolyol-M was synthesized by a two-step method using Mannich polyol, which contains cardanol obtained from cashew nutshell liquid. Flame retardant biopolyol-FR was developed hence of the reaction of the synthesized biopolyol-M with the DOPO-MAH molecule produced by 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) and maleic anhydride (MAH). Finally, the properties of polyurethane rigid foams prepared by adding 25, 50, 75 and 100% to biopolyol-FR polyurethane rigid foam formulations were compared with reference foams prepared with petroleum-based formulation. Additionally, polyurethane foams were prepared by adding CuMOF, nanosilica and clay nanoparticles to the polyurethane

foam formulations created using synthesized biopolyol-M, and their mechanical-strength and fire-retardant properties were examined. The molecular structure of the synthesized biopolyols was confirmed by FTIR analysis. Rigid foams prepared with flame retardant biopolyol-FR; reaction times and mechanical properties were examined. Flame tests were carried out in accordance with TS EN ISO 11925-2 and UL-94 standards and determining the limit oxygen index (LOI). The thermal behavior of the foams was characterized by thermogravimetric analysis (TGA). In polyurethane rigid foams synthesized by using flame retardant biopolyol-FR in different ratios, it has been observed that as the amount of biopolyol increases, fireproofing improves, and a catalytic effect is achieved in the reaction with the tertiary amine in the biopolyol structure. Consequently, it was determined that flame retardant properties were obtained in polyurethane rigid foams prepared with Mannich polyol containing cardanol and biopolyol-FR synthesized with DOPO-MAH.

Keywords: Mannich polyol, biopolyol, flame retardant, cardanol, polyurethane foam

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde dünya nüfusunun hızla artmasıyla birlikte çevre kirliliği, küresel ısınma, iklim değişikliği gibi birçok sorun meydana gelmektedir. Bu sorunların başlıca kaynağı yenilenemez enerji kaynaklarının kullanımınıdır. Temel olarak nükleer enerji ve fosil yakıtlar olarak sınıflandırılan yenilenemez enerji kaynakları, üretimlerinde ve tüketimlerinde dünyaya oldukça zararlı etkiler bırakmaktadır [1]. Çevreye verilen zarar bilindiği halde, bu kaynaklar kullanılarak üretilen birçok malzeme grubu ve ürün bulunmaktadır. Genel olarak plastik endüstrisine ait ürünler ve polimer malzemeler bu ürün gruplarının başlıcalarıdır.

Poliüretan, polimer malzeme sınıfında yer alan bir malzemedir ve birçok uygulama alanına sahiptir. Poliüretan malzemeleri meydana getiren poliöl ve izosiyanat ana bileşenleri petrol ve türevleri olan fosil yakıtlardan oluşmaktadır [2]. Ana bileşenlerinin petrol esaslı olması sebebiyle poliüretan malzemelerin üretimi, fosil yakıtların tüketiminde artışa ve buna bağlı olarak çevre kirliliğine neden olmaktadır. Küresel poliöl pazarının yer aldığı rapordaki verilere göre 2023 yılında pazarın büyüklüğü 29,1 milyar dolardır ve önümüzdeki on yıl içerisinde 41,3 milyar dolara ulaşarak %6,1 büyüme oranına sahip olacağı düşünülmektedir [3]. Poliöl pazarının giderek büyüyeceği ve poliöl üretiminin artacağı ön görüldüğünden, fosil yakıt kullanımının ve sebep olduğu çevre kirliliğinin azaltılması için çalışmalar yapılmaktadır. Bu kapsamda araştırmacılar, petrol esaslı poliollerin üretimi yerine sürdürülebilir alternatif kaynaklarla biyolojik kökenli poliollerin üretimine yönelmiştir [4].

Son yıllarda biyokaynaklı poliollerin üretimi için birden fazla alternatif kaynak kullanılmaya başlanmış ve poliüretan malzemeler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Noreen ve arkadaşları, bitkisel yağlar, terpen, okaliptüs gibi biyokaynaklar kullanarak poliüretan kaplamalar elde etmişlerdir. Çalışma sonucunda farklı kimyasal yapılara sahip olan poliüretan kaplamaların fiziksel özelliklerinde de farklılık gözlemlenmiştir. Terpen ile hazırlanan poliüretan kaplamanın dayanıklılık, yapışma ve esneklik özelliklerine sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır

[5-6]. Liu ve Zhu; soya yağı, hint yağı ve tung yağını farklı kimyasal modifikasyonlar ile epoksitleyerek poliüretan uygulamalarında kullanmaya çalışmışlardır. Bunun sonucunda kaynakların, biyokaynaklı hammaddeler elde etmek için elverişli olduğu ancak sentez sırasında daha yüksek verime ulaşmak için yöntemlerin geliştirilmesi gerektiği sonucuna varmışlardır [7]. Peyrton ve arkadaşları ise, biyokaynaklı alternatif kaynaklardan mikroalg yağı ile biyopoliol elde etmiş ve poliüretan köpük uygulaması gerçekleştirmiştir. Çalışma kapsamında referans olarak petrol kaynaklı poliöl ile hazırlanmış poliüretan köpüğü kullanmışlardır. Mikroalg yağının hidroklorik asit, dietanolamin, etilenoksit ve asetik asit ile halka açılma reaksiyonları ile biyopolioller elde etmişlerdir. Referans köpük, mikroalg yağı ile elde edilen köpük, epoksitlenmiş mikroalg yağı ile elde edilen köpük dahil olmak üzere farklı halka açılma modifikasyonları ile yedi türde poliüretan köpükleri oluşturmuşlardır. Köpükler yapısal, kimyasal ve fiziksel olarak karakterize edildiğinde, etilenoksit kullanıldığında köpüğün daha düşük termal iletkenlik değerine ve daha küçük hücre boyutuna sahip olduğunu görmüşlerdir [8].

Ekkaphan ve arkadaşları, susam tohumu yağını ve kabak tohumu yağını kullanarak su esaslı sert poliüretan köpük elde etmişlerdir. Tohum yağlarının hidroksilasyonu ve alkoliz reaksiyonuyla iki aşamalı reaksiyon sonrası biyopolioller sentezlemişlerdir. Elde ettikleri yüksek hidroksil sayısına sahip biyopolioller sert poliüretan köpük formülasyonunda kullanmışlardır. Sonuç olarak poliollerin düşük maliyetli yenilenebilir kaynaklar ile elde edilmesinden avantaj sağladığını ve özellikleri bakımından ticari olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir [9].

Recupido ve arkadaşları, kaju fıstığı kabuğu sıvısından elde edilen kardanol kullanılarak sentezlenmiş biyopoliöl ve kenevir lifleri ile silika nanoparçacıklarını kullanarak nano boyutta dolgu maddeleri ile güçlendirilmiş biyokaynaklı sert poliüretan panel köpüğü üzerine çalışmışlardır [10]. Ionescu ve arkadaşları, kardanol kullanarak mannich reaksiyonu yöntemini ile Mannich biyopoliölünü sentezlemişlerdir ve biyopoliölü sert poliüretan köpük formülasyonunda kullanmışlardır [11]. Gandhi ve arkadaşları ise aynı çalışmayı poliüretan köpük içerisine teflon, seramik, antimon trioksit, polivinil klorür tozu gibi dolgu maddelerini ilave ederek gerçekleştirmişlerdir ve farklı dolgu maddelerinin kardanol kullanılmış biyokaynaklı poliüretan köpük üzerindeki etkisini incelemişlerdir [12]. Suresh ve Kishanprasad, kardanölü kullanarak halka açılma

reaksiyonlarıyla diol ve triol sentezlemişlerdir. Sentezledikleri biyopoliolleri kullanarak poliüretan filmler hazırlamışlar ve filmlerin mekanik davranışları ile termal özelliklerini incelemişlerdir [13].

De Luca Bossa ve arkadaşları çalışmalarında, esterifikasyon ve polikondenzasyon reaksiyonlarıyla süksinik esaslı polioliol sentezlemişlerdir. Sentezledikleri süksinik kaynaklı polioliol ile kardanol kaynaklı Mannich polioliölü farklı oranlarda harmanlayarak poliüretan köpükler elde etmişlerdir. Çalışma sonucunda poliüretan köpüğün termal stabilite ve düşük termal iletkenlik değerine sahip olabilmesi için kullanılan iki farklı polioliölün köpük içerisinde harmanlanması gereken konsantrasyonları hakkında yorum yapılmıştır [14].

Purwanto ve arkadaşları kardanol kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmada, kardanol kaynaklı esnek polihidroksiüretan ürünü elde etmişlerdir [15]. Suresh bir diğer çalışmada, kardanolün performik asit oksidasyonu ile polioliol elde etmiştir ve sert poliüretan köpükleri oluşturmuştur. Özellikle reaksiyonları incelemiş ve reaksiyon sırasında sabunlaşma kaydetmiştir. Ayrıca köpüklerin mekanik mukavemetine olumlu yönde etki görmüştür [16]. Sylvain Caillol, kardanol üzerine yaptığı bir araştırmasında, kardanolün gelecekteki kullanımından, geliştirilmesinden ve alanlarından bahsetmiştir [17]. Patel ve Mannari, kardanol kullanarak su esaslı poliüretan dispersiyonlar sentezlemişlerdir. Oluşturulan kaplama ve filmlerin mekanik, suya dayanıklılık, korozyon direnci gibi özellikleri incelenmiştir [18].

Biyokaynaklardan üretilen polioller ile ilgili yapılan çalışmaların yanı sıra poliüretan köpükte alev geciktirici özelliklerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar da bulunmaktadır. Bununla birlikte fosfor içerikli katkı maddelerinin alev geciktirici özelliğe sahip olduğu bilinmektedir ve çalışmalarda ilgili denemeler yapılmıştır.

Yuan ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada fosfor içerikli polioliölü ve nitrojen içerikli, melamin türevli polioliölü dehidroklorinasyon yolu ve mannich reaksiyonu yolu ile sentezlemişlerdir. Sentezlenen polioller formülasyonda farklı oranlarda karıştırarak sert poliüretan köpükleri elde etmişlerdir. Köpüklerin alev geciktirici özelliklerini ve termal stabilitelerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda sentezledikleri poliollerin poliüretan köpükteki alev geciktirici özelliğini

doğrulamışlardır [19]. Wang ve arkadaşları ise, 2,2-Dimetil-1,3-propandiol fosforil klorür kullanarak melamin sentezlemişlerdir ve sentezledikleri melamini sert poliüretan köpük formülasyonunda kullanmışlardır. Alev geciktirici özelliğinin belirlenmesi için koni kalorimetresi, limit oksijen indeksi, UL-94 yanmazlık testleri gerçekleştirerek çalışma sonucunda sentezlenen melaminin poliüretan köpükteki alev geciktirici özelliğini belirlemişlerdir [20].

Wang ve arkadaşları, sürdürülebilir alev geciktirici malzemeler üzerine çalışmışlar, bu kapsamda kitosan, lignin, polidopamin, tannik asit gibi katkı maddelerinin polimer malzemeler üzerindeki alev geciktirici özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda ilgili katkı maddelerinin alev geciktirici etkisinin var olduğunu ancak fosfor ve azot gibi elementlerle modifiye edilebileceklerini belirtmişlerdir [21]. Yuan ve arkadaşları bir başka çalışmalarında, içeriğinde azot bulunan melamin ile fosfor bulunan DOPO moleküllerini birlikte sentezleyerek oluşturdukları ürünü sert poliüretan köpük formülasyonunda kullanmışlardır. Çalışma sonucunda melamin ve DOPO katkılı sert poliüretan köpüklerin alev dayanımının bulunduğunu göstermişlerdir [22].

Liu ve arkadaşları, alev geciktirici özelliği bilinen DOPO molekülünü MAH ile modifiye edip oluşturdukları yeni ürün ile kompozit hazırlamışlardır. Sentezlenen DOPOMAH ürününü polibütilen tereftalat ile farklı oranlarda birleştirerek kompozitler hazırlamışlar; kompozitler üzerinde UL-94 yanmazlık testi, limit oksijen indeksi analizi ve termogravimetrik analizleri gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlara göre, sentezledikleri ürünün polibütilen tereftalat matrisi ile kolayca birleştiğini ve polibütilen tereftalat yanmazlığına olumlu yönde etki ettiğini belirtmişlerdir [23]. Xu ve arkadaşları ise, DOPO ve MAH kullanarak DOPOMAH molekülünü sentezlemişler ve sentezledikleri molekülü epoksi reçine matrisi üzerinde birleştirmişlerdir. DOPOMAH molekülünün bağlanma yoğunluğunun daha kuvvetli olduğunu ve böylece DOPOMAH ile bağlanmış epoksi reçinelerin DOPO ile bağlanmış epoksi reçinelerine göre daha yüksek mekanik mukavemet sergilediğini belirtmişlerdir. Ayrıca alev geciktirici özellikte DOPOMAH ile modifiye edilmiş epoksi reçinenin yanma sırasında iyi bir performansa sahip olduğu çalışmanın sonuçları arasındadır [24].

Alev geciktirici özelliğe sahip ve kardanol kullanılarak yapılan çalışmalara bakıldığında Bo ve arkadaşları, kardanol ve fosfor kaynaklı poliüretan prepolimeri

sentezlemişlerdir. Sentezledikleri prepolimeri ve fenolik reçineyi kullanarak fenolik köpükler elde etmişlerdir. Çalışmada, kardanol kaynaklı fosfor içerikli prepolimerin köpük formülasyonuna eklenmesinin köpüğün mekanik mukavemetini ve limit oksijen indeksini artırdığını belirlemişlerdir [25].

Selvaraj ve arkadaşları; borassus aethiopum, kardanol ve DOPO-ürediamin kullanarak yenilenebilir benzoksazin kompozitleri hazırlamışlardır. Borassus aethiopum isimli palmiye ağacını karbonize ederek toz haline getirdikten sonra DOPO-ürediamin hammaddesini sentezlemişlerdir. Daha sonra kardanol ile modifiye ederek palmiye karbonu DOPO-ürediamin kaynaklı kardanol benzoksazin kompozitleri elde etmişlerdir. Çalışmada, kompozitlerin su direnci ile birlikte hidrofobik davranış sergiledikleri ve çelik yüzeylere karşı yüksek korozyon koruması sağladıkları sonuçlarına ulaşmışlardır [26-27].

Tang ve arkadaşları, DOPO ile modifiye edilmiş kardanol kaynaklı poliöl sentezlemiş ve sentezledikleri poliölü sert poliüretan köpük formülasyonunda kullanmışlardır. DOPO içerikli kardanol kaynaklı poliölün poliüretan köpük üzerindeki morfoloji, yoğunluk, termal iletkenlik, alev geciktirme gibi özelliklerini araştırmışlardır. Çalışmanın sonuçlarında, fosfor içerikli kardanol kaynaklı poliölün poliüretan köpükteki miktarı arttıkça köpüğün gözenek boyutunun ve termal iletkenliğinin azaldığını bulmuşlardır. Ayrıca, koni kalorimetre testi sonuçlarında yanma sırasında fosfor içerikli kardanol kaynaklı poliölün, poliüretan köpükteki ısı salınım hızını, toplam ısı salınımını ve köpük üzerindeki diğer yangın riski parametrelerini azalttığını belirtmişlerdir [28].

Biyopolioller ve nanopartiküller kullanılarak hazırlanan poliüretan köpükler üzerinde yapılmış araştırmalar da bulunmaktadır. Palanisamy, sentetik poliöl ve hint yağından elde edilen poliöl karışımını su esaslı poliüretan köpük formülasyonunda kullanmış ve köpük içerisine farklı oranlarda montmorilonite kil nano dolgu maddesi ekleyerek bir araştırma gerçekleştirmiştir. Çalışmada, kil miktarının artmasıyla karışım viskozitesinin arttığı ve köpük hücre boyutunun azaldığı sonuçlarına varmıştır. Karışıma %1 üzerinde kil eklemesi yapıldığında poliüretan yapısında kilin eksfoliye (dağılmış kil tabakaları) şekilde dağıldığı bir nanokompozit yapı oluşturduğunu kaydetmiştir [29]. De Luca Bossa ve arkadaşları, sürdürülebilir poliüretan hammaddeleri arayışları doğrultusunda kardanol esaslı Mannich poliölünü ve selüloz, ceviz kabuğu tozu, diatomit dolgu maddelerini

kullanarak poliüretan köpük elde etmişlerdir. Hazırladıkları poliüretan nanokompozit köpüklerin termal ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Sonuçlara göre kullandıkları dolgu maddelerinin poliüretan köpüğün mekanik davranışlarına ve termal iletkenlik özelliklerine olumlu yönde etki ettiği görülmüştür [30]. Asif ve arkadaşları, kardanol esaslı poliölü ve manyetik hidroksiapatit nanopartiküllerini kullanarak poliüretan kaplamalar geliştirmişlerdir. Çalışma sonucunda poliüretan kaplamaların pürüzsüz yüzey morfolojisine sahip olduğunu, olumlu yönde antikorozyon fizikokimyasal özellikler gösterdiğini belirtmişlerdir [31].

1.2 Tezin Amacı

Poliüretan polimerinin ana komponentlerini polioller ile izosiyanatlar oluşturmaktadır ve polioller poliüretan üretiminde yüksek miktarda kullanılmaktadır. Petrol kaynaklı olmaları ile fosil yakıt kullanımının artmasına neden olmaktadır. Bu tez çalışmasında, petrol kaynaklı olan poliollerin yerine kaju fıstığı kabuğu sıvısından elde edilen kardanol ile sentezlenen biyokaynaklı Mannich poliölünün (biyopoliöl-M) geliştirilmesi ve poliöl içeriğine bağlanan DOPOMAH molekülü ile literatürde bulunmayan yeni bir molekül olarak biyopoliöl-FR'nin sentezlenmesi amaçlanmaktadır. Biyopoliöl-M ile kullanılan nanopartiküllerin poliüretan köpüklerin özelliklerine etkisinin incelenmesi çalışmanın hedeflerindedir. Bu doğrultuda, gıda atık maddesi olarak kaju fıstığı kabuklarından elde edilen kardanol ile sentezlenen biyokaynaklı poliölün fosil yakıt kullanımını ve buna bağlı olarak çevre kirliliğini azaltacağı beklenmektedir. Tez çalışmasının gerekçelerini petrol kaynaklı polioller yerine sürdürülebilir, biyokaynaklı, çevre dostu, alternatif poliollerin geliştirilmesine yönelik ihtiyaçlar oluşturmaktadır. Ayrıca poliüretan sektörüne ve literatürüne alev geciktirici özelliği geliştirilmiş bir ürün sunulması hedeflenmektedir.

1.3 Hipotez

Günümüzde polimer malzeme üretiminin ve genel olarak plastik endüstrisinin en önemli sorunu petrol kaynaklı ürünlerin elde edilmesidir. Oldukça fazla miktarda üretilen ve tüketilen bu ürünlerin sürdürülebilir kaynaklardan elde edilmesi için birçok araştırma yapılmaktadır. Poliüretan malzemelerde ise petrol ve türevleri

yerine sürdürülebilir kaynakların kullanılması ve çevre dostu ürünlerin üretilmesi için ana komponentlerinin bu kaynaklardan üretilmesi gerekir. Bu durumun meydana gelmesi ve biyokaynaklı poliüretan malzemelerin elde edilmesi için biyokaynaklar kullanılarak ana komponentleri sentezlenmelidir. Malzemede kullanılan biyokaynaklı içeriği arttırılmalıdır.

Bu çalışmada ise biyokaynaklı poliöl sentezlenmesinin yanı sıra sentezlenen poliölün içeriği sebebiyle reaksiyonda katalitik etkinin elde edilmesi; böylelikle katalizör sarfiyatının azaltılması, farklı bir moleküle sahip yeni bir ürün elde edilmesi hedeflenmektedir.

Literatürde Mannich poliölünün sentezlenmesi için petrol kaynaklı fenol kullanılmaktadır. Kaju fıstığı kabuğu sıvısından elde edilen kardanol ise biyokaynaklı bir fenol türüdür. Bu çalışmada Mannich poliölünün sentezi sırasında petrol kaynaklı fenol hammaddesi yerine biyokaynaklı kardanol hammaddesi kullanılması ve böylelikle biyokaynaklı poliöl sentezlenmesi hedeflenmektedir. Poliölün içeriğindeki tersiyer amin grubu sayesinde poliüretan sektöründeki bir dezavantaj olan katalizör sarfiyatının azaltılması beklenmektedir. Fosfor içerikli bileşiklerin alev geciktirici özellikte olduğu bilinmektedir. Burada fosfor içerikli DOPO bileşiğinin MAH ile sentezlenmesi; MAH üzerindeki tepe oksijen ile biyokaynaklı poliöle bağlanması beklenmektedir. Var olan çalışmaların aksine fosforlu bileşik poliöle katılmayıp, poliöl ile bağlanarak yeni bir molekül oluşturulması ön görülmektedir. Böylelikle poliüretan literatürüne kendinden alev geciktirici özelliğe sahip bir ürün sunulması beklenmektedir.

Önerilen yeni teknoloji ile alev geciktirici özelliği geliştirilmiş, katalitik etkisi ile daha az katalizör kullanımına yön veren, bir biyopoliöl sentezlenmesi beklenmektedir. Bu özellikleri ile beraber oluşturulan yeni molekülün sentezlenmesi için gerekli olan koşullar literatüre kazandırılıp, bu yeni molekülün yapısının ve yönteminin akademik boyutta birçok çalışmanın fikri olması ve çalışmalara yön vermesi beklenmektedir.

POLİÜRETANLAR VE KULLANIM ALANLARI

2.1 Poliüretan Malzemeler ve Kullanım Alanları

Polimer malzemeler düşük molekül ağırlıklı monomerlerin kovalent bağlarla bir araya gelerek daha yüksek molekül ağırlıklı polimer yapı oluşturması ile üretilen malzemelerdir [32]. Poliüretan (PU) ise polimer malzemeler içerisinde yapısal özellikleri gereği hem termoplastik hem de termoset polimer sınıfında bulunabilen bir malzemedir [33]. Meydana geldiği reaksiyonların ve temel kimyasının keşfi 1930'lu yılların sonlarına dayanan poliüretanın, keşfedildiği günden bugüne birçok kullanım alanı mevcuttur [34].

Yüksek mukavemete, esnekliğe, hafifliğe ve düşük yoğunluğa sahip olması, poliüretanın birçok sektörde farklı malzemelere alternatif olarak tercih edilmesinin en önemli nedenlerindedir. Poliüretan, bu özellikleri dolayısıyla kullanım alanında üretilen ürünün maliyetinin düşmesine etki eden bir malzemedir.

Poliüretan malzemeler kullanım alanına ve istenilen özelliklere göre sert köpük, esnek köpük, termoplastik poliüretan (TPU), elastomer, yapıştırıcı ve bağlayıcı olarak farklı yapılarda üretilmektedir.

2.1.1 Poliüretan Sert Köpük Malzemeler

Poliüretan sert köpükler, mekanik mukavemetleri yüksek, darbelere karşı dirençli ve ısı iletkenlikleri düşük köpüklerdir. Yapısındaki çapraz bağlanma ve dallanma oranı arttıkça köpüğün sertliği artmaktadır. Çapraz bağlanma, yüksek fonksiyonallite ve hidroksil sayısına sahip polioller ile üretilen köpüklerde daha fazladır. Bu özelliklere sahip polioller poliüretan köpük üretiminde kullanıldığında, köpük sertlik kazanmaktadır.

Poliüretan, iyi derecede ses ve ısı izolasyonu sağladığından en yoğun olarak kullanıldığı sektör, enerji tasarrufu açısından avantaj sağlayan yalıtım sektörüdür. Isıtma – soğutma sistemlerinde, yapı – izolasyon ve çatı – cephe panel uygulamalarında ısı yalıtımını sağlamak için kullanılmaktadır. Bu amaçla sert poliüretan köpükler, enerji tasarrufunun sağlanmasında ve enerjinin elde edilmesindeki dışa bağımlılığın azaltılmasında önemli rol oynamaktadır. Isı

yalıtımı uygulamalarının enerji tüketimini %40 oranında düşürdüğü bilindiğinden, poliüretan sert köpük malzemelerin kullanımının giderek yaygınlaşması ön görülmektedir [35].

Poliüretan sert köpük malzemeler yapı – izolasyon uygulamalarında kullanıldığında, enerji tasarrufu sağlamanın yanı sıra, uygulandıkları yapının yıpranmaya karşı direncini arttırmaktadır. Böylelikle yapının dayanım özelliğini arttırmakta ve bakım ihtiyacını azaltmaktadır. Sert poliüretan köpükler kolay uygulanabilir olduklarından, dünya genelindeki birçok soğuk ve sıcak bölgede yalıtım malzemesi olarak tercih edilmektedir.

Isıtma soğutma sistemlerinde, genellikle buzdolapları ve dondurucularda kullanılan sert poliüretan köpükler, düşük sıcaklıklarda uzun süre saklanan gıdaları korumak için enerji tasarrufu sağlamaktadır. Sert poliüretan köpükler düşük ısı iletkenlikleri sayesinde buzdolabı dışındaki sıcaklığı içeriye iletmeyerek, buzdolabının düşük sıcaklıkta sabit kalması için gerekli olan enerjiyi azaltmaktadır. Sert poliüretan köpük kullanılarak üretilen buzdolaplarının A++ enerji sınıfına sahip olduğu ve poliüretan kullanılmadan üretilen buzdolaplarına göre %60 enerji tasarrufu sağladığı bilinmektedir [36].

2.1.2 Poliüretan Esnek Köpük Malzemeler

Esnek poliüretan köpük, sert poliüretan köpüğe göre darbe altındaki deformasyona karşı daha düşük direnç göstermektedir ve açık hücreli bir yapıya sahiptir. Böylelikle hücre yapısı gereği iyi derecede ses yalıtımı sağlayan bir malzemedir. Sünger yapısı ile mobilya sektöründe, otomotiv sektöründe, araç içi kaplama, otomotiv parçaları, integral ve filtre uygulamalarında kullanılmaktadır. Poliüretan malzemelerin dekorasyon alanında da kullanımı mevcuttur. Mobilya sektöründe koltuk süngerleri gibi esnek süngerlerin yanı sıra yüksek yoğunluklu ahşap kadar sert tahta muadili ürünleri de kullanılmaktadır. Viskoelastik sünger sistemleri ile yatak ürünleri ve esnek süngerleri ile oyuncak ürünleri farklı gruptaki kullanım alanlarına örnek olarak verilmektedir [37]. Esnek ve yumuşak yapıları ile kullanılacakları alanın şeklini alabilmektedirler. Bu özellikleri sayesinde esnek poliüretan köpükler, kullanıcının vücut şekline göre şekil alabildiğinden mobilya ve yatak süngerlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Otomotiv sektöründe ise hafif, dayanıklı ve ses yalıtımı sağlayan malzemeler olmaları ile araç içi parçalarda motorun ürettiği ısı ve sesi azaltmak amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca esnek yapıları ile araç kullanıcılarına konfor sağlanması hedeflenmektedir.

2.1.3 Poliüretan Elastomer Malzemeler

Yüksek mukavemete ve aşınmaya karşı dirence sahip olan poliüretan elastomer malzemeler, esneklik ve bükülebilme özellikleri ile birlikte ayakkabı sektöründe kullanılmaktadır. Ayrıca elastomer poliüretan malzemeler terlik taban ve ayakkabı sistemlerinde de uygulanmaktadır. Düşük maliyeti, hafifliği, esnekliği, sağlamlığı ve sağladığı konfor sebebiyle terlikten iş sağlığı ve güvenliği ayakkabılarına kadar birçok model ve ürün grubunda kullanılmaktadır.

Poliüretan elastomer malzemeler, kimyasal çözücülere ve aşınmaya karşı dirençli olduklarından birçok mühendislik alanında kullanılmaktadır. Kimyasal çözücüler ile temas eden hortumlarda, silindirlerde, ekipman parçalarında hatta elektronik cihazlarda bulunan araç-gereçlerde uygulamaları mevcuttur.

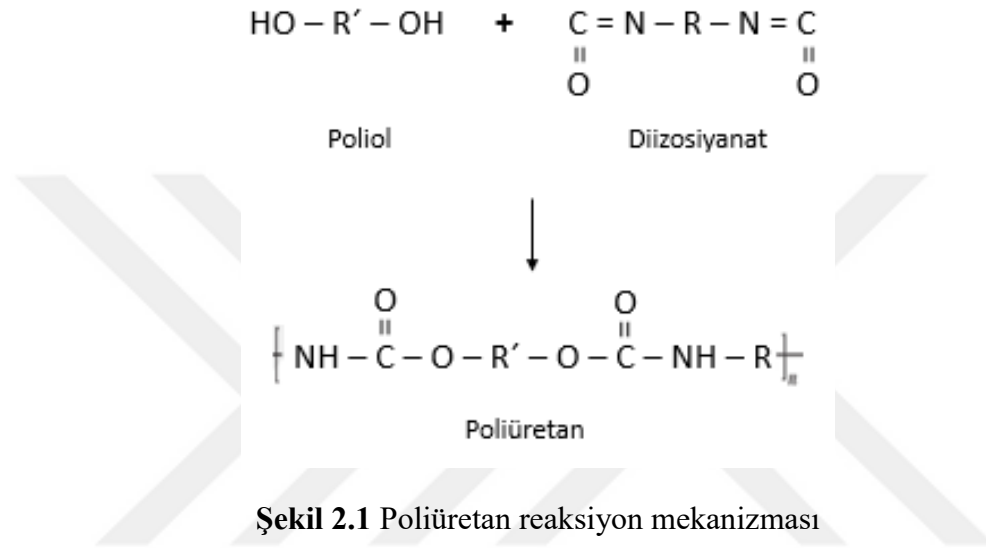
2.1.4 Termoplastik Poliüretan ve Yapıştırıcı Malzemeleri

Basınca ve aşınmaya karşı dirençli olan termoplastik poliüretanlar, birden çok işleme teknikleriyle üretilebilmektedir ve nispeten daha kolay şekillendirilebilir özelliktedir. Bununla birlikte termoplastik poliüretanlar, inşaat sektöründen otomotiv sektörüne kadar geniş kullanım alanına sahiptir [39].

Poliüretan malzemelerin sızdırmazlık, iyi derecede yapışkanlık ve yüksek korozyon direnci özelliklerine göre, kaplama ve yapıştırıcı uygulamalarına uygun birçok ürün geliştirilebilmektedir. Aşınmanın ön görüldüğü zeminlerin, parçaların ve korunması istenen ekipmanların kaplanmasında kullanılmaktadır. Deniz tutkalı, sünger yapıştırıcılar, ambalaj yapıştırıcılar, poliüre ve binder ürünleri, poliüretan malzemenin farklı alanlarda kullanıldığı ürünlerdendir. Poliüretan yapıştırıcılar birçok farklı özellikteki malzemeyi birbiri ile bağlayarak yapıştırabilmektedir.

2.2 Poliüretan Sentezi

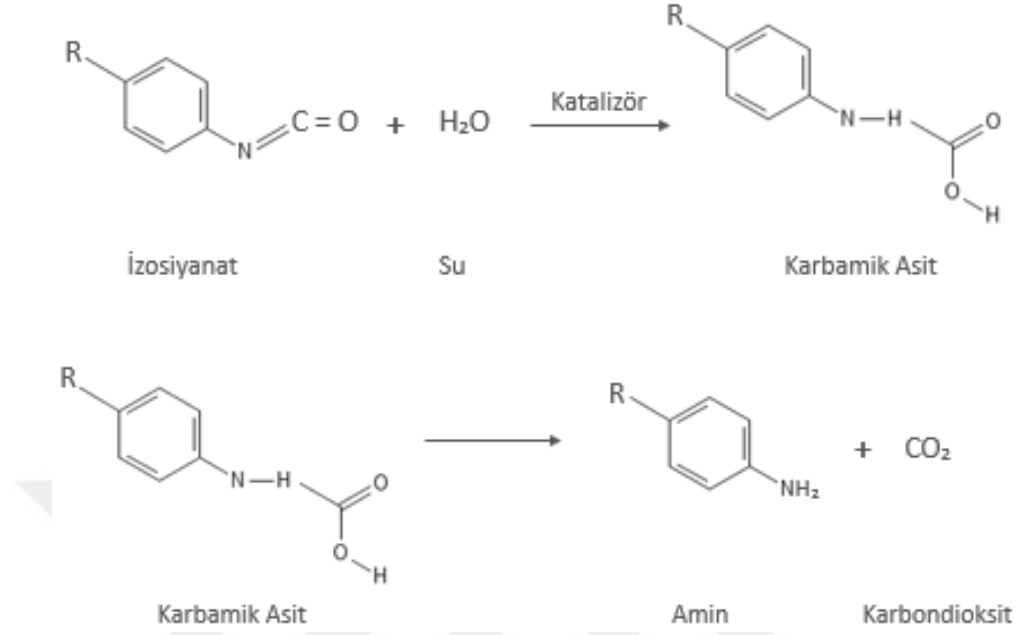
Poliüretan malzemeler temel olarak dioller ve diizosiyanatların katılma reaksiyonu sonucunda meydana gelmektedir. Diamin ve diizosiyanat reaksiyonu ise poliüre yapısını oluşturmaktadır [40]. Poliüretan reaksiyon mekanizması Şekil 2.1’de gösterilmektedir. Molekül başına iki veya daha fazla reaktif hidroksil grubu (-OH) içeren alkoller ve birden fazla izosiyanat grubu (-NCO) içeren izosiyanatlar bir araya geldiğinde üretan bağlarını oluşturmaktadır [41].



Dioller ve diizosiyanatlar ile meydana gelen poliüretan, lineer yapıdadır. Triol veya daha çok fonksiyona sahip polioller ile triizosiyanat kullanıldığında çapraz bağ ve dallanmış yapı elde edildiğinden, poliüretan yapısı sertlik kazanmaktadır. Sert poliüretan yapısının elde edilmesinde poliol ve izosiyanatın çapraz bağ ve dallanmış yapı oluşturması etkilidir. Lineer zincire sahip poliüretan yapısı daha düşük mukavemete sahiptir. Kullanılan izosiyanatın aromatik ya da alifatik yapıda olması da sert poliüretan yapısının oluşmasına etki etmektedir. Aromatik yapıli izosiyanatlar ile oluşturulan poliüretan yapısı daha yüksek mukavemete sahiptir.

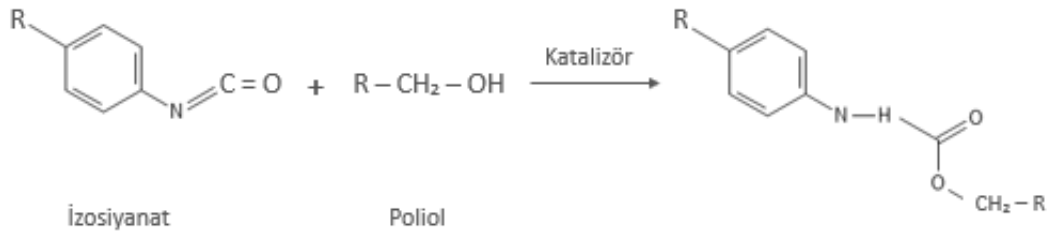
Poliüretan sentezi, meydana geldiği poliol ve izosiyanat ana bileşenlerin yanı sıra reaksiyon profili, hücre yapısı, yoğunluk gibi parametrelere bağlı olarak değişen katalizör, şişirici ajan, yüzey aktif madde ve yardımcı kimyasal varlığında üç aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada, Şekil 2.2’de görüldüğü üzere, ortamda bulunan su, izosiyanat uçları ile reaksiyon vererek kararsız bir bileşik olan karbamik asidi oluşturmaktadır. Ardından karbondioksit ve amine ayrışmaktadır.

Oluşan karbondioksit poliüretan yapısının şişmesini sağlamaktadır [42]. Amin ise izosiyanat uçlarına bağlanarak üre bağlarını oluşturmaktadır.

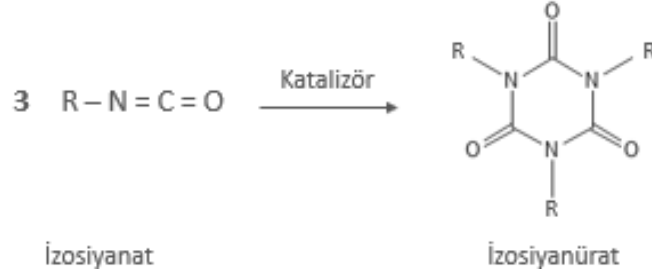


Şekil 2.2 Poliüretan şişme reaksiyonu

Şekil 2.3'te görülen üretan reaksiyonu, poliollerin (-OH) uçları ve izosiyanatların (-NCO) uçları arasında gerçekleşmektedir. Üretan reaksiyonunun başladığı an, poliüretan yapısının jelleşmeye başladığı an olarak görülmektedir. Son aşamada ise ortamda izosiyanat fazlası bulunduğu durumda, poliollerin hidroksil uçlarını tüketen izosiyanat uçları birbiri ile trimerizasyon reaksiyonu vererek izosiyanürat yapısını oluşturmaktadır [43]. Aromatik yapıli izosiyanürat, poliüretan malzemeye sertlik ve alev geciktirici özellik kazandırmaktadır. Trimerizasyon reaksiyonu Şekil 2.4'te görülmektedir.



Şekil 2.3 Üretan reaksiyonu



Şekil 2.4 Trimerizasyon reaksiyonu

2.3 Poliüretan Bileşenleri

2.3.1 Polioller

Polioller, poliüretan yapısını belirleyen ana bileşenlerdendir ve en az iki hidroksil uç içeren polimerik bileşiklerdir. Poliollerin bir molündeki zincirinin üzerindeki hidroksil sayısı, poliölün fonksiyonalitesini ifade eder ve polioller genellikle 2-8 fonksiyonaliteye sahiptir [44]. Hidroksil sayısı ise poliölün içerdiği hidroksil grubu konsantrasyonudur. Kullanılan poliölün türü, fonksiyonalitesi ve hidroksil sayısı poliüretan yapının özelliklerini ve uygulama alanını belirlemektedir.

Poliüretan yapının esnek köpük ya da sert köpük olarak üretilmesi farklı poliollerin kullanılmasıyla sağlanmaktadır. Poliollerin yapısındaki bağlar, uzunlukları, içerdiği gruplar, alifatik ya da aromatik yapıda bulunmaları, fonksiyonalitesi ve hidroksil sayısı gibi özellikleri üretilen poliüretan yapısına direkt olarak etki etmektedir.

Poliöl yapısındaki zincir uzunluğu ve hidroksil sayısı çapraz bağlanmayı etkilemektedir. Zincirdeki dallanma arttıkça ve hidroksil sayısı arttıkça yapıdaki çapraz bağlanma artmaktadır. Çapraz bağlanmanın artması poliüretan yapıya sertlik kazandırmaktadır. Sert poliüretan köpüğün elde etmesi istendiğinde hidroksil sayısının yüksek olduğu ve yapısındaki dallanmanın fazla olduğu polioller kullanılmaktadır. Aynı zamanda kullanılan poliölün molekül ağırlığının düşük olması poliüretan köpüğün sert yapıda olmasına yardımcı olmaktadır.

Esnek poliüretan köpük elde edilmesi için kullanılan poliölün yüksek molekül ağırlığına sahip olması, uzun zincirli olması ve hidroksil sayısının düşük olması gerekmektedir. Çapraz bağlanmanın daha az olmasıyla köpüğün esnek ve yumuşak yapıda bulunması sağlanmaktadır.

Kısa zincirli poliollerin, sert poliüretan köpüklerin üretiminde kullanılmasının yanı sıra poliizosiyanürat köpüklerin üretiminde, poliüretan kaplama malzemesi ve yapıştırıcılarının üretiminde de kullanılmaktadır.

Poliüretan üretiminde ürün özellikleri ve uygulama alanı dikkate alınarak poliöl seçimi yapıldığından poliölün kimyasal özelliklerinin bilinmesi ve kullanılacak miktarın doğru belirlenmesi gerekmektedir.

Polioller genel olarak petrol esaslı kaynaklardan üretilmektedir ancak doğal kaynaklardan üretilen polioller de endüstride sıklıkla kullanılmaktadır [45]. Petrol ve türevleri kullanılarak elde edilen poliollerin üretim maliyetlerinin yüksek olmasının yanında, son ürün olarak poliölün elde edilmesi için yapılan işlemlerde ve üretim sırasında çok fazla enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu prosesler ve petrol kullanımı ile çevre kirliliği meydana gelmektedir. Bu nedenle poliöl üretiminde biyokaynakların kullanımının artması için gerekli çalışmalar yapıldığı bilinmektedir. Poliöl türleri içerisinde bitkisel yağlar kullanılarak elde edilen polioller nispeten daha az maliyetli ve çevre dostudur. Son yıllarda yapılan çalışmalara bakıldığında bitkisel yağlar kullanılarak sentezlenen polioller giderek yaygınlaşmış ve bitkisel yağlara ek olarak alternatif biyokaynakların araştırmaları başlamıştır. Bu doğrultuda petrol kaynaklı poliollerin üretiminde meydana gelen çevre kirliliğinin azaltılması beklenmektedir. Poliüretan sektöründe, sürdürülebilir biyokaynaklar kullanılarak sentezlenen poliollere yönelim giderek artmaktadır [46].

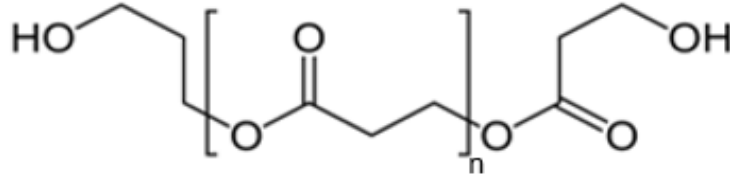
En temel ifadeyle polioller; poliester polioller, polieter polioller, hidroksil uç içeren poliolefinler ve hidroksil uçlu bitkisel yağlar olarak ayrılmaktadır [46]. Günümüzde en çok kullanılan poliöl çeşidi polieter poliollerdir.

2.3.1.1 Poliester Polioller

Poliester polioller; ftalik asit, süksinik asit, adipik asit, monoetilen glikol (MEG), dietilen glikol (DEG), gliserin gibi başlatıcıların, temelde dikarboksilik asit ve glikollerin kondenzasyon reaksiyonu sonucu üretilen ürünlerdir. Poliester poliöl sentezinde kullanılan başlatıcılar Tablo 2.1’de verilmektedir. Monomerlerinde ester bağları bulunmaktadır ve Şekil 2.5’teki gibi bir kimyasal yapısı vardır. Elastomerler, yapıştırıcılar, kaplamalar, ayakkabı ve sert köpük poliüretan gruplarında kullanılır.

Tablo 2.1 Poliester poliöl sentezi için kullanılan ana başlatıcılar

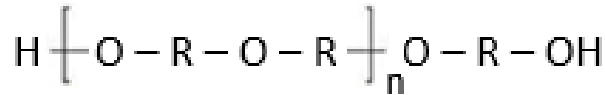
Dallanma başlatıcısı	Glikol	Asit
Gliserin	Monoetilen glikol	Ftalik asit
	Dietilen glikol	Adipik asit
	Propilen glikol	Süksinik asit



Şekil 2.5 Poliester poliöl kimyasal yapısı

2.3.1.2 Polieter Polioller

Etilen oksit ve propilen oksitin katılma polimerizasyonu ile polieter polioller üretilmektedir. Sukroz esaslı, sorbitol esaslı, gliserin esaslı, aromatik amin esaslı, alifatik amin esaslı, alkanolamin esaslı ve mannich esaslı moleküller polieter poliollerin başlatıcılarıdır. Monomerler arasında eter bağları kurulmuş yapıdadır. Şekil 2.6'da polieter poliölün kimyasal yapısı gösterilmektedir. Esnek süngerler ve sert köpük poliüretan gruplarında kullanılmaktadır.



Şekil 2.6 Polieter poliöl kimyasal yapısı

Yüksek fonksiyonlile ve hidroksil sayısına sahip polieter polioller sert poliüretan köpükler için tercih edilmektedir. Örneğin, gliserin esaslı polieter polioller yapısındaki çapraz bağlar ve çok sayıda oluşturduğu üretan bağları ile poliüretan yapısına sertlik kazandırmaktadır. Aromatik yapıları sayesinde yüksek mukavemet ve sertlik kazandıran sükroz esaslı ve mannich esaslı polieter polioller, sert poliüretan köpük yapısında sıklıkla kullanılmaktadır [47].

2.3.1.3 Bitkisel Polioller

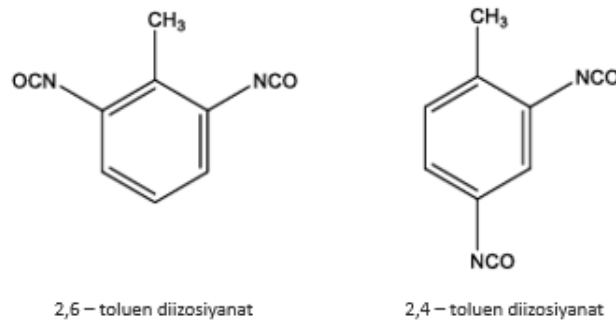
Günümüzde fosil yakıtların hızla azaldığı ve sebep olduğu çevre kirliliklerinin hızla arttığı göz önüne alındığında, fosil yakıtlar kullanılarak üretilen ürünlerin farklı kaynaklar kullanılarak üretilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Poliüretan sektörünün hammaddelerinden biri olan polioller de fosil yakıtlar kullanılarak üretilen petrol kaynaklı ürünlerdir. Son yıllarda poliollerde üretiminde, petrol ve türevi kaynakların yerine alternatif kaynakların kullanılması yaygınlaşmıştır. Bu alternatif kaynaklar; çevre dostu, kolay ulaşılabilir, düşük maliyetli ve sürdürülebilir kaynaklar olan bitkisel yağlardır.

Bitkisel yağlar, yağ asitlerinden meydana gelmektedir ve yağ asitlerinin çeşitli proseslerle hidroksil uçlu yapılara dönüştüğü bilinmektedir. Hidroksil uçlar izosiyanat uçları ile birleştiğinden poliüretan yapısını oluşturmaktadır. Böylelikle bitkisel yağlardan biyopoliollerin elde edildiği bilinmektedir.

2.3.2 İzosiyanatlar

Poliüretan yapısının ana bileşenlerinden olan izosiyanatlar, aromatik, alifatik ve sikloalifatik yapıda olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır ve molekül başına iki veya daha çok izosiyanat (-NCO) grubu içermektedir. Aromatik yapıda bulunan difenilmetan diizosiyanat (MDI) ve toluen diizosiyanat (TDI) poliüretan oluşumunda en sık kullanılan izosiyanatlardır.

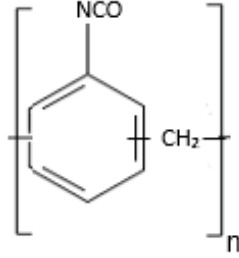
Çoğunlukla esnek köpüklerde kullanılan TDI; 2,6-2,4 izomerlerinin ağırlıkça karışımları halinde bulunmaktadır. İzomerlerinin molekül yapıları Şekil 2.7'de verilmektedir [48].



Şekil 2.7 TDI izomerlerinin molekül yapıları [48]

MDI, saf MDI ve polimerik MDI olmak üzere farklı şekillerde kullanılmaktadır. Genellikle saf MDI, kaplama ve elastomer uygulamalarında kullanılırken;

polimerik MDI, sert poliüretan köpük ve yarı-sert poliüretan köpük uygulamalarında kullanılmaktadır. Polimerik MDI yapısı Şekil 2.8’de görülmektedir.



Şekil 2.8 PMDI molekül yapısı

Alifatik izosiyanatlar ise, ultraviyole (UV) ışıklardan etkilenen poliüretan yapıyı, rengindeki sararmadan koruyan özellikleri ile bilinmektedir. Genellikle UV koruyucu yüzey kaplamalarda, paketlenme ve ambalajlama yapıştırıcısı uygulamalarında kullanılmaktadır. Poliüretan sektöründe yaygın kullanılan alifatik izosiyanatlar, 4,4-disikloheksil diizosiyanat (HMDI) ve heksametilen diizosiyanat (HDI)'tir.

2.3.3 Katalizörler

Poliüretan sentezinde ve poliüretan yapı oluşumunda reaksiyon profilini etkileyen en önemli bileşenler katalizörlerdir. Katalizörler, poliüretan yapısının oluşması sırasında reaksiyon hızını belirlemektedir. Üç aşamalı poliüretan reaksiyonunda yapının sırasıyla kremleştiği, jelleştiği ve kürleştiği görülmektedir. Poliüretan özelinde belirlenen bu kavramların doğru sürelerde ve aralıklarda oluşması, poliüretan yapısının istenen özelliklere uygun bir şekilde elde edilmesinde oldukça etkilidir [49]. Bu doğrultuda yapıda kullanılan katalizörler, fonksiyonlarına göre çeşitlenmektedir.

Şişirme katalizörleri, poliüretan sentezinin ilk aşaması olan su ile izosiyanat arasındaki reaksiyonu hızlandırmaktadır. Jel katalizörleri, poliöl ile izosiyanat reaksiyonuna, trimerizasyon katalizörleri ise izosiyanat oluşturulan trimerizasyon reaksiyonuna etki etmektedir ve yapıdaki çapraz bağlanmaya yardımcı olan katalizörlerdir. Gecikmeli (delayed action) katalizörler, sıcaklık etkisiyle birlikte diğer katalizörlerden daha aktif duruma gelen katalizörlerdir. Genellikle kalıp

kullanılan poliüretan uygulamalarında reaksiyon süresini değiştirmeden kalıp açma süresini ve poliüretan yapının elde edilme süresini kısaltmak için kullanılır.

Katalizörler kimyasal yapılarına göre tersiyer aminler, organometalik katalizörler ve quaterner amonyum tuzları olarak ayrılmaktadır. Tersiyer aminler üzerindeki azotun eşlenmemiş elektron çifti, aminlerin katalitik aktivitesini arttırmaktadır ve tersiyer amin katalizörleri genellikle poliüretan sentezindeki üretan reaksiyonuna etki etmektedir.

Katalizörler kullanıldığı reaksiyonlara farklı etki ettiğinden, poliüretan yapısının doğru oluşması için genellikle iki veya daha fazla katalizör birlikte bir kombinasyon halinde kullanılmaktadır.

2.3.4 Şişirici Ajanlar

Poliüretan yapı oluşumunda şişirici ajanlar, kimyasal şişirici ajan ve fiziksel şişirici ajan olarak ayrılmaktadır. Su ve güçlü asitler kimyasal şişirici ajanlar olarak ayrılırken, uçucu sıvılar fiziksel şişirici ajanları oluşturmaktadır.

Şişirici ajanlar poliüretan yapısını şişirmesi, bileşenlerinin birbiri içindeki çözünürlüğünü iyileştirmesi, yapının yoğunluğuna etki etmesi ve termal iletkenlik yeteneğini değiştirmesi için kullanılmaktadır. Poliüretan yapının hücre sayısına, dağılımına ve büyüklüklerine etki ettikleri için doğru oranda ve konsantrasyonda kullanılmaları gerekmektedir [50].

Geçmiş yıllarda şişirici ajan olarak kullanılan birinci nesil kloroflorokarbon (CFC) gazlarının küresel ısınma potansiyeli ve ozon tüketim potansiyelinin yüksek olması nedeniyle kullanımları tamamen yasaklanmıştır. Yerini ikinci nesil olarak hidrokloroflorokarbon (HCFC) gazlarının kullanımları daha sonra üçüncü nesil olarak sıfır ozon tüketim potansiyeline sahip hidroflorokarbon (HFC) gazlarının kullanımları almıştır. Günümüzde, Montreal Protokolü'nde sıfır ozon tüketim potansiyeline sahip olmasına rağmen yüksek küresel ısınma potansiyeline sahip HFC gazlarının üretimlerinin ve tüketimlerinin aşamalı olarak azaltılmasına yönelik kararlar alınmıştır [51].

2.3.5 Yüzey Aktif Maddeler- Silikonlar

Poliüretan yapısında yüzey aktif madde olarak kullanılan silikonlar, yapının stabilizasyonuna etki etmektedir. Hücre sayısı ve boyutunu kontrol ederken yapının küreleşene kadar dengeli halde durmasına yardımcı olmaktadır. Silikonlar, emülsiyon sağlayarak karışımda oluşabilecek faz ayrımını engellemektedir. Kullanıldığı poliüretanın hücresel özelliklerine etki ettiğinden, yapının termal iletkenlik yeteneğini ile doğrudan ilişkilidir [52].

2.3.6 Çapraz Bağlayıcılar ve Yardımcı Kimyasallar

Çapraz bağlayıcılar kısa zincirleri ve fazla sayıdaki hidroksil uçları ile polimer zincirlerini birbirlerine bağlayarak poliüretan yapıya sertlik kazandırmaktadır.

Yardımcı kimyasallar ise poliüretan yapının özelliklerine bağlı olarak, farklı dolgu maddeleri, renklendirici, alev geciktirici, nem tutucu, bakteri önleyici gibi maddelerdir [53].

2.4 Poliöl ve Poliüretan Karakterizasyonları

2.4.1 Hidroksil Sayısı

Polioller üzerindeki fonksiyonel hidroksil uçlarının sayısı, poliüretan yapısını belirleyen önemli parametrelerdendir ve poliüretan sentezi sırasında kullanılacak olan poliöl-izosiyanat oranının belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Hidroksil sayısı, poliöl içerisindeki fonksiyonel hidroksil gruplarının ölçüsüdür ve poliüretan reaksiyonunda izosiyanat uçları ile bağlanacak olan hidroksil gruplarının miktarını ifade eder [54]. Poliölün bir gramındaki hidroksil uçlarına eşdeğer KOH miligramı olarak tanımlanmaktadır.

ASTM D4274 metodunda hidroksil sayısının tayin edilmesi için ftalik anhidrit reaksiyonu ve imidazol katalizörü kullanılmaktadır. Poliöldeki hidroksil grupları ve ftalik anhidrit reaksiyonundan gelen asit grupları KOH ile titre edilmektedir [55]. Bu titrasyonda hidroksil grubunun 1 molünün nötrale edilmesi için 1 mol KOH kullanılması gerekmektedir. Poliöldeki f mol hidroksil grubunun nötrale edilmesi için ise 56,1 mg KOH kullanılmaktadır. Böylelikle poliölün hidroksil sayısı,

#OH : Hidroksil sayısı, mg KOH/g

MA : Molekül ağırlığı, g/mol

f : Fonksiyonalite, OH grubu sayısı/mol

olmak üzere;

$$\#OH = \frac{56100}{MA} \times f \quad (2.1)$$

eşitliği ile hesaplanmaktadır [56].

2.4.2 Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi – FTIR

FTIR spektroskopisi, moleküllerin yapısının belirlenmesinde, molekül içi bağların tayin edilmesinde, moleküllerin içeriğinde bulunan fonksiyonel grupların incelenmesinde, bilinmeyen moleküllerin tespit edilmesinde, nicel program ile bileşenlerin miktarlarının belirlenmesinde kullanılan bir analitik cihazdır. Işığın kızılötesi ışınım yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçmektedir [57].

Spektrumda; 4-400 cm^{-1} dalga sayısına ait bölge uzak kızılötesi, 400-4000 cm^{-1} dalga sayısına ait bölge orta kızılötesi ve 4000-14000 cm^{-1} dalga sayısına ait bölge yakın kızılötesi bölgelerini ifade etmektedir [58]. Fonksiyonel grupların analizinde ise 1500-4000 cm^{-1} dalga sayısına ait bölge incelenmektedir. Fonksiyonel gruplara karşılık gelen dalga sayıları Ek A'da verilmektedir.

2.4.3 Jel Geçirgenlik Kromatografisi – GPC

Polimer yapıların moleküler ağırlıklarına göre ayrılması amacıyla kullanılan analitik cihaz, jel geçirgenlik kromatografisidir. Burada, polimerik numune sabit fazın gözenekli jel olduğu kolondan geçmekte ve molekül ağırlığı yüksek olan moleküller ile düşük olan moleküller kolonu farklı sürelerde terk etmektedir. Elde edilen pikin keskinliği birbirine yakın molekül ağırlığa ve eşit zincir uzunluğuna sahip polimerleri ifade ederken, farklı pikler birbirinden farklı molekül ağırlığa ve zincir uzunluğuna sahip polimerlerin bulunduğunu göstermektedir. Kolonda bulunan dolgu maddesi hidrofilik özelliktedir. Verilen numuneyi ifade eden hareketli faz ise polar olmayan çözücülerdir [59].

2.4.4 Termogravimetrik Analiz – TGA

Termogravimetrik analiz kavramı, ilk kez Japonya’da Honda tarafından kullanılmıştır. Kütleli değişimlerin hassas olarak kaydedildiğini ve termobalans adını verdikleri bir sistem üzerinde kullanıldığını belirtmişlerdir.

Günümüzde ise termogravimetrik analiz, inert gaz atmosferi altında örnek malzeme üzerine kontrollü bir şekilde sıcaklık uygulanırken, malzemenin kütleliindeki değişimin sıcaklığın ya da zamanın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir yöntem olarak tanımlanmaktadır.

TGA cihazında;

- Hassas terazi
- Fırın ve sıcaklık kontrol sistemi
- Örnek malzeme atmosferinin kontrolü
- Veri kaydetme sistemi

olmak üzere dört temel bileşen bulunmaktadır.

TGA; termal bozunma proseslerinde, absorpsiyon- adsorpsiyon gibi kütle değişimleri ile sonuçlanan kimyasal reaksiyonlarda, numune saflığının kontrol edilmesinde, reaksiyon kinetiğinin incelenmesinde, uçucu bileşiklerin belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Analiz sonunda elde edilen eğrilerini etkileyen bazı faktörler bulunmaktadır;

- Isıtma hızı, uygun atmosfer, atmosfer akış hızı, kroze tipi ya da büyüklüğü enstrümental faktörlerdir.
- Numune miktarı, parça boyutu, karakteristik özellikleri ve reaksiyon ısısı ise numuneye bağılı olarak değişen faktörlerdir.

2.4.5 Taramalı Elektron Mikroskopu – SEM

Taramalı elektron mikroskopunda organik veya inorganik malzemelerden alınan numuneler üzerine elektron demeti gönderilmektedir ve malzeme yüzeyi ile elektron demeti arasındaki etkileşim kullanılmaktadır. Böylelikle malzemenin yüzey morfolojisi incelenmektedir. Malzeme yüzeyinden geri yansıyan elektronlar ile malzemenin yüzey görüntüsü elde edilmektedir. Malzeme ile elektronların etkileşiminde; ikincil elektronlar ve geri saçılan elektronlardan oluşan elektron

sinyalleri ile X-ışınlarından oluşan foton sinyalleri olmak üzere iki sinyal elde edilmektedir [60].

Optik kolon, örnek malzeme hücresi ve görüntüleme sisteminden oluşan taramalı elektron mikroskopunda, hızlandırılmış ve örnek malzeme üzerinde odaklanmış elektronların yüzeyi taraması sırasında sinyaller oluşmaktadır. Algılayıcılarda toplanan sinyaller güçlendiriciden geçirilip katot tüpünün ekranına aktarılmaktadır. Burada gelen sinyaller çevirici ile birlikte bilgisayar ekranına görüntü olarak yansıtılmaktadır.

2.4.6 Küçük Alev Testi

EN ISO 11925-2 standartlarına uygun gerçekleştirilen testte dikey olarak konumlandırılmış malzemenin aleve maruz kaldığında tutuşa bilirlilik özelliği tespit edilmektedir [61]. Gaz alevi, yerleştirilen numuneye 45 derecelik açı ile maruz bırakılmaktadır. Malzemenin türüne göre alevin uygulanma süresi değişmektedir. B, C ve D yanmazlık sınıfları için alev uygulanma süresi 30 saniye iken, E sınıfı için bu süre 15 saniyedir. Test metotlarına göre yanma sınıfları Ek B'de verilmektedir [62].

Malzemeye göre uygun boyutlarda hazırlanan numuneler yanma kabineye yerleştirilmektedir. Belirli bir süre boyunca 45 derecelik açıyla aleve maruz bırakıldıktan sonra alev sönene kadar geçen süre kontrol edilmektedir. Numunenin tutuşma yoğunluğu ve alevin numune üzerinde ilerlediği uzunluk bu test ile tespit edilmektedir. Küçük alev testinin uygulaması Şekil 2.9'da gösterilmektedir.



Şekil 2.9 Küçük alev testi

2.4.7 UL-94 Yanmazlık Testi

Underwriters Laboratories tarafından geliştirilen test standardında, plastik malzemelerin yanıcılık özellikleri belirlenmektedir. Buna göre standart kapsamında, kullanılan malzemenin alevlendikten sonra sönme ya da yayılma eğilimleri tespit edilmektedir [63].

Malzemenin dikey ya da yatay konumlandırılmasına göre değişen ve alev geciktirici özelliklere göre sıralanan yanmazlık sınıfları Ek C’de görülmektedir. UL-94-V dikey yanmazlık testinde alev kaynağının altına pamuk yerleştirilmektedir ve malzeme 19-21 mm uzunluğundaki aleve 10 saniyelik periyotlarla maruz bırakılmaktadır. Alev kaynağı malzemedan uzaklaştırıldığında

malzemenin pamuğa damlaması ve yandığı süre gözlemlenmektedir. Dikey konumda yerleştirilen malzemenin UL-94-V yanmazlık testi Şekil 2.10'da verilmektedir.

Buna göre,

- HB sınıfında olan malzeme, yatay konumda yavaş yanmaya sahiptir ve alev 100 mm uzunluğa ulaşmadan sönmektedir.
- V₂ sınıfında olan malzeme, dikey konumdayken alev 30 saniye içerisinde sönmektedir ve damlama vardır.
- V₁ sınıfında olan malzeme, dikey konumdayken alev 30 saniye içerisinde sönmektedir ve damlama yoktur.
- V₀ sınıfında olan malzeme, dikey konumdayken alev 10 saniye içerisinde sönmektedir ve damlama yoktur.



Şekil 2.10 UL-94-V Yanmazlık testi

2.4.8 Limit Oksijen İndeksi

Bir malzemenin alevlendikten sonra yanmayı sürdürmesi için ihtiyaç duyduğu oksijen miktarına limit oksijen indeksi denir. EN ISO 4589-2 standardına göre plastik malzemelerin alevlenmesi için havada bulunması gereken oksijen miktarı tespit edilmektedir. Malzemenin türüne göre boyutları değişen numuneler

hazırlanıp alev kaynağına maruz bırakılmaktadır. Malzeme ortamdaki oksijen konsantrasyonunda alev almadığında, cihaz üzerinden malzemenin bulunduğu ortamdaki oksijen-azot konsantrasyonu değiştirilmektedir. Ortamda malzemenin yanmayı sürdürdüğü oksijen-azot dengesi kurulana kadar test devam etmektedir. Malzeme 180 saniye boyunca yanmayı sürdürdüğünde limit oksijen indeksi belirlenmiş olur [64]. Limit oksijen indeksinin yüksek olması, malzemenin yanma geciktirici özelliğinin bulunduğunu ifade etmektedir.



Şekil 2.11 Limit oksijen indeksinin tayini

BİYO ESASLI POLİOLLER VE POLİÜRETAN KÖPÜK UYGULAMALARI

Son yıllarda yenilenemeyen enerji kaynağı fosil yakıtların giderek tükenmesi, yerine kullanılabilir alternatif kaynaklara yönelik araştırmaları arttırmaktadır. Özellikle petrol ve türevlerinden meydana gelen polimer malzemelerin yıllık üretim kapasitesinin oldukça fazla olduğu bilindiğinden, aranan alternatif kaynağın çevre dostu ve ekonomik olması gerekmektedir. Polimer malzemelerden biri olan poliüretan ise petrol esaslı kaynaklardan meydana gelmektedir. Ancak, ana bileşeni poliollerin yenilenebilir, çevre dostu, kolay ulaşılabilir ve ekonomik olan kaynaklar kullanılarak üretilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Bu kaynaklar alternatif biyokaynaklardır ve kullanıldıklarında kimyasal yapısına bağlı olarak alifatik polieter polioller, poliester polioller ve aromatik polioller sentezlenmektedir. Başlıca biyokaynaklar, içeriği ana bitki kaynağına göre değişen bitkisel yağlar, lignoselüloz ve polisakkaritlerdir [65].

3.1 Bitkisel Yağ Esaslı Polioller

Bitkisel yağların yapıtaşlarını, yağ asitleri ve gliserollerin birleşimi olan trigliseritler oluşturmaktadır. Trigliseritler, yağ asitleri ve gliserollerin esterleşme reaksiyonu sonucunda elde edilmektedir. Bitki kaynağı ve yapısına göre çeşitlendirilen trigliseritlerin hidroliz reaksiyonu ile oluşan yağ asitleri, hidroksil değeri ve içerdiği yağ asidi yapısına göre yenilenebilir polioller sentezinde kullanılmaktadır [66]. Yağ asidi yapısı; yan zincirlerine, karbon sayısına ve karbonlar arası çift bağ sayısına bağlı olarak değişmektedir. Bitkisel yağların meydana geldiği beş temel yağ asidi, (C karbon sayısı: çift bağ sayısı) olmak üzere;

- Linolenik asit (C18:3)
- Linoleik asit (C18:2)
- Oleik asit (C18:1)
- Stearik asit (C18:0)
- Palmitik asit (C16:0)

olarak bilinmektedir [67]. Poliöl sentezi için gerçekleşen reaksiyonlar, bu beş temel yağ asidi üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar ve kimyasal bağlar kullanılarak başlamaktadır.

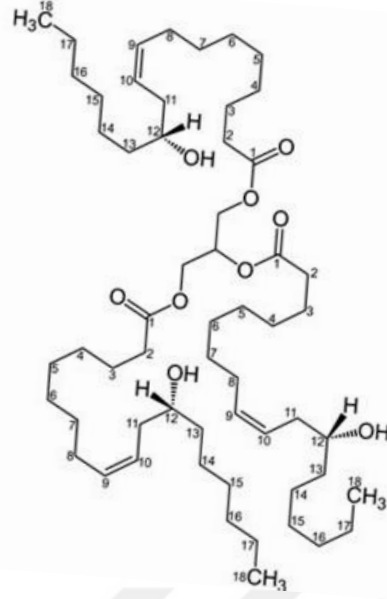
Bitkisel yağlar, kolay bulunabilir ve ekonomik olmaları nedeniyle yenilenebilir poliöl sentezi için kullanılan biyokaynaklar arasında en fazla tercih edilen kaynaklardır [68]. Poliöl sentezinde biyokaynak olarak kullanılan bitkisel yağların başlıcaları; hint yağı, keten tohumu yağı, kolza yağı, soya fasulyesi yağı, palm yağı ve kanola yağıdır.

3.1.1 Hint Yağı Esaslı Polioller

Hint yağı; dünyada en çok kullanılan, kolay bulunabilir ve düşük maliyetli doğal bitkisel yağlardan biridir. Akdeniz ikliminin hakim olduğu bölgelerde bulunan sütleğengiller familyasına ait *Ricinus communis* bitkisinden elde edilmektedir. Bitki tohumunun ekstrakte edilmesiyle risinoleik asit elde edilmektedir. %95 oranında risinoleik asit içeren trigliseritler hint yağını oluşturmaktadır. Kimyasal yapısında üç hidroksil grubu esterinin her biri uzun zincirli yağ asidi ile beraber bir gliserol molekülü bulundurmaktadır. Yenilenebilir kaynaktan elde edilmiş olan hint yağı, tatsız denebilecek kadar yumuşak bir tada sahiptir ve sarı viskoz bir sıvıdır. Hidroksil gruplarına sahip olduğundan çapraz bağlarla meydana gelen poliüretan sistemlerinde poliöl olarak kullanılmaktadır. Düşük fonksiyonalite ve yüksek hidroksil sayısı içermektedir. Buna göre hint yağı;

- Deri sanayi
- Tekstil sanayi
- Yapıştırıcı eldesi
- Kozmetik sanayi
- İlaç endüstrisi
- Boya sanayi
- Sentetik reçineler
- Sabunlar
- Plastikler
- Poliüretan reçineler

gibi alanlarda kullanılmaktadır. Kimyasal yapısı Şekil 3.1'de görülmektedir [69].

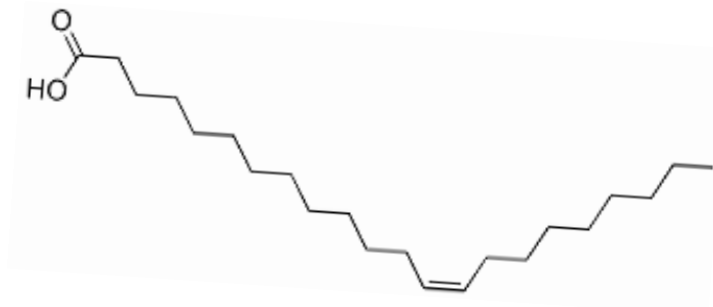


Şekil 3.1 Hint yağının kimyasal yapısı [69]

3.1.2 Kolza Yağı Esaslı Polioller

Brassica napus türüne sahip kolza ya da kanola bitkisi, bir yağ asidi olan ve gıda olarak tüketilebilen erusik asit içermektedir. Bu nedenle elde edildiği yağ, çeşitli uygulamalarının yanında gıda olarak da kullanılmaktadır. Bazı ülkelerde erusik asitin içeriğine göre diyet yağı olarak kullanıldığı söylenmektedir. 22 karbona sahip tekli doymamış bir yağ asidi olan erusik asitten transesterifikasyonla biyodizel sentezlendiği bilinmektedir [70]. Erusik asit kimyasal yapısı Şekil 3.2’de görülmektedir.

Kolza yağı %61 oranında oleik asit, %21 oranında linoleik asit ve %18 oranda diğer yağ asitlerini içerdiği için polioller sentezinde kullanılmaktadır. Kolza yağı ile sentezlenen poliollerin fonksiyonallitesi ve üretilen poliüretan yapıların çapraz bağlanma oranları yüksektir.



Şekil 3.2 Erusik asidin kimyasal yapısı

3.1.3 Soya Fasulyesi Yağı Esaslı Polioller

Soya fasulyesinin tohumlarından elde edilmiş bitkisel bir yağ olan soya yağı gıda olarak en çok tüketilen yağlardan biridir. Soya fasulyesi, dünyada en fazla Çin'de üretilmektedir ve buradan yenilenebilir bitkisel kaynak olarak kullanımına başlanmıştır.

Soya fasulyelerinin kırıldıktan sonra 60-90°C sıcaklıklara ısıtılması ve çözücülerle özütlenmesi işlemleri sonrasında soya yağı elde edilmektedir. Hidrojene edilmiş soya yağları genellikle yemeklik yağ olarak kullanılmaktadır.

Soya yağı, %85 oranında doymamış yağ asidi içermektedir ve özellikle linoleik asit bakımından zengin bir yağdır. Doymamışlık oranı açısından iyot değerleri kolza tohumu yağında 84, ayçiçek yağında 115 iken; soya yağında bu değer 140'tır [71]. Soya yağında yağ asidi başına yüksek miktarda çift bağ bulundurmaktadır. Bu özellikleri ile soya yağı, bitkisel kaynaklardan polioller sentezlenmesinde tercih edilmektedir ve avantaj sağlamaktadır. Epoksidasyon işlemi ile soya yağından bitkisel polioller sentezlenmektedir.

Geçmiş yıllarda petrol esaslı kaynaklardan üretilen polimerlerin yerine alternatif olarak yenilenebilir polimerler geliştirilmektedir. Günümüzde, yağ asidinde bulunan çift bağları ve polimerize edilebilme özelliği ile soya yağı, yenilenebilir polimerler için alternatif bitkisel bir kaynak olarak bilinmektedir. Kolay bulunabilmesi, petrol esaslı kaynaklara ve bazı bitkisel kaynaklara göre düşük maliyette olması, yenilenebilir ve çevre dostu olması, yüksek miktarda yağ asidi içermesi; soya yağının polioller sentezinde tercih edilmesini sağlamıştır. Soya yağı, gıda olarak kullanılmasının yanı sıra;

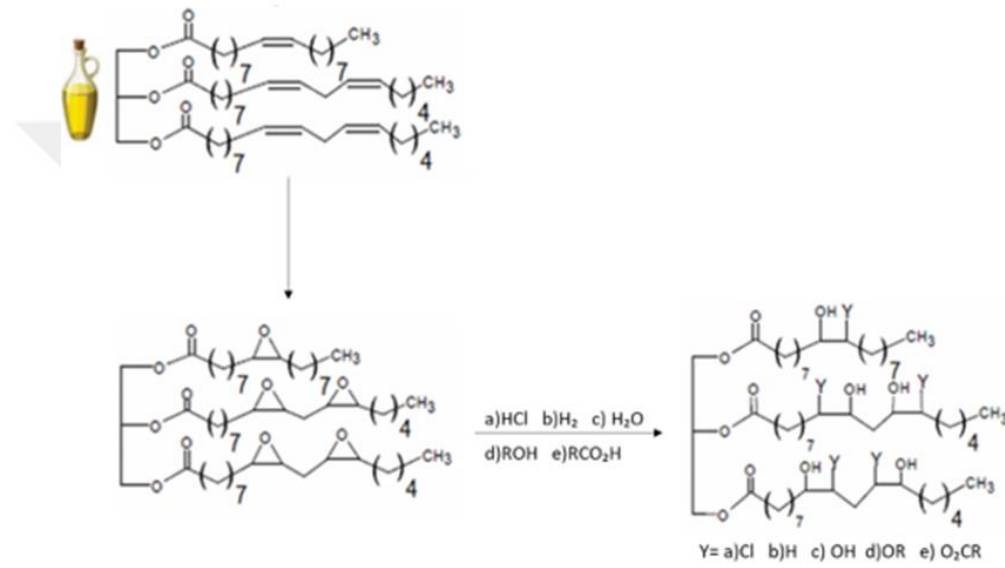
- İlaç endüstrisi
- Kozmetik sanayi
- Boya sanayi
- Kaplama
- Polimer
- Plastikleştirici

gibi alanlarda da kullanılmaktadır [72].

3.1.4 Bitkisel Yağ Esaslı Poliollerin Sentezi

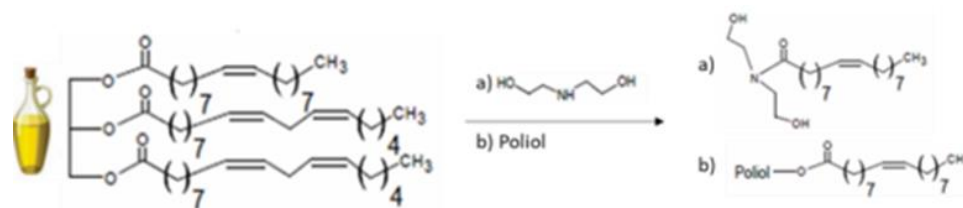
Bitkisel yağlardan polioller elde edilmesi için hidroformilasyon, ozonlama, transesterifikasyon, amidasyon, epoksidasyon ve halka açılması gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Epoksilenen bitkisel yağların çeşitli alkoller, karboksilik asitler, halojenli asitler ya da katalizörler ile reaksiyonu sonucunda epoksi halkası açılarak bitkisel yağ üzerinde hidroksil grupları oluşmaktadır [73]. Epoksidasyon ve halka açılması reaksiyon mekanizmaları Şekil 3.3'te bulunmaktadır.



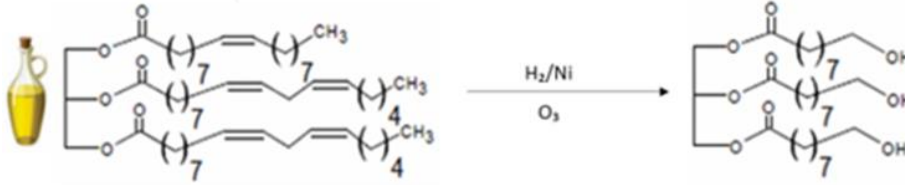
Şekil 3.3 Epoksidasyon ve halka açılmasıyla bitkisel yağlardan polioli sentezi

Transesterifikasyon reaksiyonu, bitkisel yağların ester yapılarından polioli elde edilmesine dayanmaktadır [74]. Bitkisel yağlar, çok fonksiyonlu alkoller ile reaksiyonunda monoglisericit veya diglisericit yapılarını oluşturmaktadır. Ester bağlarına sahip bu yapıların uygun katalizörler ile reaksiyonunda hidroksil uçlara sahip yapılar elde edilmektedir. Transesterifikasyon ile bitkisel yağlardan polioli sentezi Şekil 3.4'te görülmektedir.



Şekil 3.4 Transesterifikasyon ile bitkisel yağlardan polioli sentezi

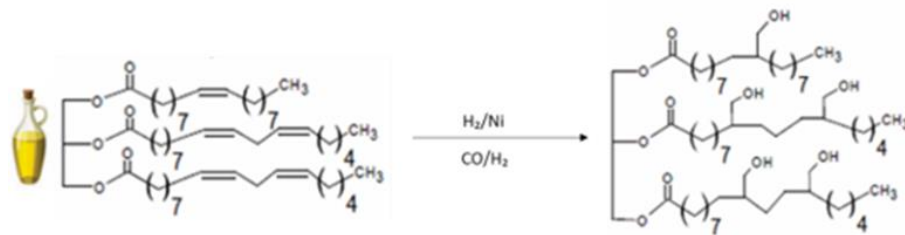
Bitkisel yağlar üzerinde bulunan çift bağlar ozonlanarak aldehit oluşturmaktadır. Daha sonra oluşan aldehitin katalizör varlığında alkole indirgenmesi ile yapıda birincil hidroksil grupları elde edilmektedir. Şekil 3.5'te ozonlama ile bitkisel yağlardan polioliol sentezi görülmektedir.



Şekil 3.5 Ozonlama ile bitkisel yağlardan polioliol sentezi

Bitkisel yağlardan hidroformilasyon ile polioliol sentezi, iki aşamada gerçekleşen bir reaksiyondur. Reaksiyonda, hidroformilasyon ile yapıda aldehit oluşmaktadır ve katalizör varlığında aldehitin indirgenerek birincil hidroksil uçlarını oluşturması sağlanmaktadır. Hidroformilasyon ile bitkisel yağlardan polioliol sentezi Şekil 3.6'da verilmektedir.

Reaksiyonlar sırasında kullanılan katalizörler, sentezlenen poliollerin özelliklerini etkilemektedir. Birincil veya ikincil hidroksil gruplarının oluşması polioliolün reaktiflik özelliğine etki etmektedir [75]. Ayrıca, oluşturulan poliollerin zincir yapılarının farklı olmasını sağlamaktadır. Polioliol yapısının çeşitlenmesiyle oluşturulan poliüretan ürünlerin özellikleri değişmektedir.



Şekil 3.6 Hidroformilasyon ile bitkisel yağlardan polioliol sentezi

3.2 Polisakkarit ve Lignoselüloz Esaslı Polioller

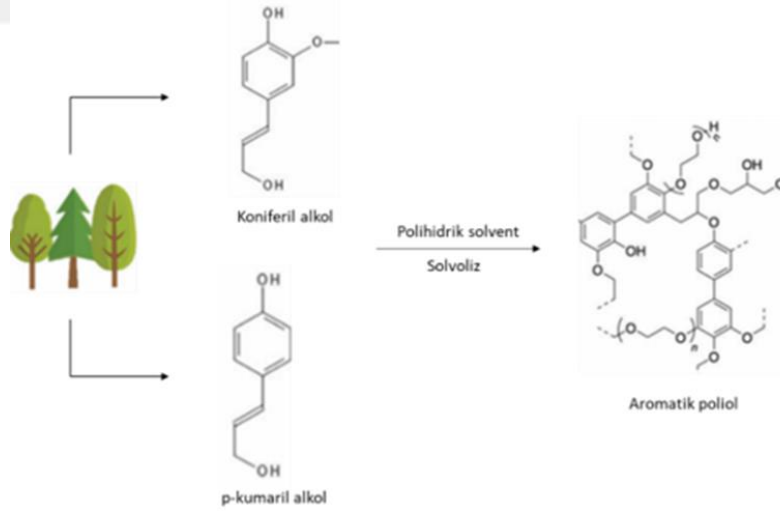
Endüstriyel ve akademik çalışmalara bakıldığında, polisakkaritler çoğunlukla polieter poliollerin elde edilmesinde kullanılırken, lignoselülozik yapılar aromatik poliollerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır. Biyokaynaklar kullanılarak elde edilen poliollerin sentezinde nişasta, kitosan, tarım atıkları gibi polisakkaritler

kullanılmaktadır. Polisakkarit yapısındaki diasitler ve diollerin polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda poliester polioller sentezlenebilmektedir [76]. Şekil 3.7’de nişastanın fermantasyonundan elde edilen süksinik asitin ve 1,3-propandiol’ün polikondenzasyon reaksiyonu ile poliester poliölün sentez mekanizması görülmektedir.



Şekil 3.7 Polisakkaritler kullanılarak poliester poliöl sentezlenmesi

Lignoselülozik biyokütle yapıların içerisinde farklı miktarlarda bulunabilen lignin, biyokaynaklardan elde edilen poliollerin sentezinde alternatif olarak kullanılmaktadır. Reaksiyon ortamında etilen glikol, gliserol gibi solventlerin varlığında lignin içeriğindeki alkollerin solvoliz reaksiyonu sonucunda aromatik yapıli polioller sentezlenmektedir. Lignoselüloz kullanılarak aromatik poliöl sentezlenmesi Şekil 3.8’de görülmektedir [76].



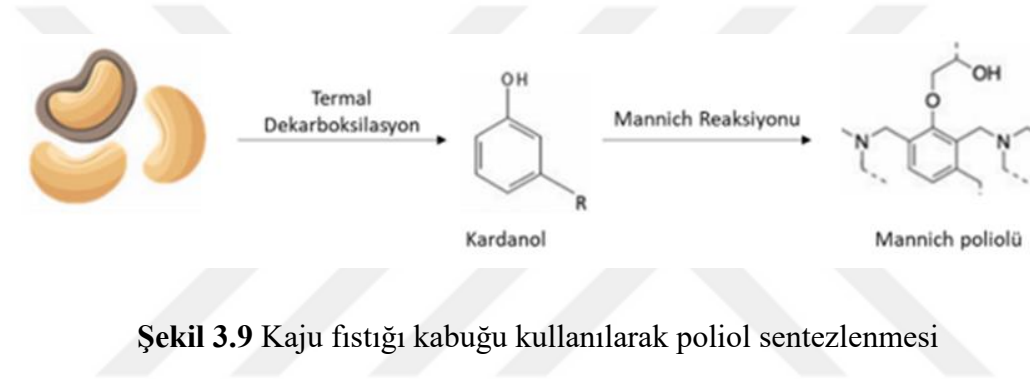
Şekil 3.8 Lignoselüloz kullanılarak aromatik poliöl sentezlenmesi

3.3 Kaju Fıstığı Kabuğu Esaslı Polioller

Güney Amerika, Hindistan, Endonezya, Çin ve Batı Afrika’da yetişen kaju fıstığı gıda olarak tüketilmesinin yanı sıra kabuğu işlenerek havacılıktan otomotive, kozmetikten eczacılığa kadar birçok alanda kullanılmaktadır.

Kaju fıstığı kabuğu sıvısı içeriğinde bulunan fenol türevi bileşik sayesinde aromatik yapılu biyokaynaklı polioller sentezlenebilmektedir. Bu proses, kaju fıstığının dış kabuğunun işlenip gıda atıklarının değerlendirilmesi ve poliüretan malzemelerin ana bileşenlerinden biri olan poliöl olarak kullanılması özellikleriyle sürdürülebilirlik adına katkı sağlamaktadır.

Kaju fıstığı kabuğunun termal dekarboksilasyonu sonucunda fenolik yapılu kardanol sentezlenmektedir ve kardanol kullanılıp Mannich reaksiyonu gerçekleştirilmektedir. Mannich reaksiyonu sırasında yapıda hidroksil uçları elde edilmektedir ve kardanolün fenolik yapısı sayesinde biyokaynaktan aromatik Mannich poliölü sentezlenmektedir. Kaju fıstığı kabuğu kullanılarak poliöl sentezlenmesi Şekil 3.9’da görülmektedir.



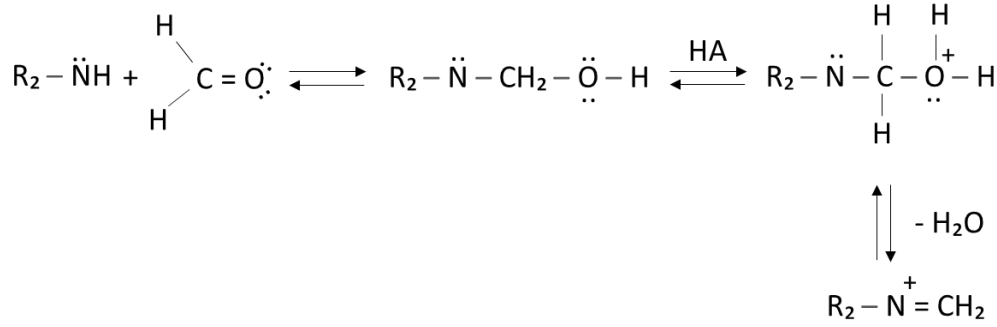
3.3.1 Mannich Reaksiyonu

Mannich reaksiyonu, Carl Mannich tarafından geliştirilen ve organik kimyada kullanılan bir organik reaksiyondur. Formaldehit ve en az bir aktif hidrojen bulunduran bileşikler ile primer amin, sekonder amin ya da amonyanın hidroklorür tuzlarının kondenzasyon reaksiyonudur [77]. Bu reaksiyonda oluşan nihai ürün β -aminoketon olarak adlandırılan Mannich bazıdır.

Reaksiyonda amino metil grubu ile aktif hidrojen atomu yer değiştirmektedir. Kondenzasyon reaksiyonu primer amin ya da hidroklorür tuzu ile gerçekleştirilmişse ürün olarak sekonder amin oluşmaktadır [78].

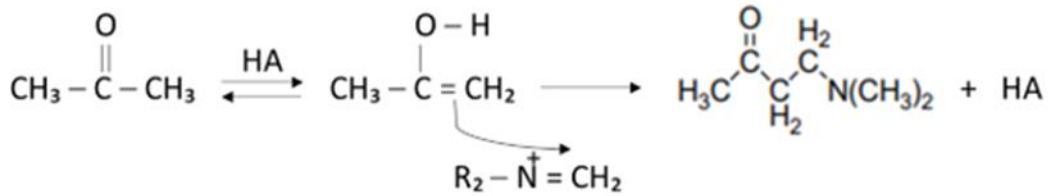
Mannich reaksiyonu asidik veya bazik ortamda ilerleyebilmektedir [79]. Ancak asidik ortamda ilerleyen reaksiyon daha yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu koşullar altında ara madde olarak iminyum iyonu oluşmaktadır. Asidik ortamda reaksiyon iki aşamada tamamlanmaktadır;

- İlk basamakta, aldehit -genellikle formaldehit- ve sekonder amin reaksiyonundan meydana gelen bileşik bir su molekülü kaybederek iminyum iyonunu oluşturmaktadır. İlk basamak Şekil 3.10'da görülmektedir.



Şekil 3.10 İminyum iyonunun oluşumu [80]

- İkinci basamakta, enol oluşturabilen bir karbonil bileşiği, iminyum iyonu ile reaksiyona girerek Mannich bazını meydana getirmektedir. İkinci basamak Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11 Mannich bazının oluşumu [80]

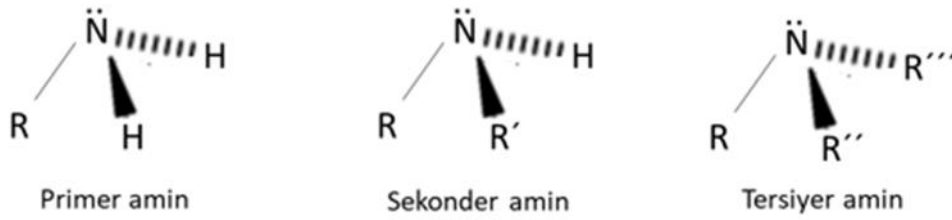
Asidik ortamda ilerleyen mannich reaksiyonlarında amin tuz halinde bulunduğundan reaksiyon iminyum iyonu üzerinden yürümektedir. Bazik ortamda ise reaksiyon, ortamda iminyum iyonu bulunmadığından dimetilaminometanol ara ürünündeki hidroksilin ile meydana gelen asetofenon karbanyonu ile yer değiştirmesi olarak belirtilmektedir [80].

3.3.2 Mannich Reaksiyonunun Bileşenleri

Mannich reaksiyonunun meydana gelmesi için reaksiyon ortamının asidik ya da bazik olmasına göre değişen bir substrat, azot içeriğine sahip bir amin bileşiği ve aktif hidrojen içerikli bir karbonil bileşiği gerekmektedir.

Mannich reaksiyonu ile Mannich bazının elde edilmesinde aktif hidrojen içerikli bileşikler olarak; aldehitler, ketonlar, fenoller, asitler, esterler, asetilenler, α -pikolinler, kinaldinler gibi bileşikler kullanılmaktadır.

Azot atomuna bir ya da birden fazla aril veya alkil gruplarının bağlı olduğu bileşikler amin bileşikleridir. Bu bileşikler, alifatik aminler ve aromatik aminler olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Alifatik amin grupları Şekil 3.12'de görülmektedir.



Şekil 3.12 Alifatik amin grupları

Mannich reaksiyonlarında primer ve sekonder amin bileşikleri kullanılmaktadır. Dibenzilamin, dietanolamin, dietilamin, difenilamin primer amin bileşikleridir. Fenil hidrazin, dimetil anilin, etanolamin ise mannich reaksiyonunda kullanılan sekonder amin bileşikleridir.

Mannich reaksiyonu bileşeni olan aldehitlerden formaldehit ve asetaldehit kolaylıkla polimerleşebilmektedir. Ketonlar ise doymuş ketonlar, alifatik ketonlar, aromatik ketonlar, β -doymamış ketonlar olduklarında Mannich reaktifi olarak reaksiyon vermektedir.

3.3.3 Mannich Bazının Uygulama Alanları

Mannich reaksiyonu sonucunda ürün olarak oluşan Mannich bazı, birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Tıp alanında kullanılan ilaçların ve herbisit, fungusit gibi pestisitlerin üretimlerinde kullanıldığı bilinmektedir. Ayrıca petrol endüstrisine bulunan tuz giderme, akışkanlık düzenleme, köpük önleme gibi proseslerde katkı maddesi ya da yardımcı madde olarak kullanılmaktadır. Epoksi reçinelerin, tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların, kağıt endüstrisindeki bazı proseslerin ve yapıştırıcıların üretiminde Mannich bazlarının kullanıldığı bilinmektedir [80].

ALEV GECİKTİRİCİ ÖZELLİKLİ POLİÜRETAN KÖPÜKLER

Polimer malzemelerin özellikle plastik ürünlerinin alev karşı dayanıklı olmadıkları bilinmektedir. Bu sebeple yanma dayanımı artırılmış kimyasal maddeler, polimerlerle karıştırılarak alev geciktirici özellikli polimer ürünlerin elde edilmesi hedeflenmektedir.

Alev geciktiriciler, katkılı ve reaktif alev geciktiriciler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Katkı maddesi olarak kullanılan alev geciktiriciler polimerlerle fiziksel yolla karıştırılmaktadır ve kimyasal bağlarla bağlanmamaktadır. Reaktif alev geciktiriciler ise hetero atom içermektedir ve polimerlerle birlikte kimyasal bağlarla bağlanmaktadır [81]. Günümüzde genellikle; fosfor, bor, klorür, bromür, alüminyum ve antimon içerikli alev geciktiriciler kullanılmaktadır.

Dünya genelinde halojen içerikli alev geciktiricilerden özellikle bromlu alev geciktiricilerin çevreye ve insan sağlığına zararlı etkileri bulunduğundan kullanımları kısıtlanmış hatta bazı ülkelerde yasaklanmıştır.

Alev geciktirici kimyasalların ticari polimerlere katılması birçok ülkede kullanılmaktadır. Küresel çapta kullanılan alev geciktiricilerin tüketim yüzdeleri Tablo 4.1’de verilmektedir [82].

Tablo 4.1 Küresel çapta alev geciktiricilerin kullanım payları [82]

Alev Geciktirici Çeşidi	Küresel Pay
Alüminyum Trihidroksit	38
Fosforlu	18
Bromlu	17
Diğer	14
Antimon Oksit	9
Klorlu	4

4.1 Fosfor İçerikli Alev Geciktiriciler

İnorganik ve organik yapıda olan fosforlu bileşikler polimerler için kendiliğinden alev geciktirici özellik göstermektedir. Katkı malzemesi olarak polimer içerisinde fiziksel yollarla karıştırılarak ya da polimerik yapıya kovalent bağlarla bağlanarak kullanılmaktadır.

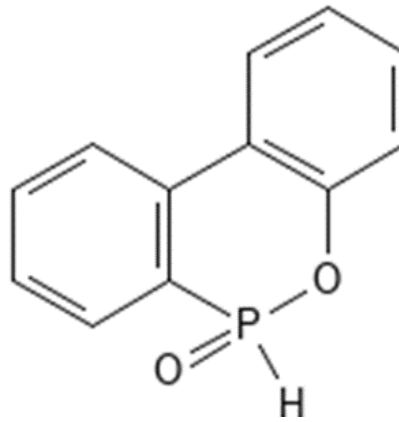
Temel olarak alev geciktirici özelliğinin etki mekanizması iki aşamalıdır [83].

- Fosforlu alev geciktirici bileşik termal degradasyon ile sıcaklık altında fosforik aside dönüşmektedir ve polimerik yapının yüzeyinden su salınımı görülmektedir.
- Daha sonra fosforik asit, ortamda bulunan karbonlu bileşik ile reaksiyona girerek polimerik yapının yüzeyine koruyucu tabaka oluşturmaktadır. Bu koruyucu tabakanın karbon ve fosfor oksitlerin birbiri ile bağlanması sonucu oluştuğu bilinmektedir.

Fosfor içerikli alev geciktiriciler aşağıda sıralanmaktadır;

- ❖ 9,10-dihidro-9-oksa-10-fosfafenantiren-10-oksit (DOPO)
- ❖ Triaril fosfat
- ❖ Metal fosfinat
- ❖ Tris (1-kloro-2 propil) fosfat (TCPP)
- ❖ Amonyum polifosfat (APP)
- ❖ Kırmızı fosfor

DOPO bileşiğinin kimyasal yapısı Şekil 4.1’de verilmiştir.



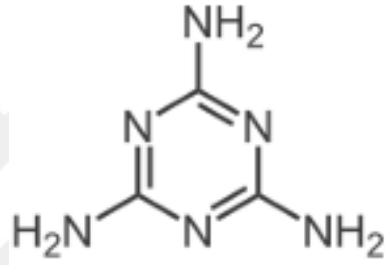
Şekil 4.1 DOPO bileşiğinin kimyasal yapısı

4.2 Azot İçerikli Alev Geciktiriciler

Yanma sırasında çevreye inert gaz salınımı yapmasıyla bilinen azot içerikli alev geciktiriciler, yanma ortamında oksijen konsantrasyonunu azalttıkları için yanma olayını yavaşlatmaktadırlar [83].

Doğal polimerler içerisinde bulunan azot yanma olayını yavaşlatmaktadır ancak sentetik polimerlerin yanma geciktirici özellik kazanmaları için azot içerikli katkı maddeleri geliştirilmiştir.

En çok bilinen azot içerikli alev geciktiriciler; melamin, melamin siyanürat, melamin polifosfattır [83]. Özellikle esnek poliüretan köpüklerde kullanılan melaminin kimyasal yapısı Şekil 4.2’de bulunmaktadır.



Şekil 4.2 Melamin kimyasal yapısı

Günümüzde yangına ve alev güvenliğine yoğunlaşan talepler, alev geciktirici katkı maddelerinin üretimini ve kullanımını arttırmaktadır. Ancak yalnızca yangınla mücadele konusunda değil, alev geciktiricilerin çevreye olan etkileri de araştırma konusu olmaktadır. Alev geciktirici olarak özellikle melamin siyanürat bileşiği, halojen içermeyen yapısıyla sıklıkla tercih edilmektedir.

Poliamid 6, üretiminde kullanılan melamin siyanürat, malzemenin UL-94-V₀ sınıfında olmasını sağlamaktadır. Endotermik olarak 320°C’nin üzerinde bozduğundan, yanma noktasında bulunan oksijeni seyrelten inert bir gaz kaynağı olarak görev almaktadır. Ortamdaki ısıyı soğurup soğutucu olarak etki etmektedir. Kokusuz ve toksik olmayan beyaz kristal bir toz formundadır. Etanol, metanol ve bazı organik çözücülerde kısmi olarak çözünebilen bir kimyasal maddedir.

Melamin siyanürat, halojensiz, nispeten çevre dostu ve düşük duman yoğunluğuna sahip bir alev geciktiricidir. Kullanıldığı malzemeye daha iyi termal kararlılık ve daha az korozyon sağlamaktadır.

Yapılan çalışmalar içerisinde alev geciktirici özellik sağlayan azot içerikli bileşiklere bakıldığında, melamin ve türevi bileşiklerin daha fazla araştırıldığı görülmüştür. Buna göre; Liu ve Wang, melamin siyanürat bileşiğinin poliamid 6 içerisindeki alev geciktirici özelliğini araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada, %93 oranında poliamid 6 ve %7 oranında melamin siyanürat tozlarını birlikte karıştırıp ekstrüzyon işlemiyle bir araya getirmişlerdir. Oluşan yapının oligomer yapıda olduğunu ve kararlı çapraz bağlanma sergilediğini görmüşlerdir. Standart poliamid 6 ile karşılaştırıldığında, oluşan yeni yapının ısıyı etkili bir şekilde izole edebildiğini kaydetmişler ve melamin siyanürat ile karıştırılan poliamid 6 yapısının alev geciktirici özellik kazandığını doğrulamışlardır [84].

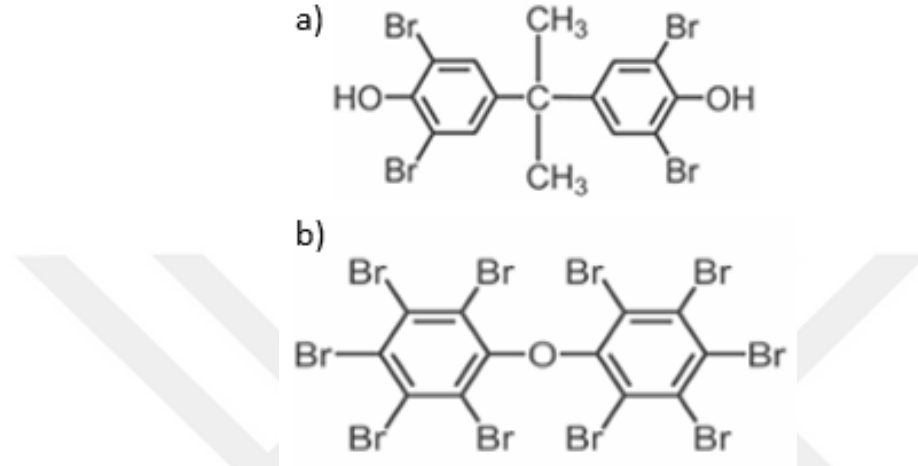
Liang ve arkadaşları, metakrilatlı fenolik melamini UV ile kürlenebilen alev geciktirici çok işlevli bir oligomer olarak sentezlemişlerdir. Elde ettikleri fenolik melamin reçineyi metakrilatlı fenolik melamin reçine haline getirmişler ve ticari bir UV ile kürlenebilen epoksi akrilat reçine ile karıştırmışlardır. Çalışma sonunda farklı oranda metakrilatlı fenolik melamin içeren reçineler ile standart ticari reçinenin termal bozunmalarını karşılaştırdıklarında, sentezledikleri katkının kömür oluşumuna bir etkisinin olmadığını kaydetmişlerdir. Ancak LOİ değerinin arttığını belirtmişlerdir. Metakrilatlı fenolik melamin katkısının buhar fazında alev geciktirici özellik gösterdiği sonucuna varmışlardır [85].

4.3 Halojen İçerikli Alev Geciktiriciler

Halojen içerikli alev geciktiriciler, polimer ürünlerinin yanma dayanımına sahip olabilmesi için en çok kullanılan alev geciktirici grubudur. Halojen içeriğine sahip bazı bileşikler, uygun monomerlerle doğrudan kopolimerize edilebildiklerinden oluşan bileşikler fosfor bileşikleri ya da metal oksitlerle birlikte alev geciktirici katkı malzemesi olarak kullanılabilirlerdir.

Flor alev geciktirici özelliğe sahip olmak için aşırı kararlı, iyot ticari açıdan kullanım için yeterince kararlı olmadığından brom ve klor içerikli bileşiklerin alev geciktirici özellikteki kullanımlarına rastlanmaktadır. Yanma sırasında açığa çıkmış olan güçlü radikallerle reaksiyona girerek, polimer yapının parçalanmasına engel olup yanmayı yavaşlatmaktadır.

Brom ve klor içeriğine sahip alev geciktiriciler, zehirli gaz oluşturduğu ve insan sağlığı için zararlı olduğundan kullanımları kısıtlanmaktadır. Buna rağmen en çok kullanılan halojen içerikli alev geciktiriciler; tetrabrom bisfenol A (TBBA), dekabromdifenil eter (Deca-BDE), kloroparafinlerdir. Tetrabrom bisfenol A ve plastik ile tekstil endüstrisinde kullanılan dekabromdifenil eter kimyasal yapısı Şekil 4.3'te verilmektedir.



Şekil 4.3 a) Tetrabrom bisfenol A ve b) dekabromdifenil eter kimyasal yapısı

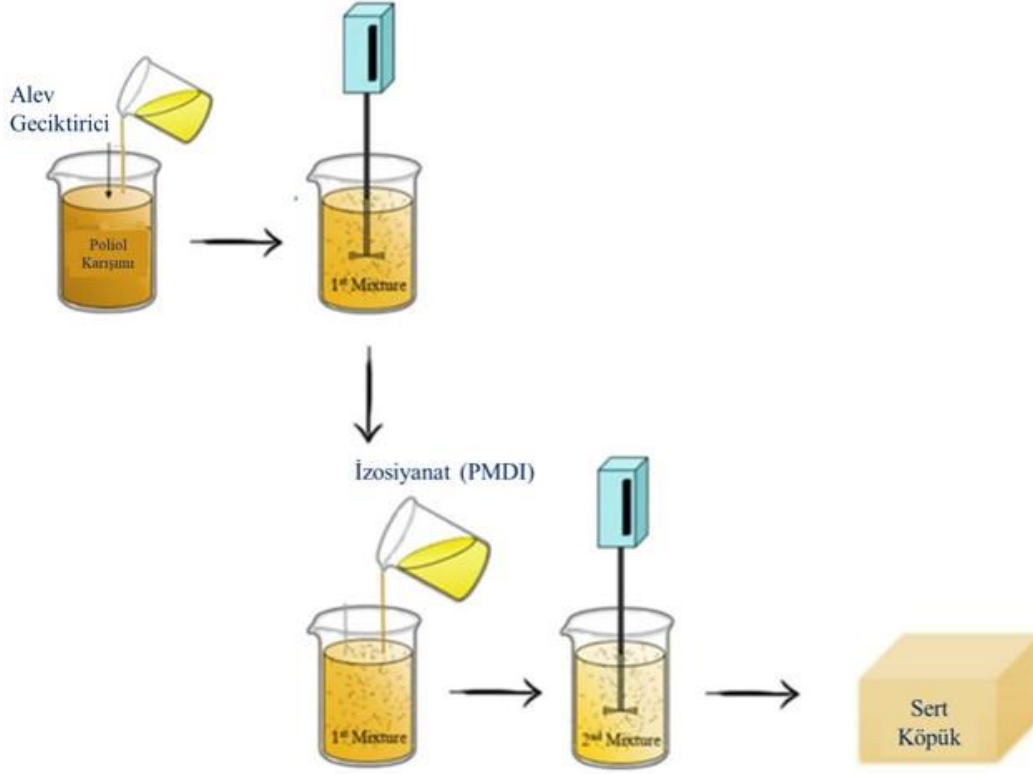
Zararlı etkileri ve zehirli gaz oluşturmaları göz önüne alındığında, günümüzde halojen içermeyen alev geciktiricilerin daha fazla çalışıldığı görülmektedir. Ancak 20 yıl öncesine kadar klor içerikli alev geciktiriciler üzerinde yoğunlaşan çalışmaların var olduğu bilinmektedir.

Doğan ve arkadaşları, alev geciktiriciler konusunda halojenli çözümler kadar halojensiz çözümlerin bulunmasına odaklanan çalışmaların derlemesini yapmışlardır. Bu kapsamda doğal polimerler, biyokompozit uygulamaları, termoplastikler, termosetler ve elastomerler üzerinde bor içerikli alev geciktiriciler ile diğer alev geciktirici dolgu maddelerinin karşılaştırılması bulunmaktadır [86].

Zhang ve Horrocks, polipropilen için alev geciktiriciler ve bunların fiber uygulamalarındaki kullanımına yönelik bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada, polipropilen fiberler fosfor içeren, halojen içeren, silikon içeren, metal hidrat ve oksit içeren nanokompozitler geliştirmişlerdir. Çalışma kapsamında en etkili alev geciktirici özelliğın halojen-antimon ve fosfor-brom kombinasyonlarında görüldüğü sonuçlarına varmışlardır [87].

4.4 Alev Geciktirici Poliüretan Köpüklerin Hazırlanması

Alev geciktirici özellikteki kimyasal maddelerin poliüretan köpük içerisine katılması çoğunlukla kat-karıştır yöntemiyle yapılmaktadır. Yanma dayanımının fazla olması istenen poliüretan köpük karışımı içerisine alev geciktirici kimyasal maddeler belirli oranlarda katılmaktadır. Alev geciktirici sert poliüretan köpüğün kat-karıştır yöntemiyle hazırlanması Şekil 4.4'te gösterilmektedir.

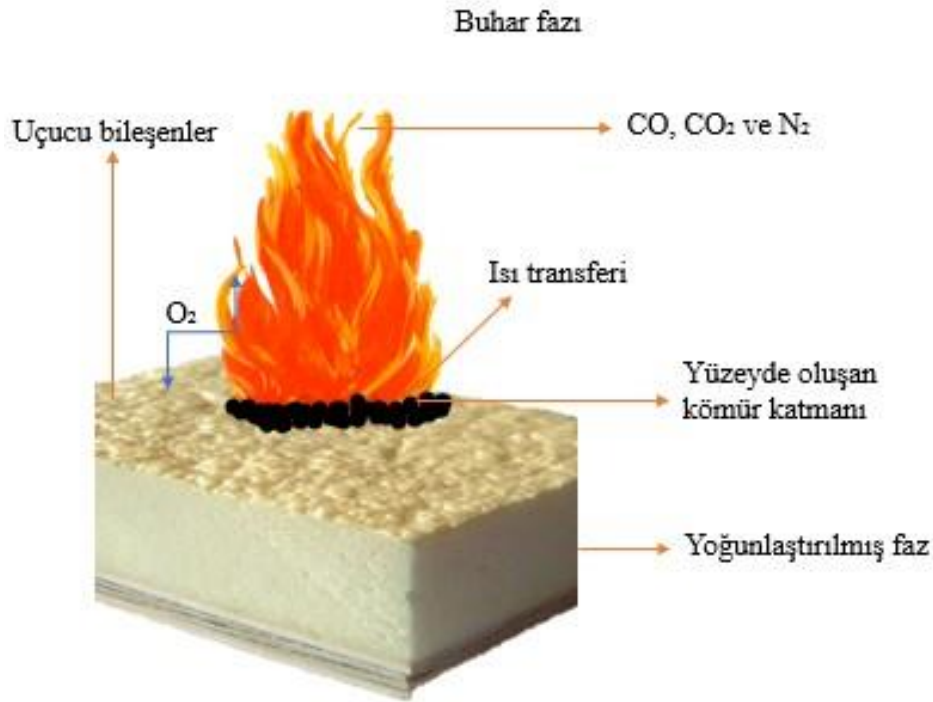


Şekil 4.4 Kat-karıştır yöntemiyle alev geciktirici poliüretan köpüklerin hazırlanması

Polimerik malzemelerin yanıcılık sınıfları ve yanma dayanımları kullanım alanlarını sınırlayan önemli özelliklerindedir. Özellikle poliüretan malzemeler yalıtım uygulamalarında sıklıkla kullanıldığından yanmaya karşı dirençli olmaları beklenmektedir. Alev geciktiriciler ise poliüretan malzemelerin aleve karşı güvenli kullanımını sağlamaktadır. Alev kaynağına maruz kalan malzemenin tutuşma süresinin uzamasına etki etmektedir. Bu özellikleri ile kullanımları günden güne artmakta olan alev geciktiriciler, yalnızca katkı maddesi olarak üretilmemektedir. Poliüretan endüstrisinde kendinden alev geciktirici özelliğe sahip hammaddelerin arayışları bulunmaktadır.

Bazı çalışmalarda kendinden alev geciktirici özelliğe sahip olan polioller direkt olarak poliüretan köpük formülasyonunda kullanılmaktadır. Bu durum poliol sentezi sırasında alev geciktirici bileşiğin poliol yapısına katılmasıyla meydana gelmektedir.

Yangının yayılmasını yavaşlatan veya durduran alev geciktiriciler, kullanıldıkları malzemenin yangın sırasında aldığı hasarı sınırlandırmaktadır. Özellikle halojen içermeyen alev geciktiriciler halojen içeren alev geciktiricilere göre daha az toksik madde açığa çıkarmaktadır. Yangın anındaki duman toksisitesini azaltmaktadır. Alev geciktiriciler, poliüretan köpüğün alev alması sırasında yangın sürecine müdahale edebilmek için kimyasal ve fiziksel bir mekanizmayla ortamdaki buhar fazda ya da yoğunlaştırılmış fazda hareket etmektedirler. Poliüretan köpüğün buhar fazda ve yoğunlaştırılmış fazda yanma döngüsü Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5 Poliüretan köpüğün buhar fazda ve yoğunlaştırılmış fazda yanma döngüsü

Oksijen ve alev kaynağı varlığında tutuşan poliüretan köpüğün parçacıkları havaya karışmaktadır ve yüksek ısı enerjisine maruz kaldığından yapısında bozunma meydana gelmektedir. Bu sırada havadaki parçacıklar yanıcı uçucu bileşenlerle birlikte gelişip oksijenle karışmaktadırlar. Ortam sıcaklığı, parlama noktası sıcaklığına yakınsa ya da bu sıcaklığın üzerindeyse havadaki parçacıklar tutuşmaktadır. Bir miktar ısı poliüretan köpüğe geri beslenmekte ve köpük tamamen

yanana kadar bu döngü devam etmektedir. Yanma sonrası oluşan kömür katmanı çoğunlukla karbon ve kül olsa da poliüretan köpüğün kimyasal yapısına bağlı olarak değişmektedir. [88].

Alev geciktiricilerin poliüretan köpük üzerindeki çalışma mekanizmalarına bakıldığında; yangının beş aşamada ilerlediği ve alev geciktiricilerin bu aşamalarda farklı görev yaptıkları görülmektedir. Yangının yayılma aşamaları;

- Dış kaynak ile ortam sıcaklığının artmasıyla ısınmanın gerçekleştiği ısıtma aşaması,
- Yanan malzemeden yanıcı gazların çıktığı bozunma aşaması,
- Yükselen sıcaklıkla malzemenin ateşlendiği ateşleme aşaması,
- Malzemeden ısı ve dumanın açığa çıktığı yanma aşaması,
- Açığa çıkan gazların itilerek ısı çıkışıyla alevli yanmanın olduğu ve yayıldığı yanma aşaması

olarak sıralanmaktadır.

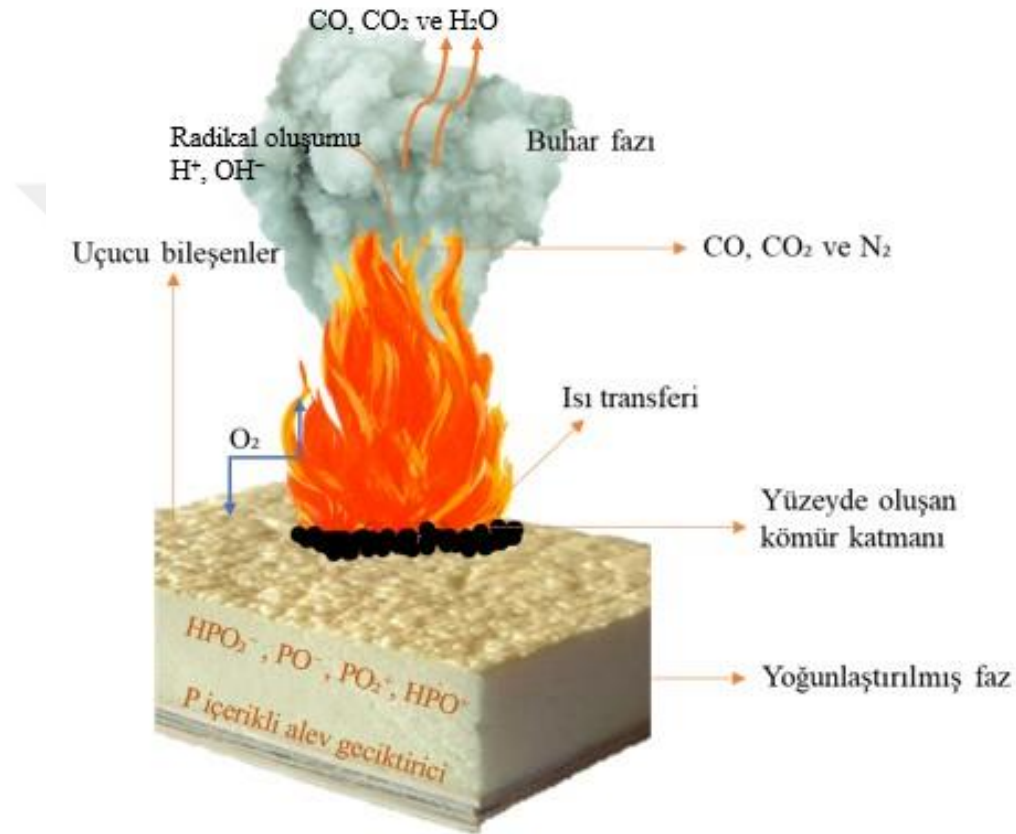
Alev geciktiricilerin çalışma mekanizmalarından ilki, buhar fazda serbest radikal bırakmamaktır. Poliüretan köpüğün yanması sırasında buhar fazda serbest radikaller oluşmaktadır ve yanma işlemi desteklenmektedir. Alev geciktirici katkı maddeleri, tek başına ya da kimyasal yapısındaki diğer bileşiklerle birlikte alt tabakada reaksiyonlarla serbest bırakılan radikallerin oluşmasını engelleyerek alevin gecikmesini sağlamaktadır [89]. Klor ve brom içerikli alev geciktiriciler bu mekanizma ile çalışmaktadır.

Bir diğer mekanizma, ısıyla büyüme ya da ısıyla şişme hareketi olarak adlandırılmaktadır. Alev geciktiriciler, yanma aşamasında poliüretan köpük yüzeyinde kömür tabakası (kor/char) oluşturmaktadır. Burada; ısıtma ile alev geciktirici içeren poliüretan köpük oksiasit meydana getirmektedir. Kor, polialkol tipi bir bileşik oluşturarak kabarmaktadır. Yüzeğe yayılan kor, alevin yayılmasını engellemektedir [89].

Alev geciktiricilerin diğer çalışma mekanizması endotermik etkidir. Burada; ısı ile bozulan poliüretan köpük içerisindeki alev geciktirici, endotermik etkiyle alevin yayılmamasını sağlamaktadır. Bozunma reaksiyonu kuvvetli bir endotermik reaksiyon olduğundan ısı yanan yüzeyden uzaklaştığında, yanan alt tabaka

soğumakta ve alevin daha fazla yayılması ile duman oluşturması engellenmektedir. Endotermik etkiyle yanma sırasında oluşan gazlar oksijen konsantrasyonunu azaltacağından alevin yayılması da azalmaktadır [89].

Fosfor içerikli alev geciktirici ise alev ile etkileştiğinde fosforik asidi oluşturmaktadır ve su molekülü açığa çıkararak pirofosfat yapıları meydana gelmektedir. Su molekülü buhar fazında oksijen konsantrasyonunu seyrettiğinden yanma azalmaktadır (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 Fosfor içerikli alev geciktiricili poliüretan köpüğün yanma döngüsü

Alev geciktiricilerin poliüretan köpük üzerindeki çalışmalarına bakıldığında; König ve arkadaşları, hazırladıkları poliüretan köpüklerine farklı oranlarda alev geciktirici özelliğe sahip melamin ekleyerek esnek poliüretan köpükler elde etmişlerdir ve standart köpük ile karşılaştırma yaparak melaminin, esnek köpükler üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada, poliüretan köpüklerindeki melamin miktarı arttıkça köpüğün viskozitesinin ve hazırladıkları esnek köpüklerin mekanik mukavemetinin arttığı sonuçlarına varmışlardır. Poliüretan esnek köpük yapısına sertlik kazandırdığını ve oluşan hücre sayısını azalttığını belirtmişlerdir. Ancak çalışmalarında alev geciktirici özelliğe sahip melamin ile oluşturulan esnek

poliüretan köpüklerin termal analizlerinin ve alev testlerinin bulunmadığı görülmektedir [90].

Thirumal ve arkadaşları, melamin siyanürat ve melamin polifosfat kullanarak su esaslı sert poliüretan köpükler hazırlamışlardır. Elde ettikleri sert poliüretan köpüklerin mekanik, termal, morfolojik, alev geciktiricilik ve duman yoğunluğu özelliklerini incelemişlerdir. Standart köpük ile kıyasladıklarında, poliöl karışımı içerisine katkı maddesi olarak ekledikleri melamin siyanürat ve melamin polifosfatın sert köpüğün termal iletkenliğini azalttığını belirtmişlerdir. Farklı oranlarda katarak hazırladıkları sert köpüklerin LOİ değerlerini; melamin siyanürat kullanıldığında 27, melamin polifosfat kullanıldığında 28 olarak ölçülmüşlerdir. Kömür kalıntısı ve duman yoğunlukları da göz önüne aldıklarında, sert köpük içerisine melamin polifosfat eklediklerinde melamin siyanürata göre daha fazla alev geciktirici özellik elde etmişlerdir [91].

Zhang ve arkadaşları, hint yağı kaynaklı alev geciktirici poliöl sentezlemişlerdir. Hint yağı kaynaklı poliöl ve dietil fosfat kullanarak halka açılma reaksiyonu yoluyla yeni bir poliöl elde etmişlerdir. Sentezledikleri hint yağı kaynaklı alev geciktirici poliölü kullanarak sert poliüretan köpük elde etmişler ve standart sert poliüretan köpük ile alev geciktirici özelliklerini karşılaştırmışlardır. Sonuçlarda, hint yağı kaynaklı alev geciktirici poliöl ile hazırlanan köpüğün standart köpüğe göre daha fazla LOİ değerine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Yaptıkları analizlerde, sentezledikleri poliölün yalnızca %3 oranında fosfor içermesine rağmen alev geciktirici özellik elde ettiklerini ve köpüklerin hücre yapısının daha düzenli hale geldiğini kaydetmişlerdir [92].

5.1 Materyaller

5.1.1 Kullanılan Cihazlar ve Cam Malzemeler

Deney düzeneğinde yer alan cam malzemeler aşağıda verilmiştir:

- Silindirik damlatma hunisi
- Spiralli soğutucu
- Soğutuculu adaptörlü distilasyon bağlantısı
- Manyetik balık – Balon joje - Erlen
- Cam kristalizasyon kutusu

Deneysel çalışmada kullanılan cihazlar aşağıda sıralanmıştır:

- Isıtıcılı manyetik karıştırıcı: Weightlab WN-H320
- Vakum pompası: Rocker 300
- Terazi: precisa XB 3200D
- Etüv: Binder

Deneysel çalışma sonrası ürünlerin karakterizasyonu için kullanılan test ve analiz cihazları aşağıda sıralanmıştır:

- Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi- Nicolet™ iS50
- Jel geçirgenlik kromatografisi- Waters HPLC 1515/ Refractometer 2414
- Hidroksil sayısı analizi- Metrohm
- Nem analizi- Metrohm
- Termogravimetrik analiz- Exstar TG/DTA7200
- Basma dayanımı testi- INSTRON 3366
- Limit oksijen indeksi analizi- Marestek
- UL-94 Yanmazlık testi- Marestek
- Küçük alev testi- Aykut Makine Yanma Deney Cihazı

5.1.2 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal malzemeler, özellikleri ve tedarik edilen firmaları Tablo 5.1’de gösterilmiştir.

Tablo 5.1 Kullanılan kimyasallar, özellikleri ve tedarik edilen firmaları

Malzeme	Özellik	Tedarik Edilen Firma	
Paraformaldehit	Molekül Yapısı Molekül Ağırlığı	(CH ₂ O) _n 90,08 g/mol	Ataman Kimya
Dietanolamin	Kaynama Noktası Molekül Yapısı Molekül Ağırlığı	269°C C ₄ H ₁₁ NO ₂ 105,14 g/mol	İlmor Kimya
Kardanol	Kaynama Noktası Molekül Yapısı Molekül Ağırlığı Yoğunluk	225°C C ₂₁ H ₃₀ O 298,5 g/mol 0,930 g/mL	Cardolite®
Dimetilformamid (DMF)	Kaynama Noktası Molekül Yapısı Molekül Ağırlığı Yoğunluk	153°C (CH ₃) ₂ NCH 73,09 g/mol 0,944 g/cm ³	Toros Ecza Kimyevi Maddeler
DOPO	Kaynama Noktası Molekül Yapısı Molekül Ağırlığı	200°C (@ 1mmHg) C ₁₂ H ₉ O ₂ P 216,16 g/mol	İnterlab Laboratuvar Ürünleri
Maleik Anhidrit (MAH)	Kaynama Noktası Molekül Yapısı Molekül Ağırlığı	202°C C ₄ H ₂ O ₃ 98,06 g/mol	Sigma Aldrich (%99)
Toluen	Kaynama Noktası Molekül Yapısı Molekül Ağırlığı	110,6°C C ₆ H ₅ CH ₃ 92,14 g/mol	Merck EMPLURA®
Tetrahidrofuran (THF)	Kaynama Noktası Molekül Yapısı Molekül Ağırlığı	66°C C ₄ H ₈ O 72,11 g/mol	Merck EMPLURA®
Dietilenglikol (DEG)	Kaynama Noktası Molekül Yapısı Molekül Ağırlığı	245°C C ₄ H ₁₀ O ₃ 106,12 g/mol	Arkem Kimya
Katalizör Karışımı*	Kaynama Noktası Viskozite Sıvı Yoğunluk	103°C 5°C (@ 25°C) 0,9 g/cm ³	Flokser Kimya
Şişirici Ajan*	Kaynama Noktası Molekül Ağırlığı Sıvı Yoğunluk	30°C 149 g/mol 1,27 g/cm ³ (@20°C)	Flokser Kimya
Yardımcı Kimyasal Karışımı*	Kaynama Noktası Viskozite Sıvı Yoğunluk	120°C 10°C (@ 25°C) 1,2 g/cm ³	Flokser Kimya
İzosiyanat (PMDI)	Yoğunluk Molekül Yapısı	1,22 g/cm ³ (@25°C) C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	Flokser Kimya

Tablo 5.1 Kullanılan kimyasallar, özellikleri ve tedarik edilen firmaları (devamı)

Malzeme	Özellik		Tedarik Edilen Firma
Trietilamin (TEA)	Molekül Yapısı Molekül Ağırlığı	$N(CH_2CH_3)_3$ 101,19 g/mol	Acros Organics
Kloroform	Kaynama Noktası Molekül Yapısı Molekül Ağırlığı	61,2°C $CHCl_3$ 119,38 g/mol	J.T.Baker
Bakır (II) asetat	Kaynama Noktası Molekül Yapısı Molekül Ağırlığı Yoğunluk	240°C $Cu(AC)_2 \cdot 2H_2O$ 181,63 g/mol 1,88 g/cm ³	Acros Organics
1,3,5 Benzen trikarboksilik asit	Molekül Yapısı Molekül Ağırlığı	$C_9H_6O_6$ 210,14 g/mol	Acros Organics
Etanol	Kaynama Noktası Molekül Yapısı Molekül Ağırlığı	78,4°C (@ 1mmHg) C_2H_6O 46,068 g/mol	J.T.Baker
Cab-O-Sil® TS-720	Yoğunluk Kaynama Noktası Form	2,3 g/cm ³ 2230°C Toz	Cabot Carbon Ltd.
Montmorillonite	Molekül Ağırlığı Molekül Yapısı	360,31 g/mol $Al_2H_2O_{12}Si_4$	Sigma Aldrich

*Flokser Kimya Ar-Ge Merkezi bünyesinde hazırlanan sert köpük ürün formülasyonuna ait hammaddelerdir.

5.2 Deneysel Yöntem

5.2.1 Biyopoliol-M Sentezi

Bu çalışmada biyokaynaklı Mannich polioliünün sentezlenmesi için mannich reaksiyonu yöntemi kullanılır ve iki aşamayla gerçekleşen bu reaksiyon için öncelikle dietanolamin ve paraformaldehit kullanılarak Mannich öncüsü (n-(2-hidroksietil)-1,3-oksazolidin) sentezlenir. Daha sonra fenol türevi olan kardanol reaksiyon balonuna ilave edilir. Tez çalışmasında reaksiyonun gerçekleşmesi için ilavesi planlanan kardanol ve Mannich öncüsü mol oranları sırasıyla 1:1, 1:2 ve 1:3 olacak şekildedir. Böylelikle farklı mol oranları sağlanarak farklı fonksiyonaliteye sahip üç çeşit biyopoliol elde edilir.

➤ 1:1 mol oranında sentez

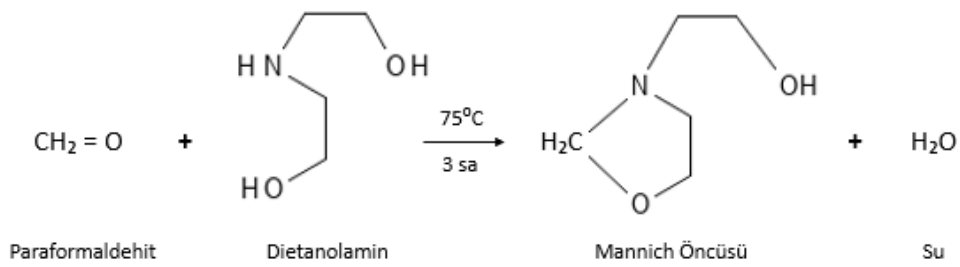
Balon joje içerisine 0,46 mol; 13,8 gr paraformaldehit ve 0,46 mol; 348,3 gr dietanolamin tartılıp, Şekil 5.1'de gösterilen yağ banyosu, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ve soğutucu ile hazırlanan deney düzeneğine yerleştirilerek reaksiyon başlatılır. Reaksiyon 75°C'de 3 saat süresince gerçekleştirilir. Mol miktarı

poliüretan köpük dökümü gerçekleştiğinde kullanılması gereken poliöl miktarı baz alınarak belirlenir.



Şekil 5.1 Biyopoliol-M sentezi deney düzeneği

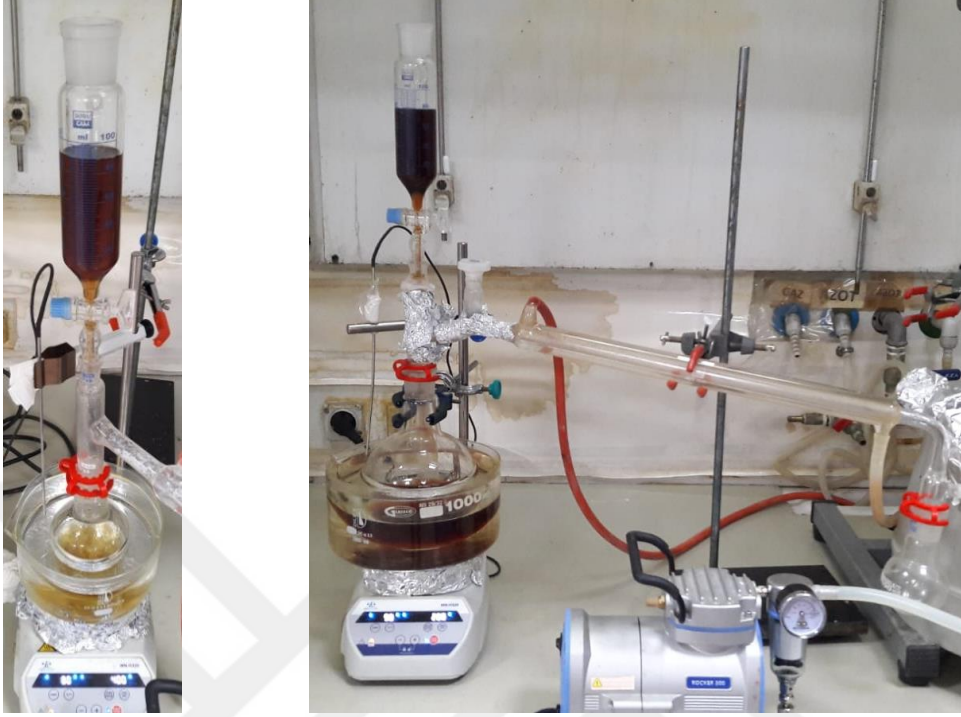
Bu esnada Şekil 5.2’de Mannich öncüsü reaksiyon mekanizmasında gösterildiği gibi reaksiyonda yan ürün olarak su oluştuğundan deney düzeneğine vakum pompası yerleştirilir. Vakum pompası ile 300 mmHg basınçta reaksiyon sırasında oluşan suyun toplanması sağlanır. Reaksiyon sonucunda açık sarı renkli Mannich öncüsü elde edilir.



Şekil 5.2 Mannich öncüsü reaksiyon mekanizması

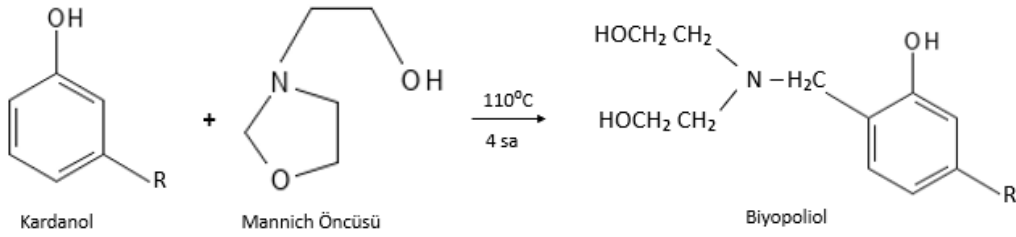
Mannich öncüsü sentezlendikten sonra 1:1 mol oranı istendiğinden 0,46 mol:138 gr kardanol tartılıp damlatma hunisine eklenir. Damlatma hunisi balona yerleştirilip kardanol damla damla karışıma ilave edilir. Bu sırada reaksiyon kademeli olarak 110°C’ye getirilir. Karışım, kardanol tamamen eklendiğinde 4 saat süresince 110°C’de karıştırılır ve biyopoliol-M sentezi gerçekleştirilir. Reaksiyon sonucunda

koyu kırmızı renkte biyopoliolü-M elde edilir. Reaksiyona kardanol ilavesi Şekil 5.3'te verilmektedir.



Şekil 5.3 Reaksiyona kardanol ilavesi

1:1 mol oranında sentezlenen biyopoliol-M reaksiyon mekanizması Şekil 5.4'te bulunmaktadır.

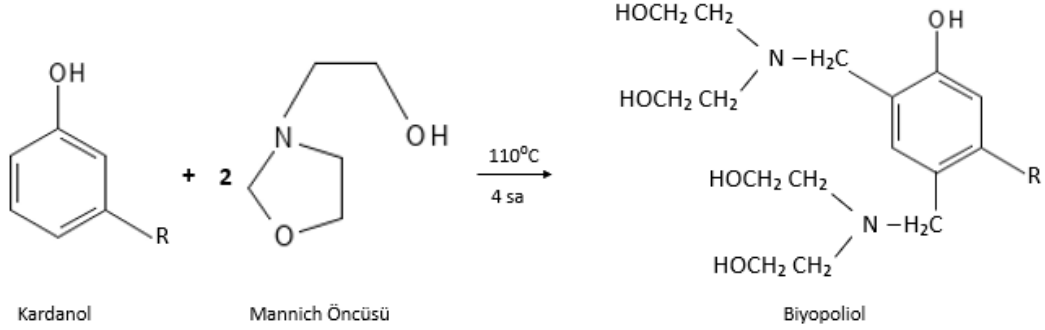


Şekil 5.4 1:1 mol oranında sentezlenen biyopoliol-M reaksiyon mekanizması

➤ 1:2 ve 1:3 mol oranlarında sentez

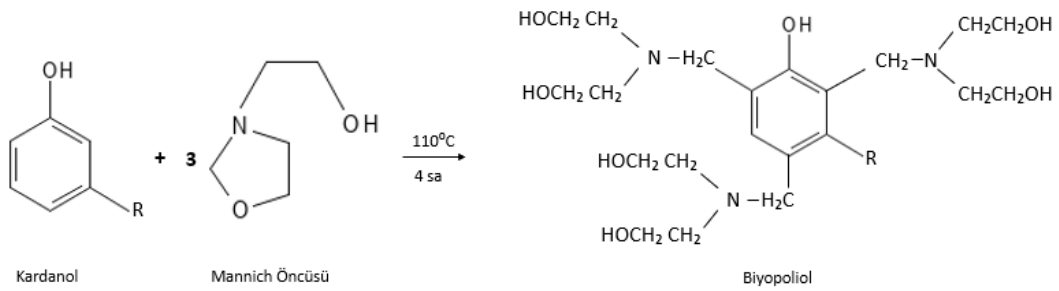
Farklı fonksiyonalliteye sahip her poliöl poliüretan köpük oluşumunda ve köpük yapısında farklı özellikler sergiler. Bu çalışmada farklı mol oranlarında uygulama yapılarak farklı fonksiyonallitelere sahip biyopoliollerin sentezlenmesi sağlanmıştır. 1:2 mol oranının sağlanması için 1,2 mol: 36 gr paraformaldehit ve 1,2 mol: 124 gr dietanolamin balon jøjeye tartılır ve Şekil 5.1'deki gibi deney düzeneğine yerleştirilir. Şekil 5.3'teki aynı deney düzeneği ve reaksiyon koşulları kullanılarak

reaksiyon gerçekleştirilir. Ancak bu kez damlatma hunisine 0,6 mol:180 gr kardanol eklenir. Reaksiyon sonucunda 1:2 mol oranında sentezlenen biyopoliol-M reaksiyon mekanizması Şekil 5.5'te verilmektedir.

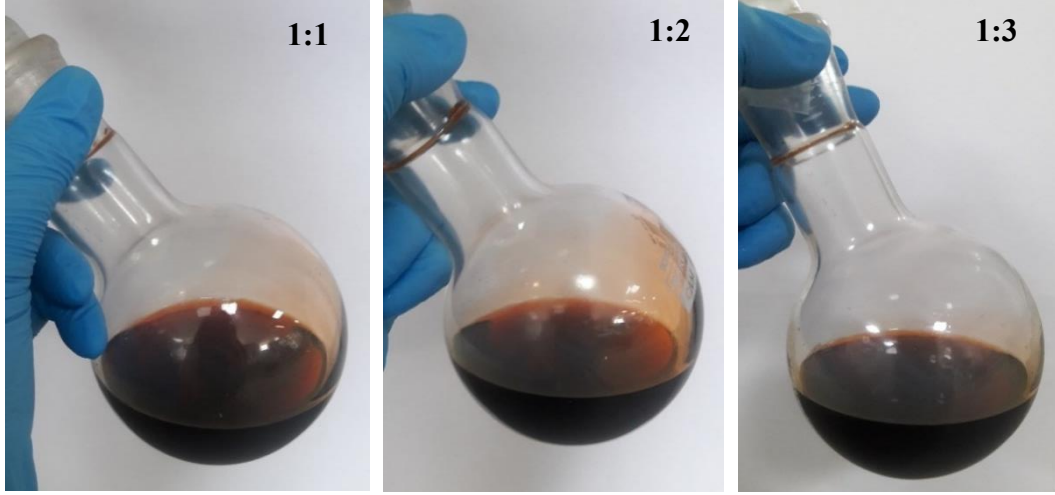


Şekil 5.5 1:2 mol oranında sentezlenen biyopoliol-M reaksiyon mekanizması

Biyopoliol-M'nin 1:3 mol oranında sentezlenebilmesi için 1,5 mol: 45 gr paraformaldehit ve 1,5 mol: 157,5 gr dietanolamin balon jöle içerisine tartılır ve aynı deney düzeneği ve reaksiyon koşulları kullanılarak reaksiyon gerçekleştirilir. Damlatma hunisine ilave edilen kardanol miktarı ise 0,5 mol: 150 gr'dır. Reaksiyon sonucunda 1:3 mol oranında sentezlenen biyopoliol-M reaksiyon mekanizması Şekil 5.6'da verilmektedir. Farklı mol oranlarında sentezlenen biyopolioller ise Şekil 5.7'de görülmektedir.



Şekil 5.6 1:3 mol oranında sentezlenen biyopoliol-M reaksiyon mekanizması



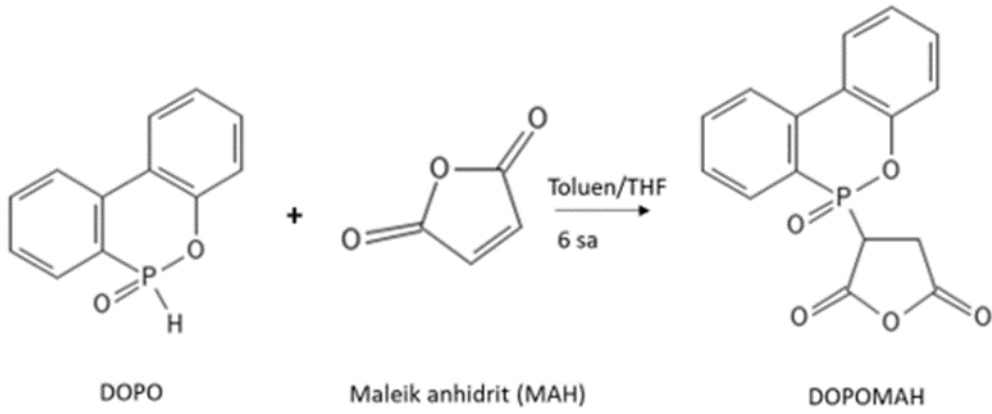
Şekil 5.7 Farklı mol oranlarında sentezlenen biyopoliol-M görüntüleri

5.2.2 DOPOMAH Sentezi

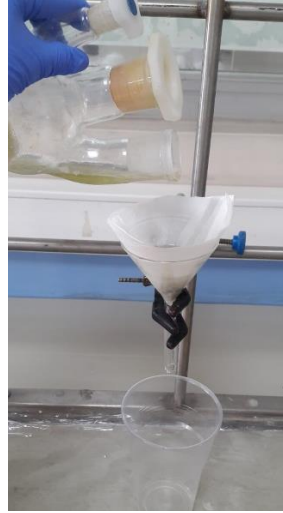
DOPOMAH molekülünün sentezlenmesi için 9,10-dihidro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) ve maleik anhidrit (MAH) malzemeleri kullanılır. 1 mol: 216,16 gr DOPO balon joje içerisine tartıldıktan sonra üzerine 400 ml toluen ve 400 ml tetrahidrofur (THF) ilave edilir. Balon joje; ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, yağ banyosu, geri soğutucu, azot gazı kullanılarak hazırlanan ve Şekil 5.8’de gösterilen deney düzeneğine yerleştirilir. Reaksiyon azot gazı altında, karışım kaynamaya başlayıncaya kadar devam ettirilir. DOPO tamamen çözüldüğünde balon joje içerisine 1 mol: 98,06 gr maleik anhidrit (MAH) eklenir. Karışım, azot gazı altında 6 saat boyunca karıştırılır. Şekil 5.9’da reaksiyon mekanizması görülmektedir. Sentezlenen DOPOMAH, oda sıcaklığına soğuduktan sonra Şekil 5.10’da verildiği gibi birkaç kez THF ile yıkanır ve 120°C sıcaklığındaki etüvde kurutulur.



Şekil 5.8 DOPOMAH sentezi deney düzeneği



Şekil 5.9 DOPOMAH reaksiyon mekanizması



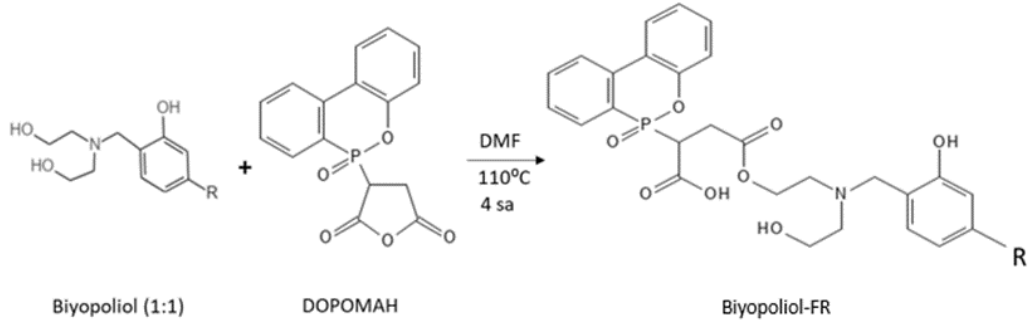
Şekil 5.10 DOPOMAH yıkama işlemi

5.2.3 Biyopoliol-FR Sentezi

1:1 mol oranında Mannich öncüsü ve kardanol ile hazırlanan biyopoliol-M'den 0,1 mol: 41,9 gr balon joje içerisine tartılır. Üzerine 0,1 mol: 31,42 gr DOPOMAH ilave edilir. Çözücü olarak 30 ml dimetilformamid (DMF) eklenir. Balon joje; Şekil 5.11'de da görülen yağ banyosu, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ve soğutucu ile hazırlanan deney düzeneğine yerleştirilip reaksiyon başlatılır. Reaksiyonun 110°C'de 4 saat süresince devam etmesi sağlanır. Reaksiyon mekanizması Şekil 5.12'de görülmektedir.



Şekil 5.11 Biyopoliol-FR sentezi deney düzeneği



Şekil 5.12 Biyopoliol-FR reaksiyon mekanizması

Sentezlenen ürün, çözücü olan DMF'den arındırılması için su ile çöktürülür. Bu işlem üç kez tekrar edilir ve içerisindeki suyun ayrılması için nihai ürün 70°C sıcaklığındaki etüvde 1 gece bekletilir. Sentezlenen koyu sarı/turuncu renkteki yüksek viskoziteli biyopoliol-FR ürünün görüntüsü Şekil 5.13'te gösterilmektedir.



Şekil 5.13 Sentezlenen biyopoliol-FR ürünü

5.2.4 CuMOF Sentezi

Cam kapaklı bir erlene 1 gr 1,3,5 benzen trikarboksilik asit tartılır ve çözücü olarak 8 ml DMF, 8 ml etanol ve 8 ml saf su eklenerek birinci çözelti hazırlanır. İkinci çözelti için ayrı bir erlene 1.612 gram $\text{Cu}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tartılarak üzerine 8 ml DMF, 8 ml etanol ve 8 ml saf su eklenir. Birinci çözelti oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıya yerleştirilir ve karıştırma yapılırken üzerine ikinci çözelti eklenerek CuMOF reaksiyonu oda sıcaklığında başlatılır. Birkaç dakika sonra karışıma 1 ml trietilamin (TEA) ilave edilir. CuMOF sentezi oda sıcaklığında 24 saat manyetik karıştırma ile sürdürülür. Sentezlenen CuMOF, 2 kez DMF ve 2 kez kloroform ile

santrifüjlenerek yıkanır. Hazırlanan CuMOF, üzerine bir miktar kloroform eklenerek bekletilir.

5.2.5 Poliüretan Köpüklerin Hazırlanması

El dökümü yöntemiyle elde edilecek poliüretan köpükler için Flokser Kimya AR-GE merkezi bünyesinde hazırlanan Creapol RS 2323-40 ürün formülasyonu kullanılmıştır. Sentezlenen biyopoliol-M biyopoliolleri farklı oranlarda (%0, %25, %50, %75 ve %100) formülasyon içeriğine poliol olarak eklenerek karışımlar hazırlanmıştır (Şekil 5.14). Karışımlar, formülasyonda miktarı belirtilen izosiyanat (PMDI) ile 5°C’de mekanik karıştırıcı kullanılarak 3000 rpm hızda karıştırılmıştır. Tez çalışması için hazırlanmış, 10x10x25 cm ölçülerindeki dikdörtgen ahşap kalıp içerisine döküm yapılmış ve poliüretan köpükler elde edilmiştir. Hazırlanan kalıp Şekil 5.15’te verilmiştir.



Şekil 5.14 1:1 mol oranında sentezlenen biyopoliol-M’nin farklı oranda kullanılmasıyla hazırlanan karışımlar



Şekil 5.15 Dikdörtgen ahşap kalıp

Farklı mol oranlarında sentezlenen biyopoliollerin adlandırılması Tablo 5.2’de; poliüretan köpüklerin hazırlanmasında kullanılan ürün formülasyonları Tablo 5.3’te bulunmaktadır.

Tablo 5.2 Farklı mol oranı ve içerikte sentezlenen biyopoliollerin adlandırılması

Poliol Türü	Mol Oranı	Biyopoliol Adı
Biyopoliol-M	1:1	MP 1:1
	1:2	MP 1:2
	1:3	MP 1:3
Biyopoliol-FR	1:1	MP-DM

Hazırlanan MP-DM biyopoliolü ise MP 1:1, MP 1:2 ve MP 1:3 biyopoliollerin kullanıldığı aynı formülasyonda uygulanmıştır. Yeni uygulamada MP 1:1 biyopoliolünü %0 ve %100 oranında kullanılarak iki ayrı formülasyon hazırlanmıştır. 100 gr karışımın %85’i hazırlanan formülasyon ve %15’i MP-DM ürünü olarak şekilde yeni karışımlar elde edilmiştir. Karışımın izosiyanat ile reaksiyonu sonucu oluşan poliüretan köpük Şekil 5.15’teki kalıpta oluşmuştur. MP-DM (biyopoliol-FR) özelinde hazırlanan formülasyon ise Tablo 5.4’te verilmiştir.

Sentezlenen MP 1:1 ve MP 1:2 biyopoliol-M’ler kullanılarak ve poliüretan köpük formülasyonu içerisine CuMOF, nanosilika ve montmorillonite nanopartikülleri karıştırılarak poliüretan köpükler elde edilmiştir. Nanopartikül miktarı, poliüretan köpük formülasyonunda kullanılan izosiyanat ve poliol miktarının %1’i olacak şekilde belirlenmiştir. MP 1:1 ve MP 1:2 biyopoliol-M’leri formülasyona %50 oranında katılacak şekilde karışımlar hazırlanmış ve nanopartiküller ilave edilmiştir. Farklı nanopartiküllerin ilavesiyle oluşturulan poliüretan köpük formülasyonları Tablo 5.5’te görülmektedir.

Bu durumda %50 oranında biyopoliol-M içeren MP 1:1 karışımı 98,255 gr üzerinden oranlanıp hazırlanarak tartılmış ve üzerine 1,745 gr sentezlenen CuMOF ilave edilerek 2 saat karıştırma işlemi sonucunda 100 gr karışım elde edilerek MP-C1 köpüğü oluşturulmuştur. Aynı işlem nanosilika içerikli MP-S1 ve montmorillonit kil içerikli MP-M1 köpükleri için yapılmıştır. MP-M2, MP-S2 ve MP-C2 köpükleri ise 98,255 gr üzerinden oranlanan ve %50 oranında biyopoliol-M içeren MP 1:2 karışımı üzerine 1,745 gr montmorillonit kil, nanosilika ve CuMOF ilave edilerek hazırlanmıştır.

Tablo 5.3 Poliüretan köpüklerin hazırlanmasında kullanılan ürün formülasyonları

	Standart	MP 1:1				MP 1:2				MP 1:3			
		25%	50%	75%	100%	25%	50%	75%	100%	25%	50%	75%	100%
Polieter Poliöl	64,5	48,375	32,25	16,125	-	48,375	32,25	16,125	-	48,375	32,25	16,125	-
Biyopoliol-M	-	16,125	32,25	48,375	64,5	16,125	32,25	48,375	64,5	16,125	32,25	48,375	64,5
Su	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3
Silikon	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3
Çapraz Bağlayıcı	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3
Yanmazlık Katkısı	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Katalizör	1-7	1-7	1-7	1-7	1-7	1-7	1-7	1-7	1-7	1-7	1-7	1-7	1-7
Şişirici Ajan	1-5	1-5	1-5	1-5	1-5	1-5	1-5	1-5	1-5	1-5	1-5	1-5	1-5
Toplam (g)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
PMDI (g)	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110

Tablo 5.4 MP-DM (biyopoliol-FR) ile hazırlanan formülasyon

	MP-DM	
	0-15	100-15
Standart	85	–
MP 1:1 %100	–	85
MP-DM	15	15
Total (g)	100	100
PMDI (g)	110	110

Tablo 5.5 Sentezlenen biyopoliol-M ve farklı nanopartiküller kullanılarak hazırlanan poliüretan köpük formülasyonları

	MP 1:1				MP 1:2			
	MP 1:1 %50	MP-C1	MP-S1	MP-M1	MP 1:2 %50	MP-C2	MP-S2	MP-M2
Polieter Poliöl	32,25	31,69	31,69	31,69	32,25	31,69	31,69	31,69
Biyopoliol-M	32,25	31,69	31,69	31,69	32,25	31,69	31,69	31,69
Su	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3
Silikon	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3
Çapraz Bağlayıcı	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3
Yanmazlık Katkısı	20	19,65	19,65	19,65	20	19,65	19,65	19,65
Katalizör	1-7	1-7	1-7	1-7	1-7	1-7	1-7	1-7
Şişirici Ajan	1-5	1-5	1-5	1-5	1-5	1-5	1-5	1-5
CuMOF	-	1,745	-	-	-	1,745	-	-
Nanosilika	-	-	1,745	-	-	-	1,745	-
Montmorillonite	-	-	-	1,745	-	-	-	1,745
Toplam (g)	100	100	100	100	100	100	100	100
PMDI (g)	110	110	110	110	110	110	110	110

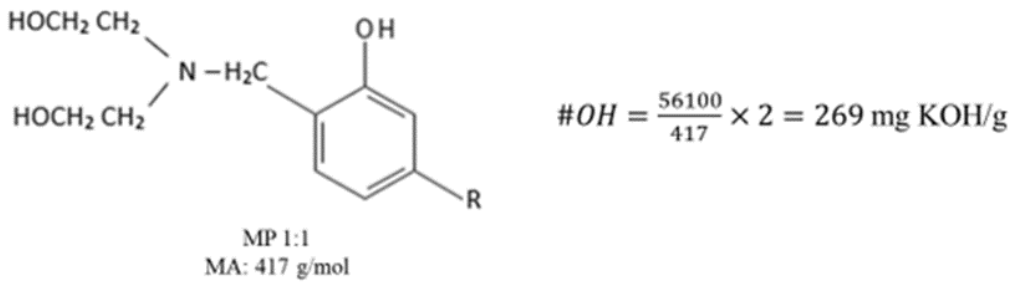
BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

Deneysel yöntemlerin uygulanması sırasında ve uygulamaları tamamlandıktan sonra sentezlenen ürünlerin ve oluşturulan poliüretan köpüklerin analizleri ile testleri yapılmıştır. Sentezlenen ürünlerin hidroksil sayısı ve % nem miktarı tayin edilmiştir. FTIR analizi ile moleküllerin yapısındaki kimyasal bağlar ve GPC analizi ile molekül ağırlığı dağılımı incelenmiştir. Sentezlenen ürünlerin farklı kimyasallar içerisindeki çözünürlükleri belirlenmiştir.

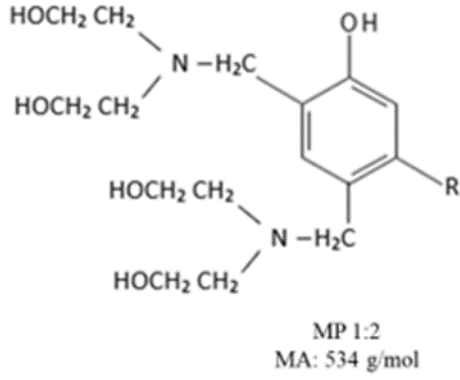
Poliüretan köpüklerin oluşturulması sırasında köpüklerin kremleşme zamanı, iplikleşme zamanı ve dokunma zamanı ölçülmüştür. Serbest yoğunluk değerleri belirlenmiştir. Köpüklerin boyutsal stabilite ve mekanik dayanım testleri gerçekleştirilmiştir. TGA ile köpüklerde sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen kütle kaybı incelenmiştir. TS EN ISO 11925-2 ve UL-94 standartları ile yanma testleri uygulanarak köpüklerin yanma dayanımları incelenmiştir. LOİ tayini ile köpüklerin alev kaynağı varlığında yanması için ortamda bulunması gereken oksijen miktarları belirlenmiştir.

6.1 Hidroksil Sayısı Tayini

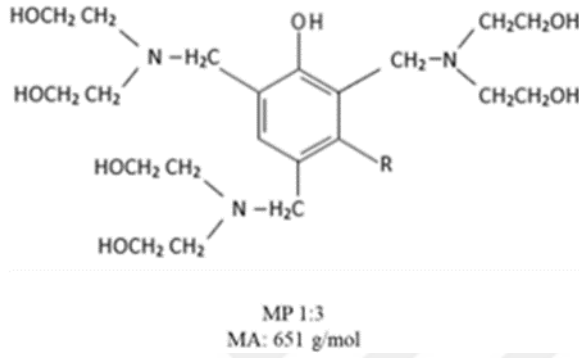
Metrohm cihazı kullanılarak ve ASTM D 4274-11 standardı uygulanarak yapılan analizde MP 1:1, MP 1:2 ve MP 1:3 biyopoliol-M'lerin hidroksil sayıları tayin edilmiştir. Bölüm 2'de açıklanan Eşitlik 2.1 ile biyopoliollerin hidroksil sayıları teorik olarak hesaplanmıştır (Şekil 6.1) ve cihaz ile tayin edilen değerleri ile karşılaştırılmıştır [56]. Sonuçlar Tablo 6.1'de verilmektedir.



Şekil 6.1 Biyopoliollerin teorik hidroksil sayılarının hesaplaması



$$\#OH = \frac{56100}{534} \times 4 = 420 \text{ mg KOH/g}$$



$$\#OH = \frac{56100}{651} \times 6 = 517 \text{ mg KOH/g}$$

Şekil 6.1 Biyopoliollerin teorik hidroksil sayılarının hesaplaması (devamı)

Tablo 6.1 MP 1:1, MP 1:2 ve MP 1:3 biyopoliol-M'lerin teorik ve cihaz ile tayin edilen deneysel OH sayıları

Biyopoliol	Teorik #OH (mg KOH/g)	Deneysel #OH (mg KOH/g)
MP 1:1	269	265
MP 1:2	420	438
MP 1:3	517	543

Sentezlenen biyopoliol-M'lerin teorik olarak hesaplanan ve cihaz ile tayin edilen deneysel OH sayıları incelendiğinde sonuçların birbiri ile tutarlı olduğu görülmektedir. Mannich öncüsü ve kardanol reaksiyonları sonucunda son üründe hidroksil uçları elde edilerek reaksiyonların başarı ile sonuçlandığı, sentezlenen ürünlerin teorik olarak beklendiği gibi farklı fonksiyonallitelere sahip olduğu görülmektedir.

6.2 % Nem Tayini

Metrohm cihazı kullanılarak ve ASTM D 4672-12 standardı uygulanarak yapılan analizde MP 1:1, MP 1:2 ve MP 1:3 biyopoliol-M içeriğindeki % nem miktarı tayin edilmiştir. Tablo 6.2’de biyopoliol-M’lerin % nem miktarları verilmiştir.

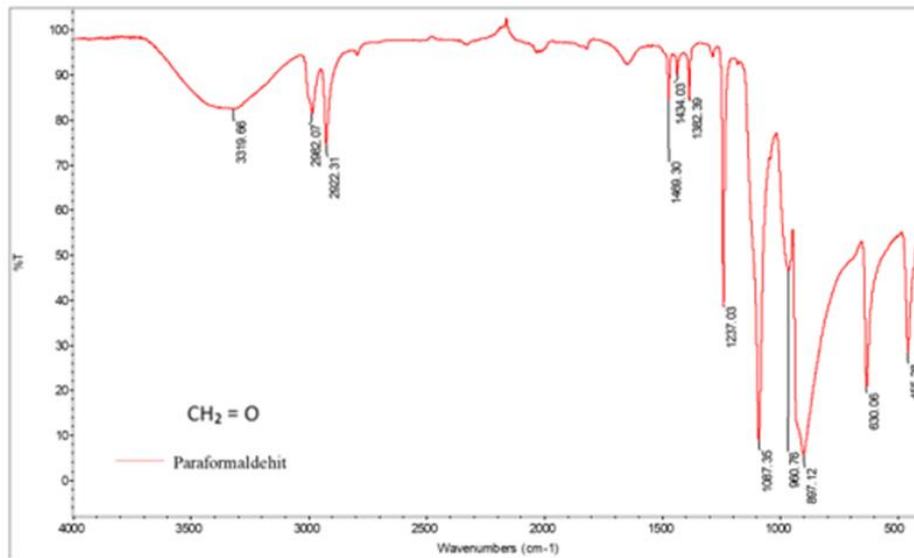
Tablo 6.2 Biyopoliol-M içeriğindeki % nem miktarları

Biyopoliol-M	% Nem
MP 1:1	0,19
MP 1:2	0,4
MP 1:3	0,9

Paraformaldehit ve dietanolamin kullanılarak gerçekleştirilen Mannich öncüsü sentezi sırasında su açığa çıktığından biyopoliol-M içerisindeki nem miktarı artmaktadır. Sentezlenen biyopoliol-M’lerin farklı fonksiyonallere sahip olması için kullanılan hammaddeler farklı oranlarda reaksiyonlara katılmıştır. Sonuçlarda da görüldüğü gibi bu hammaddelerin miktarı değiştikçe biyopoliol-M’lerin nem miktarı artmaktadır.

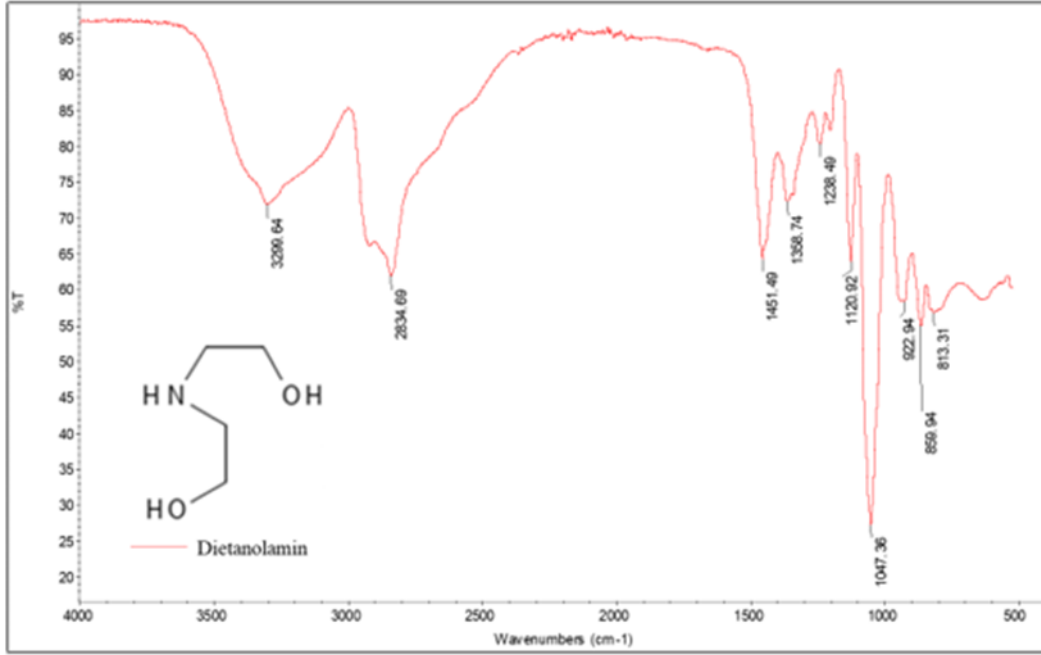
6.3 FT-IR Analizi Sonuçları

Sentezlenen biyopoliol-M’lerin ve kullanılan hammaddelerin FTIR spektrumları Nicolet™ iS50 cihazı kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 6.2 – 6.12).



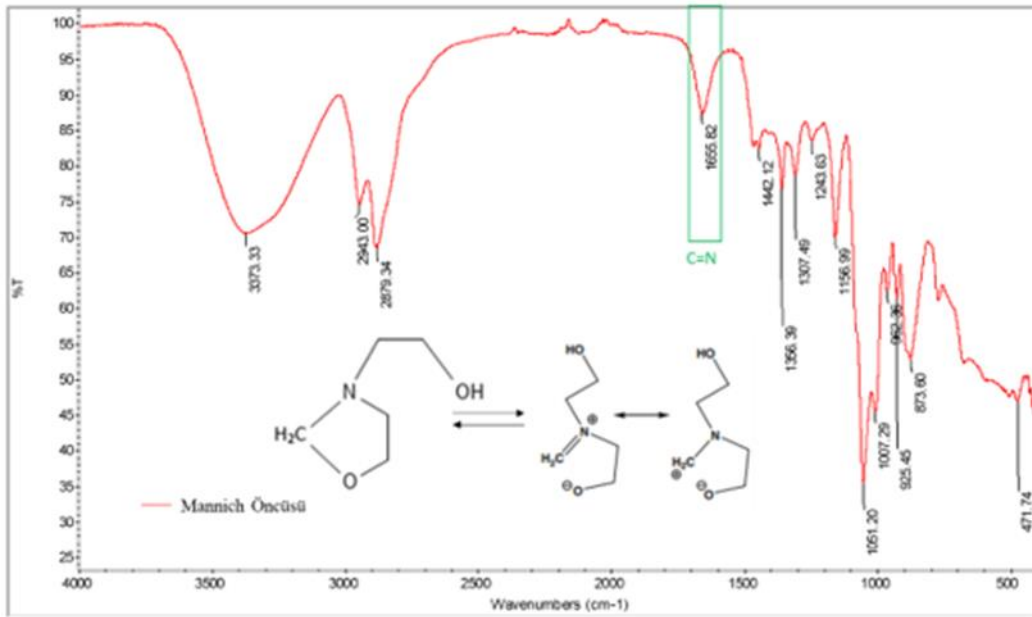
Şekil 6.2 Paraformaldehit FTIR spektrumu

Şekil 6.2'deki paraformaldehit FTIR spektrumu incelendiğinde, 2800 cm^{-1} dalga sayısında C-H bağlarına ait pikin bulunduğu görülmektedir [12].



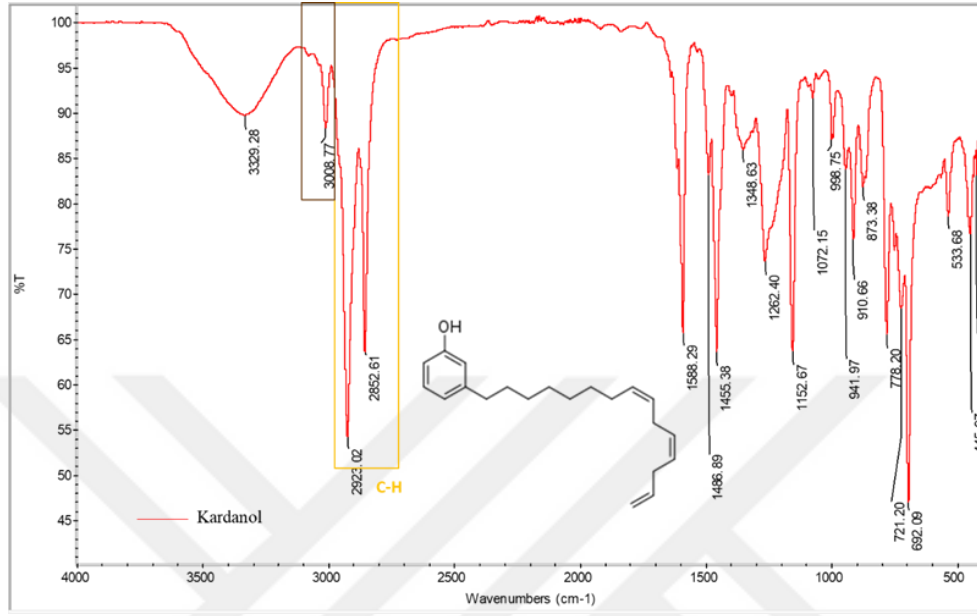
Şekil 6.3 Diethanolamin FTIR spektrumu

Diethanolamin FTIR spektrumunda ise Şekil 6.3'te verildiği üzere, 3299 cm^{-1} dalga sayısında O-H bağlarına; 1451 cm^{-1} dalga sayısında N-H bağlarına ait pikler görülmektedir [12].



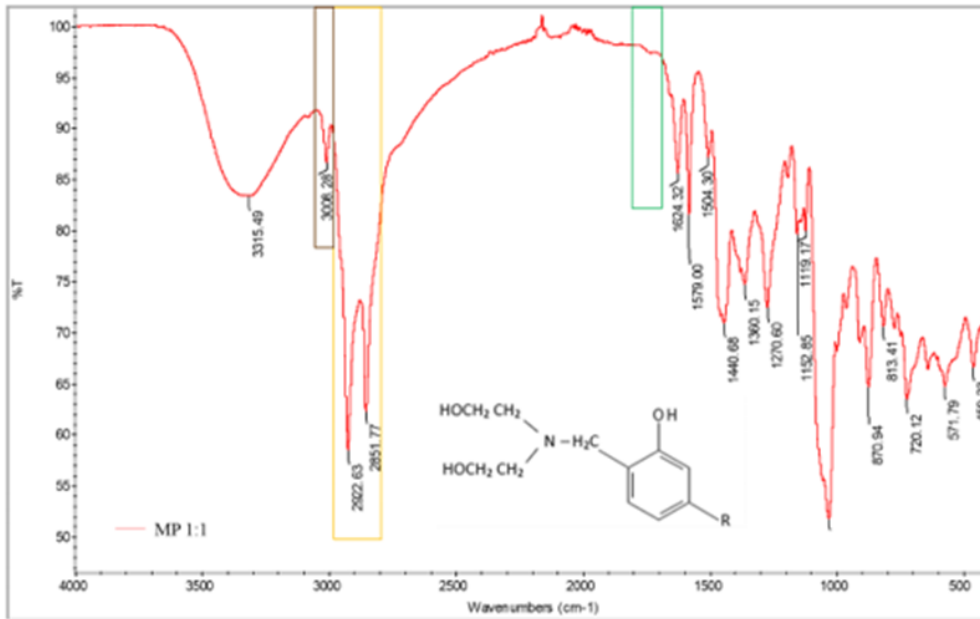
Şekil 6.4 Mannich öncüsü FTIR spektrumu

Mannich öncüsü, paraformaldehit ve dietanolamin reaksiyonu ile sentezlendiğinden Şekil 6.4'te verilen spektrumunda bu sentez ile paraformaldehit ve dietanolamin spektrumlarında olmayan C=N bağının oluştuğu görülmektedir. Bu bağın oluşumu Gandhi ve arkadaşlarının çalışmasında da bulunmaktadır [12].

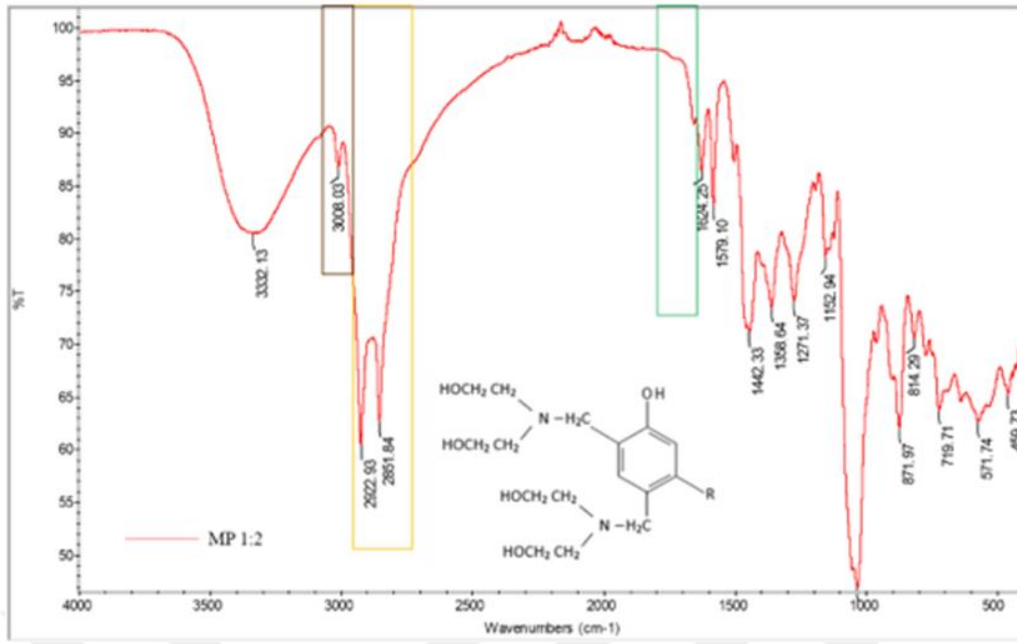


Şekil 6.5 Kardanol FTIR spektrumu

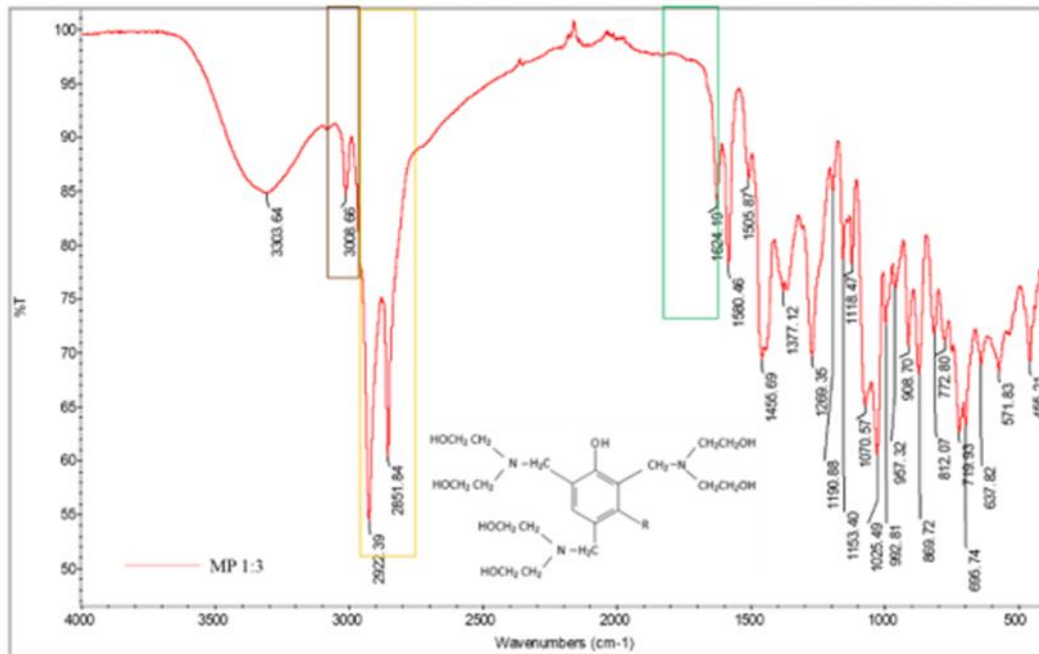
Kardanol, biyopoliol-M sentezinde kullanılan bir diğer hammaddedir. Şekil 6.5'teki FTIR spektrumunda görüldüğü üzere literatürde de var olan 2852 cm^{-1} , 2923 cm^{-1} ve 3008 cm^{-1} dalga boylarında karakteristik pikleri vardır [12].



Şekil 6.6 MP 1:1 biyopoliol-M FTIR spektrumu

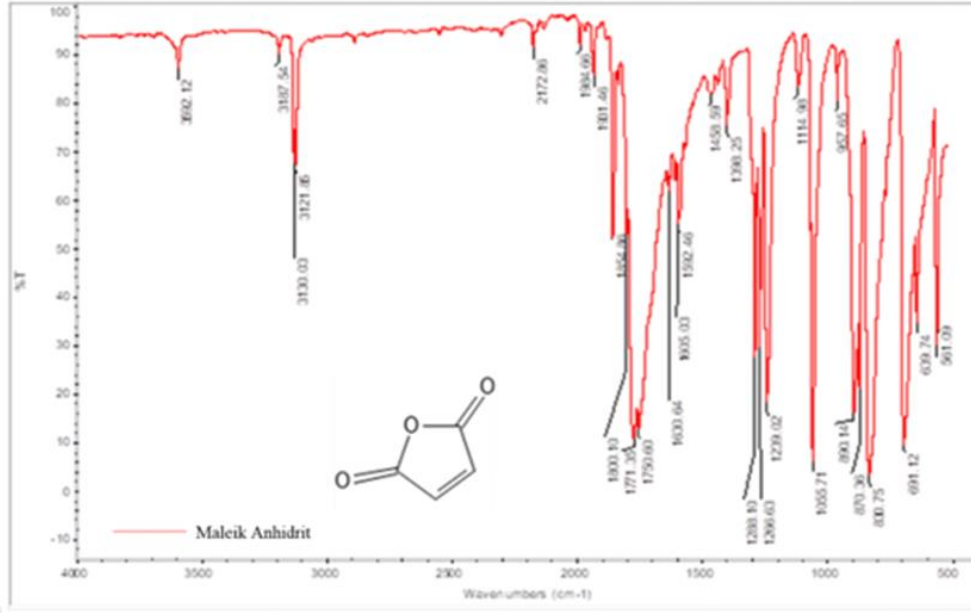


Şekil 6.7 MP 1:2 biopolyol-M FTIR spektrumu



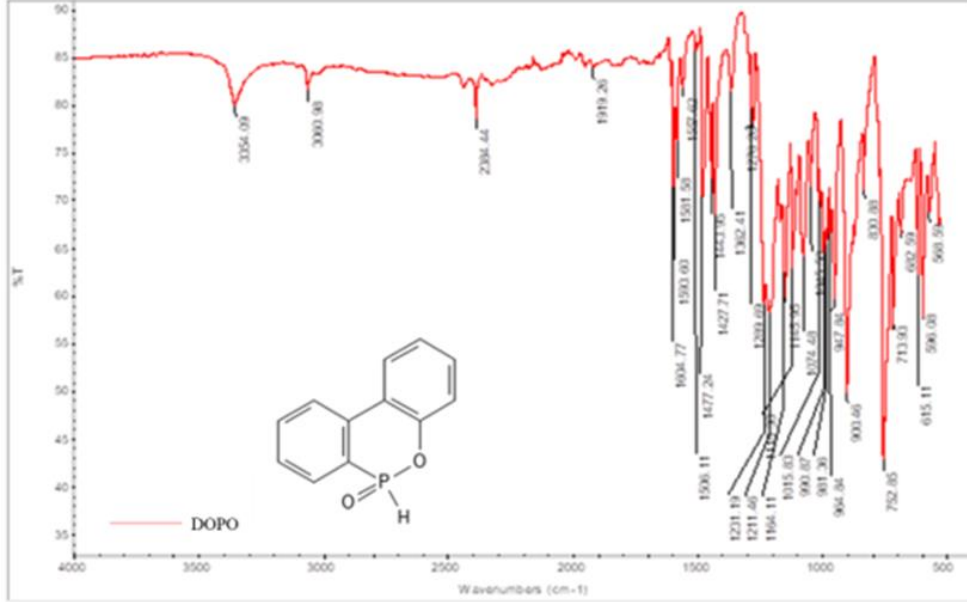
Şekil 6.8 MP 1:3 biopolyol-M FTIR spektrumu

Sentezlenen MP 1:1, MP 1:2 ve MP 1:3 biopolyol-M'lerin FTIR spektrumlarına bakıldığında Gandhi ve arkadaşlarının çalışmasında olduğu gibi; Mannich öncüsünde var olan 1655 cm^{-1} dalga sayısındaki C=N bağına ait pikin olmadığı görülmektedir. Bu durum, reaksiyonun gerçekleştiği ve C=N bağına ait pikin açıldığı anlamına gelmektedir. Ayrıca, biopolyol-M'ler üzerinde kardanole ait karakteristik pikler bulunmaktadır [12].



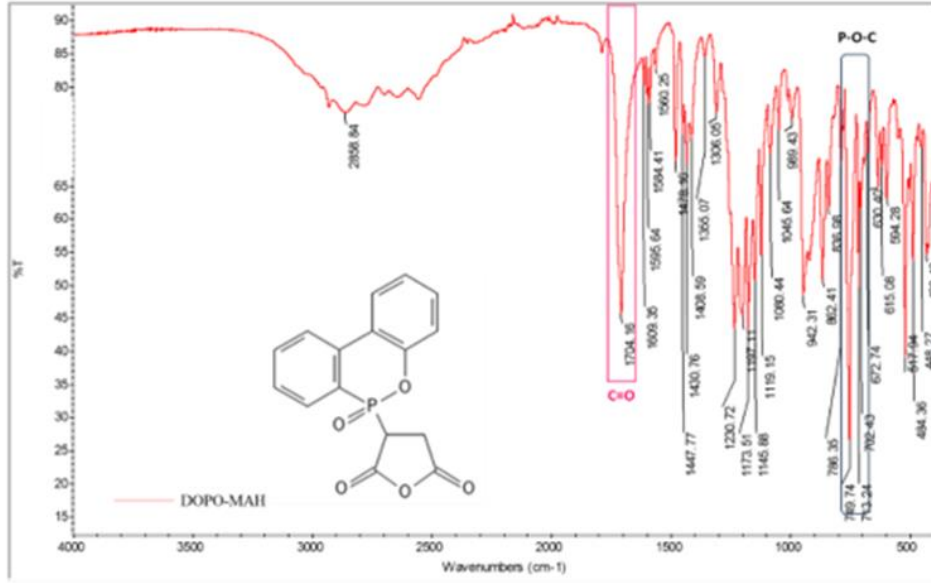
Şekil 6.9 Maleik Anhidrit FTIR spektrumu

Şekil 6.9'daki maleik anhidrit FTIR spektrumunda 1750 cm^{-1} ve 1771 cm^{-1} dalga sayısında C=O bağlarına ait pikler; 3120 cm^{-1} dalga sayısında C-H bağlarına ait pikler bulunmaktadır [23].



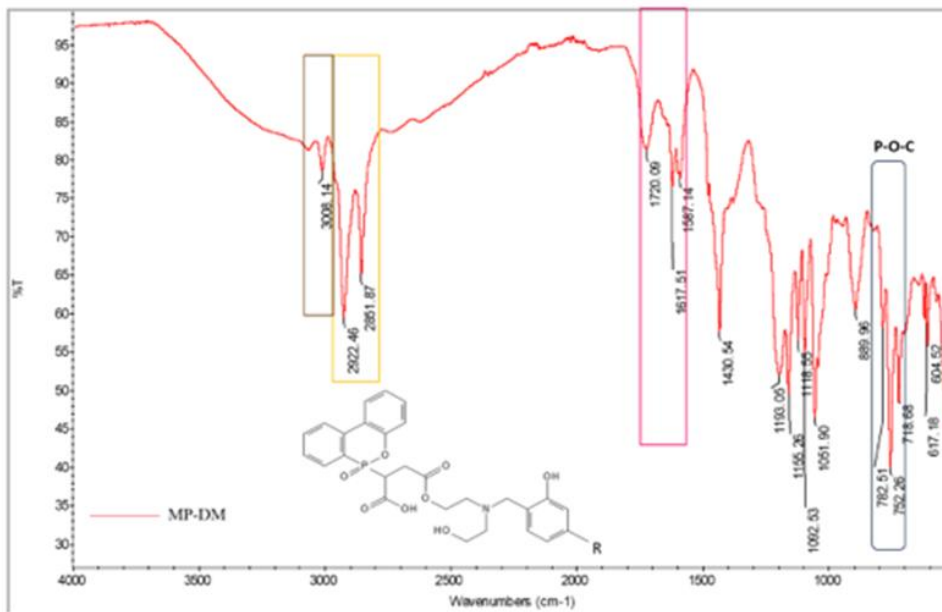
Şekil 6.10 DOPO FTIR spektrumu

DOPO hammaddesine ait FTIR spektrumunda ise 1230 cm^{-1} dalga sayısında P=O bağına; 753 cm^{-1} dalga sayısında P-O-C bağına ve 1477 cm^{-1} dalga sayısında P-C bağına ait pikler bulunmaktadır [23].



Şekil 6.11 DOPOMAH FTIR spektrumu

Şekil 6.11'deki sentezlenen DOPOMAH hammaddesine ait FTIR spektrumunda, DOPO hammaddesinden gelen 1230 cm^{-1} dalga sayısındaki P=O bağına; 750 cm^{-1} dalga sayısındaki P-O-C bağına rastlanmıştır. Ayrıca 1478 cm^{-1} dalga sayısında P-C bağına ait pik bulunmaktadır. Maleik anhidritten gelen 1704 cm^{-1} dalga sayısındaki C=O pikleri de FTIR spektrumunda var olduğundan reaksiyonun gerçekleştiği ve istenen molekülün sentezlendiği görülmektedir. DOPOMAH oluşumunda Liu ve arkadaşlarının çalışmasında da görülen pikler yer almaktadır [23].

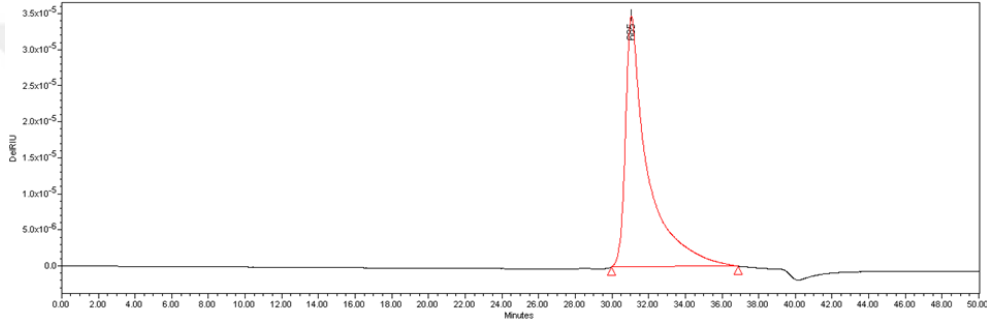


Şekil 6.12 MP-DM biyopoliol-FR FTIR spektrumu

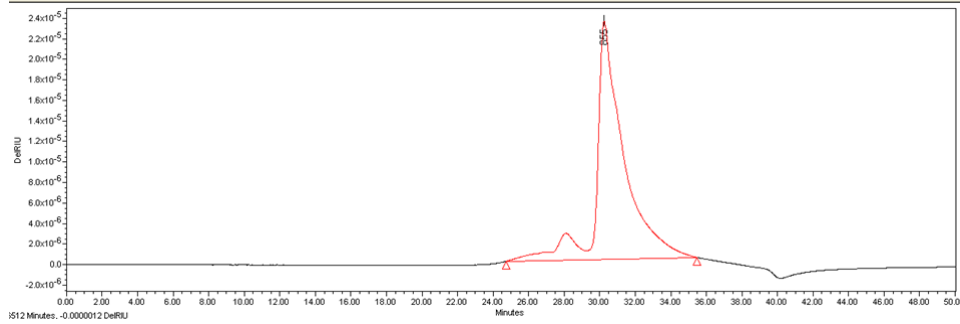
Şekil 6.12'deki MP-DM biyopoliol-FR'ye ait FTIR spektrumunda ise, biyopoliol-M de bulunan kardanol ait karakteristik piklerin var olduğu görülmektedir. DOPOMAH molekülünde bulunan C=O, P=O ve P-O-C bağlarına ait piklerin MP-DM biyopoliol-FR'nin FTIR spektrumunda yer alması moleküller arası bağlanmanın gerçekleştiği anlamına gelmektedir.

6.4 GPC Analiz Sonuçları

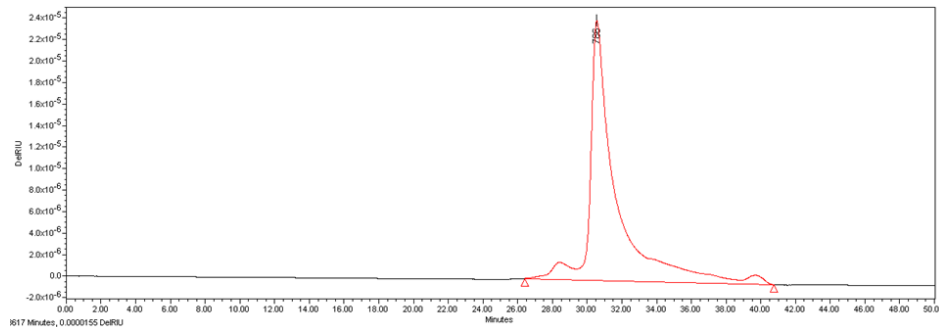
Sentezler sonucunda ürünlerin oluşumları, jel geçirgenlik kromatografisindeki molekül ağırlıklarından takip edilmiştir. Aşağıdaki şekillerde GPC sonuçları yer almaktadır.



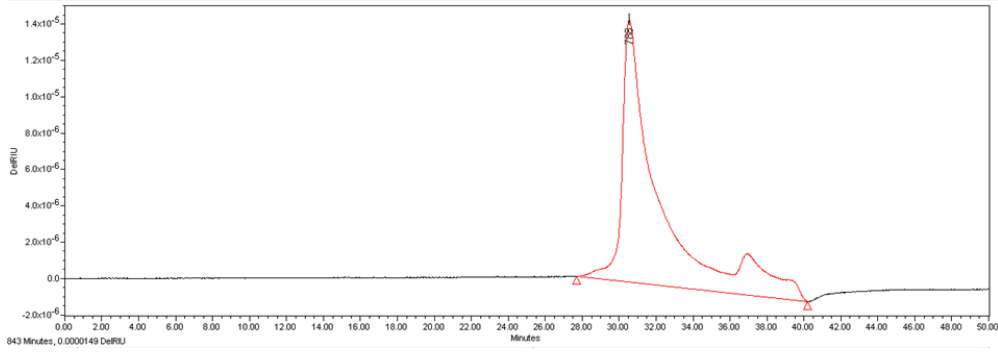
Şekil 6.13 Kardanol GPC spektrumu



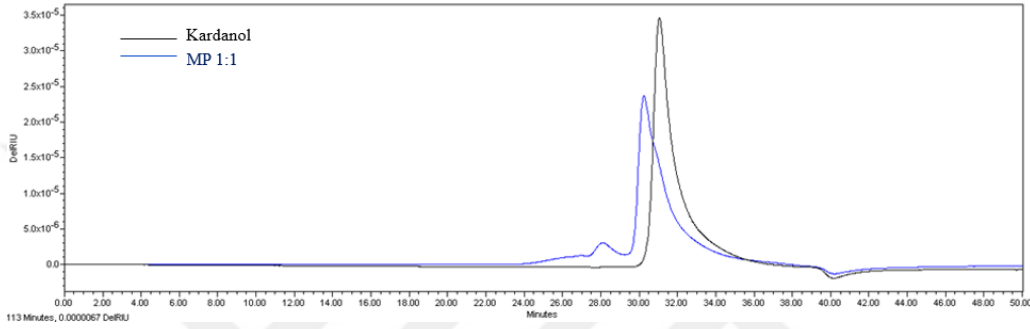
Şekil 6.14 MP 1:1 biyopoliol-M GPC spektrumu



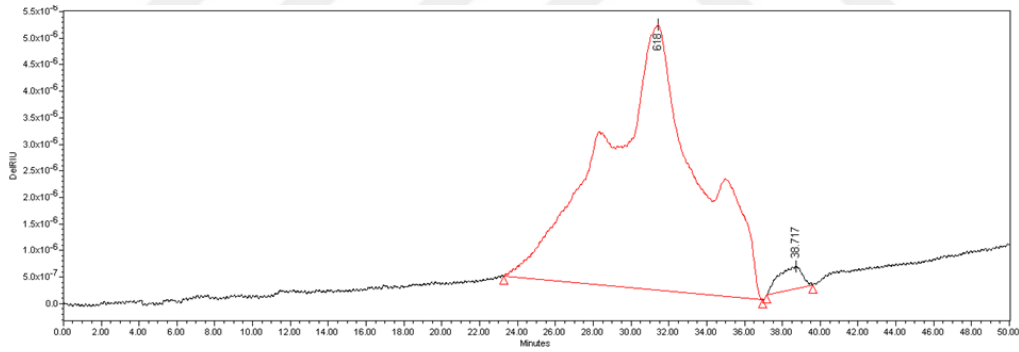
Şekil 6.15 MP 1:2 biyopoliol-M GPC spektrumu



Şekil 6.16 MP 1:3 biyopoliol-M GPC spektrumu



Şekil 6.17 Kardanol ve MP 1:1 GPC spektrumu



Şekil 6.18 MP-DM biyopoliol-FR GPC spektrumu

Ürünlerin GPC spektrumları incelendiğinde, Ionescu ve arkadaşlarının çalışmasında da olduğu gibi; kolonu terk etme sürelerine göre, 32. dakikada pik veren kardanolün ürünlerde yer almadığı görülmektedir. MP 1:1 biyopoliol-M'in 30-31. dakikada pik vererek hammaddelerin bağlanıp yeni bir ürün oluşturduğunu göstermektedir. 30. dakikanın solundaki pik sentez sırasında daha büyük molekül ağırlıklı ürünün az miktarda oluştuğunu ifade etmektedir [11]. Şekil 6.17'ye bakıldığında kardanol pikinin solunda MP 1:1 ürününün piki görülmektedir. MP 1:3 spektrumunun sağ tarafında bulunan pik, ortamda az miktarda Mannich öncüsünün bulunduğunu göstermektedir. Son olarak MP-DM biyopoliol-FR'ye ait spektrumda, biyopoliol-

M'in yanı sıra DOPOMAH molekülüne ait piklerin bulunduğu görülmektedir. Sonuç olarak biyopoliol-FR'nin sentezlendiği ve ortamda az miktarda DOPOMAH molekülünün fazlasının kaldığı görülmektedir.

6.5 Çözünürlük Tablosu

Tablo 6.3'te hammaddelerin ve ürünlerin hekzan, THF ve sudaki çözünürlükleri görülmektedir.

Tablo 6.3 Hammaddelerin ve ürünlerin farklı çözücülerde çözünürlükleri

Hammadde/Ürün	THF	SU	HEKZAN
Kardanol	+	-	+
MP 1:1	+	S+	S+
MP 1:2	+	S+	S+
MP 1:3	+	S+	S+
DOPO	+	-	-
DOPOMAH	-	-	-
MP-DM	+	-	-

Çözünürlük tablosu incelendiğinde yağ esaslı apolar molekül olan kardanolün suda çözünmezken MP 1:1, MP 1:2 ve MP 1:3 ürünlerinin çözünmesi, polaritenin arttığını göstermektedir. Hekzan içerisinde çözünürken ürünlerin sıcaklık ile çözünür hale gelmesi apolarlığının azaldığını desteklemektedir. MP-DM ürününün hekzanda çözünmemesi içerisindeki fosfor grupları ile polaritesinin arttığını göstermektedir.

6.6 Reaksiyon Profili ve Serbest Yoğunluk Değerleri

Deneysel çalışmada sentezlenmiş ve farklı fonksiyonallere sahip olan MP 1:1, MP 1:2 ve MP 1:3 biyopoliol-M'leri, Tablo 5.3'te de verildiği gibi ürün formülasyonuna farklı oranlarla katılmıştır. Bir biyopoliol-M'den %25, %50, %75 ve %100 oranlarında kullanılarak dört farklı poliüretan köpük elde edilmiştir. Böylelikle üç farklı biyopoliol-M'den 12 adet poliüretan köpük dökümü gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen biyopoliol-FR ise Tablo 5.4'te verildiği gibi formülasyona %0 ve %100 oranlarında katılarak iki farklı poliüretan köpük dökümünde kullanılmıştır. Standart formülasyon kullanılarak yapılan döküm de göz önüne alındığında çalışmada 15 adet poliüretan köpük dökümü gerçekleştirilmiştir. Dökümler ile poliüretan köpüklerin oluşumu sırasında reaksiyon süreleri ölçülüp kaydedilmiştir. Köpüklerin serbest yoğunluk değerleri ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 6.4'te görülmektedir.

Tablo 6.4 Poliüretan köpüklerin reaksiyon profili ve serbest yoğunluk değerleri

Biyopoliol	% İçerik	Serbest Yoğunluk, kg/m ³	Reaksiyon Profili, *k.z/ i.p/ d.z, sn
-	0	41	11,1/ 17,9 /23,9
MP 1:1	25	43,5	8,1/ 13,2/ 15,6
	50	42	7,4/ 11,5/ 13,8
	75	46	6,2/ 10,1/ 12,9
	100	47	4,9/ 7,5/ 9,3
MP 1:2	25	43,4	5,5/ 11,2/ 13,5
	50	43	5,1/ 7,8/ 11,7
	75	45	4,8/ 6,7/ 8,3
	100	47	4,5/ 6,1/ 7,4
MP 1:3	25	43	8,3/ 13,2/ 16,1
	50	42	6/ 8,4/ 10,1
	75	44	5,6 /7,7/ 9,8
	100	47	4,2/ 5,3/ 6,7
MP-DM	0-15	42,1	17,7/ 34,4/ 44,4
	100-15	46,1	8,5/ 14,1/ 16,4

*k.z: Kremleşme Zamanı, i.p: İplikleşme Zamanı, d.z: Dokunma Zamanı

Reaksiyon profili sonuçları incelendiğinde poliüretan köpük formülasyonunda sentezlenen biyopoliol-M içeriği arttıkça reaksiyonun hızlandığı görülmektedir. Ayrıca farklı fonksiyonalitelerde sentezlenen biyopoliol-M'den en yüksek fonksiyonaliteye sahip olan MP 1:3 biyopoliölü ile oluşturulan köpüklerin reaksiyon süreleri diğer köpüklere göre daha hızlıdır. Bu durum biyopoliöl

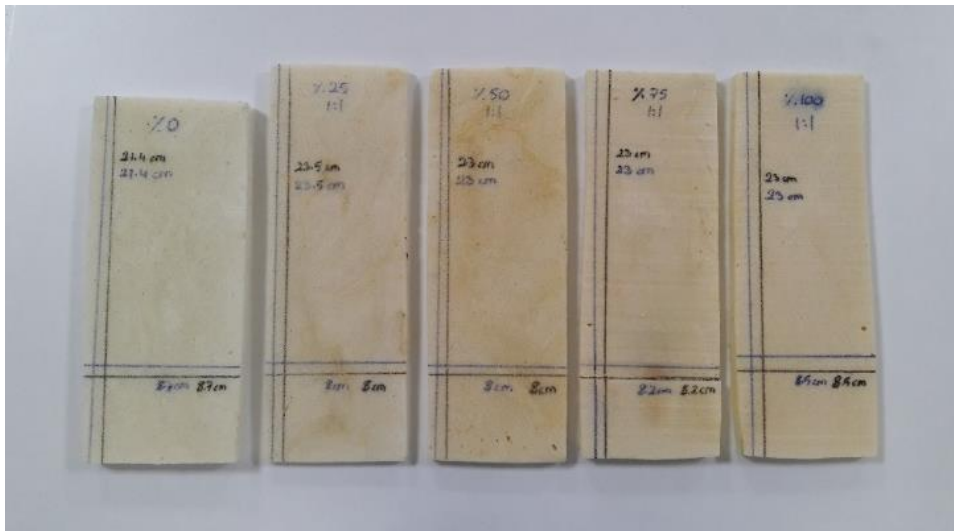
üzerinde, izosiyanat uçları ile bağlanacak hidroksil uçlarının daha fazla olması ile açıklanmaktadır.

6.7 Boyutsal Stabilite Testi Sonuçları

Poliüretan köpükler testler için kesilmiş ve boyutsal stabilite testi için 70°C sıcaklığındaki etüvde 24 saat bekletilmiştir. Aşağıdaki şekillerde poliüretan köpüklerin boyutsal stabilite testi öncesi ve sonrası görüntüleri yer almaktadır. Tablo 6.5'te ve Tablo 6.6'da test sonuçları verilmiştir.



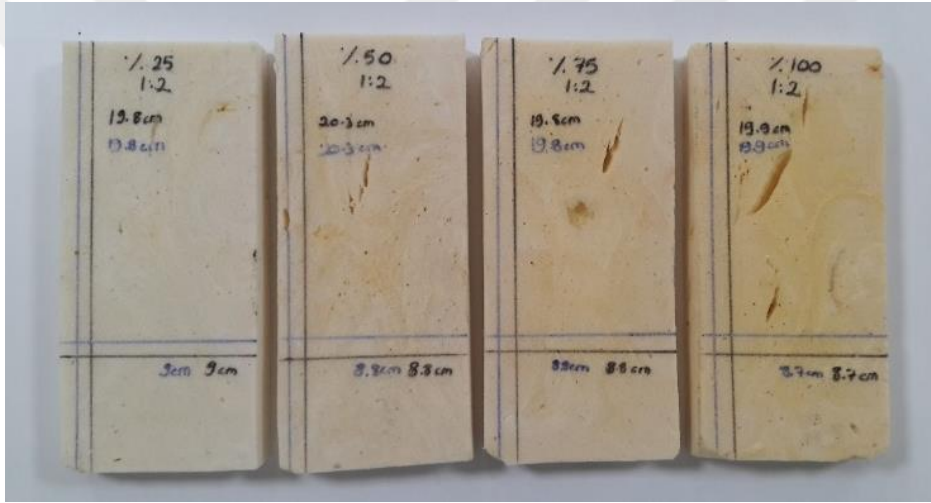
Şekil 6.19 MP 1:1 köpüklerinin boyutsal stabilite testi öncesi boyutları



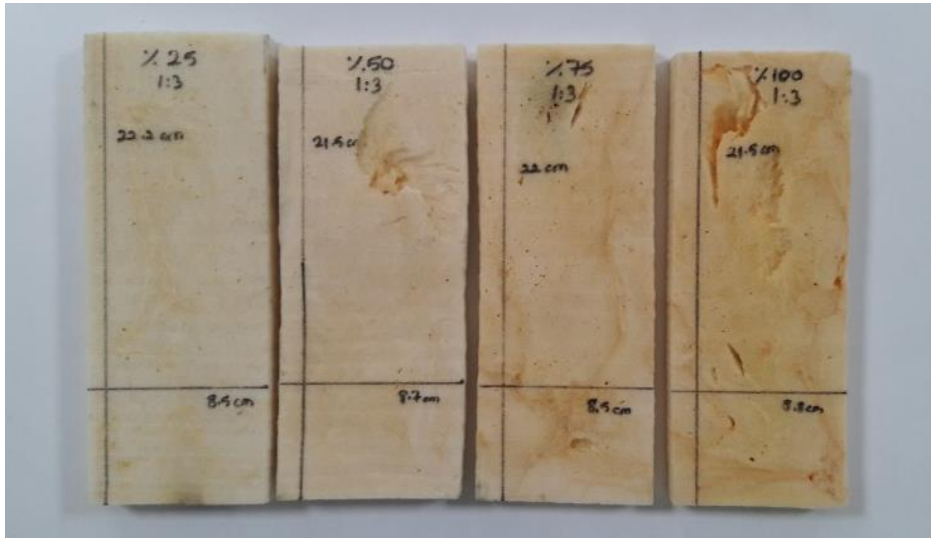
Şekil 6.20 MP 1:1 köpüklerinin boyutsal stabilite testi sonrası boyutları



Şekil 6.21 MP 1:2 köpüklerinin boyutsal stabilite testi öncesi boyutları



Şekil 6.22 MP 1:2 köpüklerinin boyutsal stabilite testi sonrası boyutları



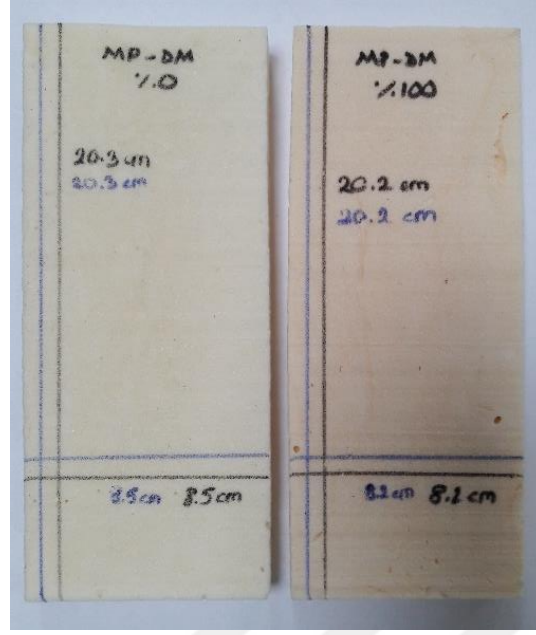
Şekil 6.23 MP 1:3 köpüklerinin boyutsal stabilite testi öncesi boyutları



Şekil 6.24 MP 1:3 köpüklerinin boyutsal stabilite testi sonrası boyutları



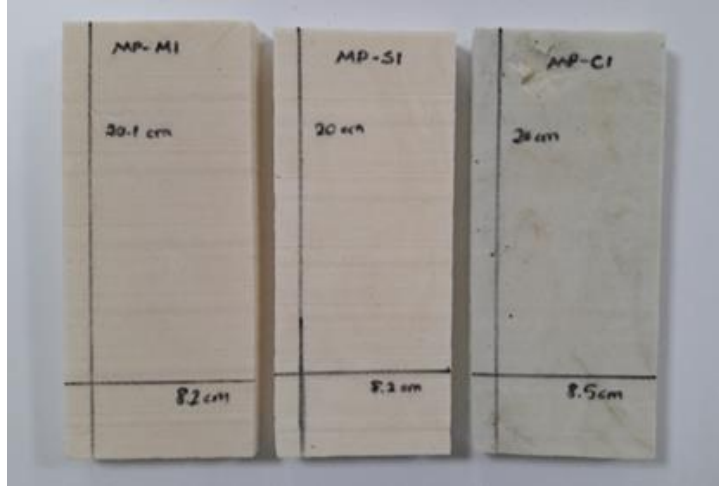
Şekil 6.25 MP-DM köpüklerinin boyutsal stabilite testi öncesi boyutları



Şekil 6.26 MP-DM köpüklerinin boyutsal stabilite testi sonrası boyutları

Tablo 6.5 Poliüretan köpüklerin boyutsal stabilite testi öncesi ve sonrası boyutları

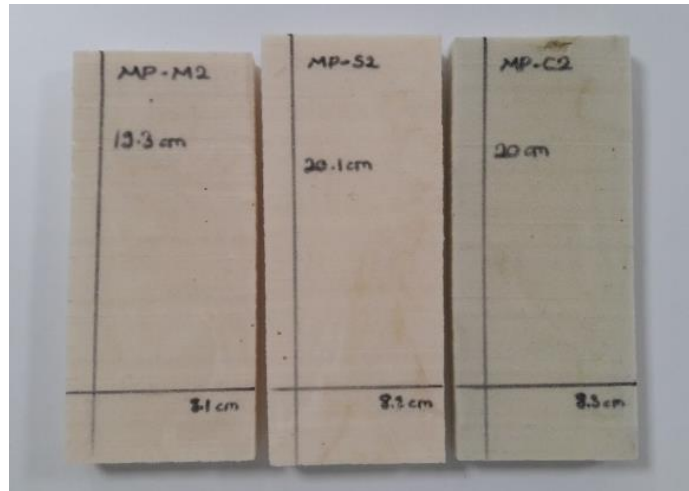
Biyopoliol	% İçerik	Köpüklerin Boyutsal Stabilite Testi Öncesi Boyutları, cm	Köpüklerin Boyutsal Stabilite Testi Sonrası Boyutları, cm
-	0	21,4 x 8,7	21,4 x 8,7
MP 1:1	25	23,5 x 8	23,5 x 8
	50	23 x 8	23 x 8
	75	23 x 8,2	23 x 8,2
	100	23 x 8,5	23 x 8,5
MP 1:2	25	19,8 x 9	19,8 x 9
	50	20,3 x 8,5	20,3 x 8,5
	75	19,8 x 8,9	19,8 x 8,9
	100	19,9 x 8,7	19,9 x 8,7
MP 1:3	25	22,2 x 8,5	22,2 x 8,5
	50	21,5 x 8,7	21,5 x 8,7
	75	22 x 8,5	22 x 8,5
	100	21,5 x 8,8	21,5 x 8,8
MP-DM	0-15	20,3 x 8,5	20,3 x 8,5
	100-15	20,2 x 8,2	20,2 x 8,2



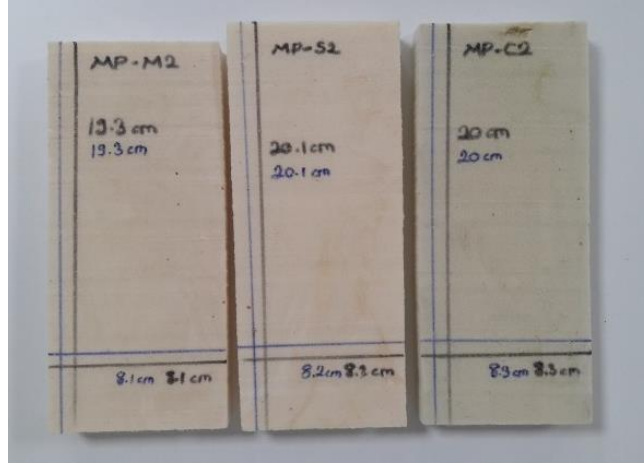
Şekil 6.27 MP-M1, MP-S1 ve MP-C1 köpüklerinin boyutsal stabilite testi öncesi boyutları



Şekil 6.28 MP-M1, MP-S1 ve MP-C1 köpüklerinin boyutsal stabilite testi sonrası boyutları



Şekil 6.29 MP-M2, MP-S2 ve MP-C2 köpüklerinin boyutsal stabilite testi öncesi boyutları



Şekil 6.30. MP-M2, MP-S2 ve MP-C2 köpüklerinin boyutsal stabilite testi sonrası boyutları

Tablo 6.6 Farklı nanopartiküller kullanılarak hazırlanan poliüretan köpüklerin boyutsal stabilite testi öncesi ve sonrası boyutları

Biyopoliol-M	İçerik	Köpüklerin Boyutsal Stabilite Testi Öncesi Boyutları, cm	Köpüklerin Boyutsal Stabilite Testi Sonrası Boyutları, cm
MP 1:1 %50	CuMOF	20 x 8,5	20 x 8,5
	Nanosilika	20 x 8,2	20 x 8,2
	Montmorillonite	20,1 x 8,2	20,1 x 8,2
MP 1:2 %50	CuMOF	20 x 8,3	20 x 8,3
	Nanosilika	20,1 x 8,2	20,1 x 8,2
	Montmorillonite	19,3 x 8,1	19,3 x 8,1

Boyutsal stabilite testi öncesinde ve sonrasında ölçülen köpük boyutları incelendiğinde köpüklerde deformasyon olmadığı görülmektedir. Test sonuçlarına göre poliüretan köpüklerde çekme ya da büzüşme gibi yapısal bozukluklar gözlenmemektedir. Bu durumda sentezlenen ve formülasyonda farklı oranlarda kullanılan biyopoliol-M'lerin, poliüretan köpüklerdeki boyutsal kararlılığı değiştirmedeği sonucuna varılmaktadır.

6.8 Mekanik Dayanım Testi Sonuçları

Instron 3366 cihazı kullanılarak ve ISO 844 standardı uygulanarak yapılan testte poliüretan köpüklerin basma yüküne karşı mekanik mukavemetleri ölçülmüştür.

Poliüretan köpüklerden 3x3x3 cm boyutlarında numuneler hazırlanarak test gerçekleştirilmiştir. Mekanik dayanım testi sonuçları Tablo 6.7’de görülmektedir.

Tablo 6.7 Mekanik dayanım testi sonuçları

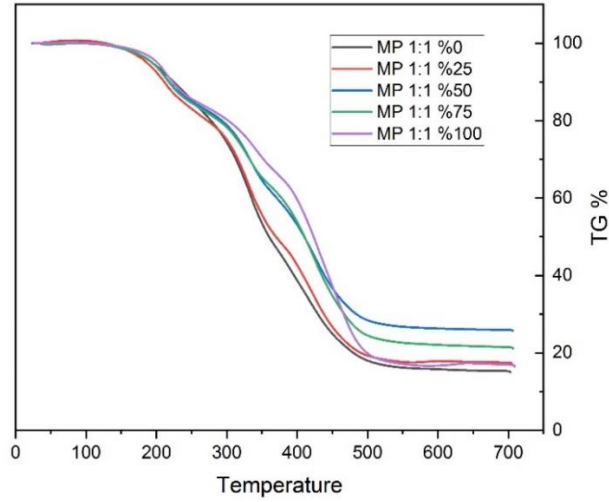
Biyopoliol	% İçerik	Mekanik Dayanım, kPa
-	0	300,174
MP 1:1	25	236,33
	50	227,71
	75	198,294
	100	189,922
MP 1:2	25	248,892
	50	227,524
	75	187,032
	100	169,962
MP 1:3	25	241,232
	50	145,660
	75	142,298
	100	131,806
MP-DM	0-15	224,515
	100-15	143,365
MP 1:1 %50	CuMOF	103,708
	Nanosilika	144,195
	Montmorillonite	111,879
MP 1:2 %50	CuMOF	115,416
	Nanosilika	126,861
	Montmorillonite	110,979

Test sonuçlarına göre biyopoliol-M içeriği arttıkça poliüretan köpüğün mekanik dayanımı azalmaktadır. Bunun nedeni dökümler sırasında aynı formülasyonun ve izosiyanat miktarının kullanılmasıdır. Standart formülasyona ait izosiyanat miktarı sabit tutulduğundan, farklı fonksiyonaliteye sahip biyopoliol-M’lerin miktarı arttıkça hidroksil uçların sayısının artması, reaksiyonlardaki izosiyanat indeksini değiştirmiştir. İzosiyanat indeksinin değişmesiyle reaksiyondaki hidroksil uçları ve

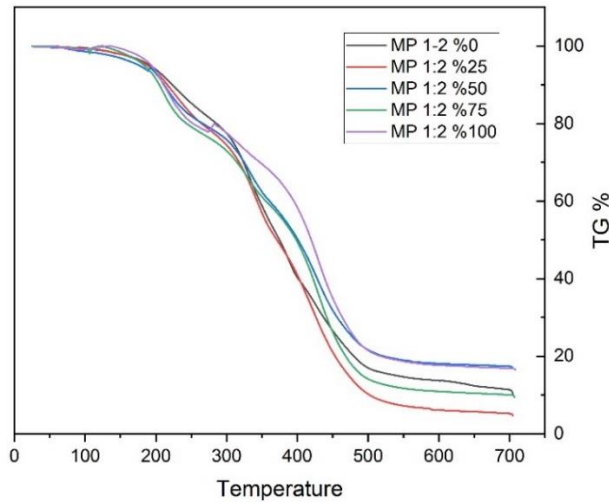
izosiyanat uçlarının bağlanma oranının değişmesi, poliüretan köpüklerin mekanik mukavemet özelliğini azaltmıştır. Karşılaştırma yapılan MP 1:1 %50 ve MP 1:2 %50 köpüklerine göre farklı nanopartiküller ilave edilerek hazırlanan poliüretan köpüklerin sonuçlarına bakıldığında; nanopartiküllerin, köpüklerin mekanik dayanımlarını azalttığı görülmektedir. Kullanılan nanopartiküller birbiri ile kıyaslandığında; en yüksek mekanik dayanım sonuçlarına sahip olan nanopartikül, nanosilika olarak bulunmuştur.

6.9 Termogravimetrik Analiz Sonuçları

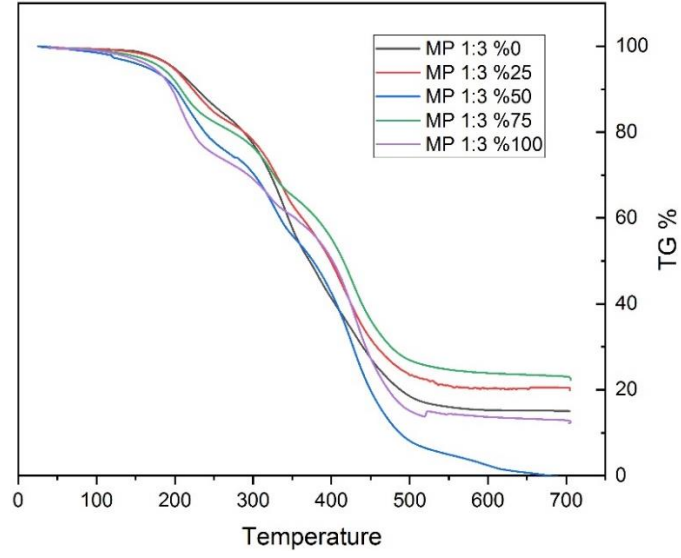
Sentezlenen biyopoliol-M'ler hazırlanan köpüklerin termogravimetrik analiz sonuçları aşağıdaki görsellerde görülmektedir.



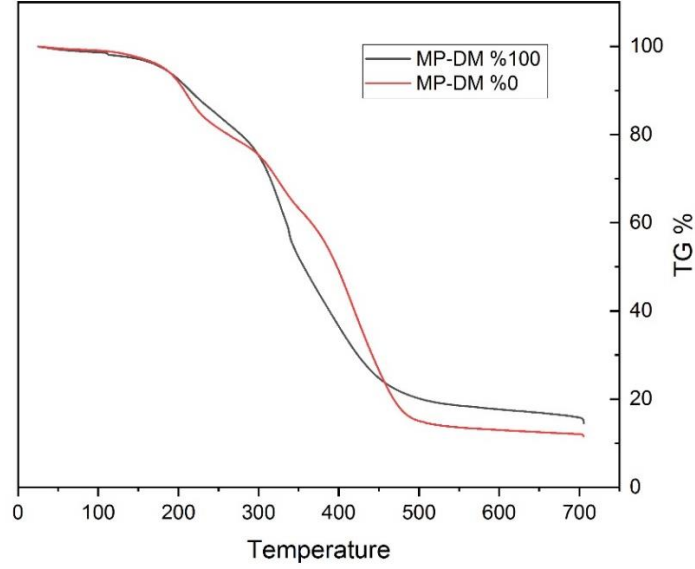
Şekil 6.31 MP 1:1 biyopoliol-M ile hazırlanan poliüretan köpüklerin TGA sonuçları



Şekil 6.32 MP 1:2 biyopoliol-M ile hazırlanan poliüretan köpüklerin TGA sonuçları



Şekil 6.33 MP 1:3 biopolyol-M ile hazırlanan poliüretan köpüklerin TGA sonuçları



Şekil 6.34 MP-DM biopolyol-FR ile hazırlanan poliüretan köpüklerin TGA sonuçları

Termogravimetrik analiz sonuçları incelendiğinde bazı sonuçların beklenen değerde olmadığı görülmüştür. Bunun nedeni poliüretan köpüklerin el dökümüyle oluşturulmasıdır. Karışım ve döküm kaynaklı değişimler, döküm ortamına, şekline hatta karışımı karıştıran kişiye bağlı olmaktadır. Köpükler üzerindeki değişen TGA sonuçları, köpüklerin homojen karışım sağlanmamış bölgelerinden kaynaklanmaktadır. Ancak eğriler incelendiğinde köpüklerin gösterdiği ilk kütle kaybı davranışları birbirleri ile benzer ve tutarlıdır. MP-DM biopolyol-FR ile hazırlanan köpüklerde, %100 biopolyol-M ve %15 biopolyol-FR içerikli köpüğün

beklenildiği gibi daha fazla kalıntı bıraktığı ve yanmanın daha az olduğu görülmektedir.

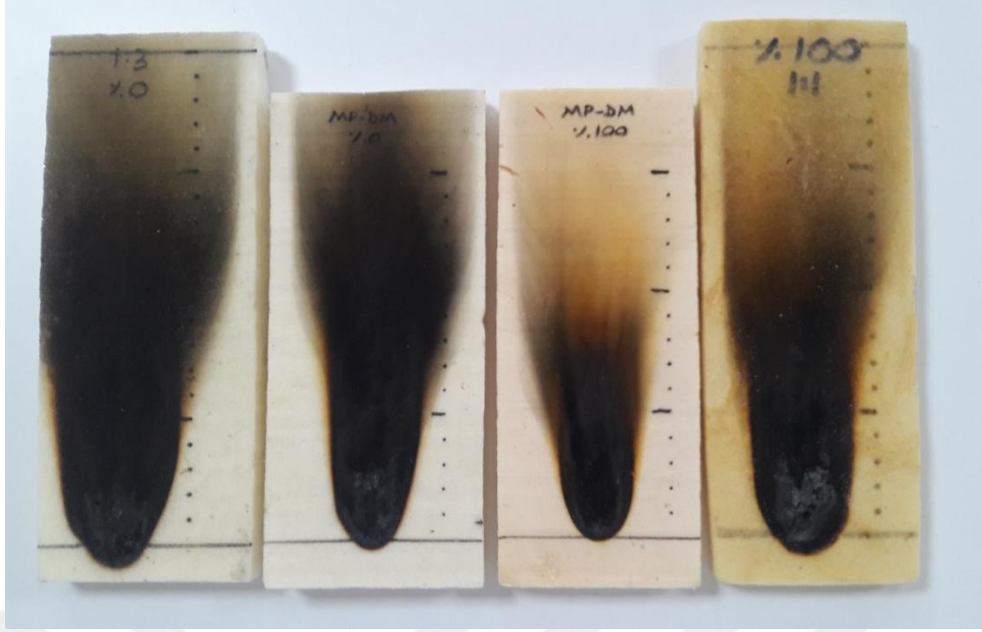
6.10 Yanma Testlerinin Sonuçları

6.10.1 Küçük Alev Testi Sonuçları

Yanma deney cihazı kullanılarak ve TS EN ISO 11925-2 standardı uygulanarak 2x10x25 cm boyutlarında kesilen poliüretan köpükler üzerinde küçük alev testi gerçekleştirilmiştir. Test sonrası köpüklerin görüntüleri aşağıda verilmiştir. Alev maruz bırakılan köpüklerin yanma boylarını içeren sonuçlar ise Tablo 6.8'de yer almaktadır.



Şekil 6.35 Küçük alev testi sonrası MP köpükleri



Şekil 6.36 Küçük alev testi sonrası MP-DM köpükleri

Tablo 6.8 Küçük alev testi kapsamında poliüretan köpüklerin yanma boyları

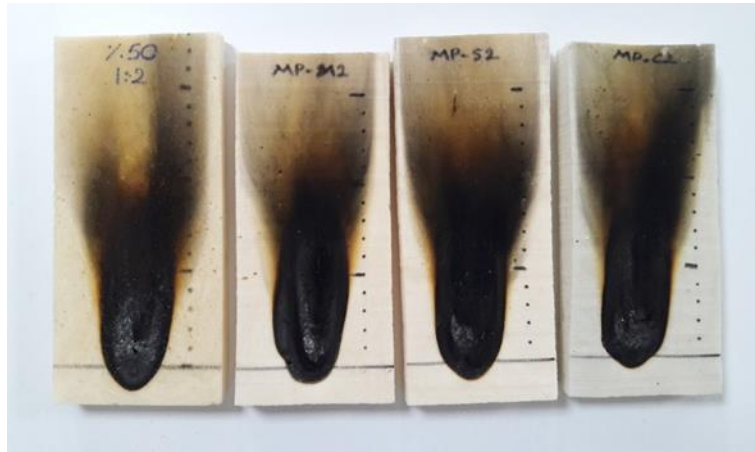
Biyopoliol	% İçerik	Yanma Boyu, cm
-	0	15
MP 1:1	25	14
	50	13
	75	8,5
	100	9
MP 1:2	25	13,5
	50	9,5
	75	9
	100	8,5
MP 1:3	25	11
	50	10,5
	75	8,5
	100	7,5
MP-DM	0-15	12,5
	100-15	7

Alev geciktirici özellik, sentezlenen biyopoliol-M'lerin aromatik yapıda olması ve biyopoliol-M'e bağlanan DOPOMAH molekülünün fosfor içermesi ile açıklanmaktadır. Poliüretan köpüklerin görüntülerinde de görüldüğü üzere formülasyonda kullanılan biyopoliolün fonksiyonallitesi ve miktarı arttıkça

köpükler üzerindeki yanma boyu azalmaktadır. Standart formülasyon ile hazırlanan köpüğün yanma boyu 15 cm iken, MP-DM ile hazırlanan köpüğün yanma boyu 7 cm'dir. Yanma boyundaki bu azalma sentezlenen biyopoliollerin, alev geciktirici özelliğe sahip olduğunu ve poliüretan köpükteki yanmazlık özelliğine katkı sağladığını göstermektedir. Ayrıca, standart formülasyon ve MP 1:1 %100 ile hazırlanan köpüklerle karşılaştırıldığında MP-DM biyopoliol-FR içerisindeki DOPOMAH katkısının, poliüretan köpüğün yanması ile alev genişliğini daralttığı görülmektedir [62].



Şekil 6.37 Küçük alev testi sonrası MP-M1, MP-S1 ve MP-C1 köpükleri



Şekil 6.38 Küçük alev testi sonrası MP-M2, MP-S2 ve MP-C2 köpükleri

Farklı nanopartiküller kullanılarak hazırlanan MP 1:1 %50 ve MP 1:2 %50 köpüklerinin küçük alev testi sonuçları incelendiğinde, köpüklerin yanma boyunda azalma olmadığı görülmektedir. İlave edilen nanopartiküllerin, köpüğün yanma boyuna etki etmediği sonucuna varılmıştır. Nanopartiküller, köpüğün daha az alev

almasına katkı sağlamamış; aksine CuMOF katkısı duman yoğunluğunu arttırmış ve köpük üzerinde daha fazla duman lekesi bırakmıştır. Ancak, MP-M2 köpüğü diğer köpüklere kıyasla daha az duman lekesi bırakmıştır.

6.10.2 UL-94 Yanmazlık Testi Sonuçları

UL-94 standardına göre gerçekleştirilen testte poliüretan köpükler, 0,5x0,5x12,5 cm boyutlarında hazırlanmıştır [63]. Test, her bir köpük üzerinde 5 kez tekrar edilmiştir ve sonuçların ortalaması alınarak Tablo 6.9 hazırlanmıştır.

Tablo 6.9 UL-94 yanmazlık testi sonuçları

Biyopoliol	% İçerik	Alevin Sönme Süresi, s
-	0	6,6
MP 1:1	25	6,53
	50	6,1
	75	5,93
	100	5,8
MP 1:2	25	5,1
	50	4,84
	75	4,54
	100	4,6
MP 1:3	25	4,9
	50	4,46
	75	4,48
	100	4,3
MP-DM	0-15	5,2
	100-15	5,07
MP 1:1 %50	CuMOF	5,26
	Nanosilika	5,92
	Montmorillonite	5,82
MP 1:2 %50	CuMOF	4,52
	Nanosilika	4,5
	Montmorillonite	4,94

Sonuçlara göre, poliüretan köpüklerin içeriğindeki biyokaynaklı polioliol miktarı arttıkça alevin sönme süresinin azaldığı görülmektedir. UL-94 yanmazlık testi

kapsamında poliüretan köpük numuneleri dikey konumlandırılmıştır. Alev kaynağına maruz bırakıldığında, tüm köpüklerin alev sönme süresinin 10 saniyenin altında olduğu bulunmuştur. Ek C’de verilen tabloya göre çalışmada kullanılan tüm köpüklerin, UL-94 yanmazlık sınıflarından V₀ yanmazlık sınıfına dahil olduğu görülmektedir [63].

6.10.3 Limit Oksijen İndeksi Tayini

Poliüretan köpüklerin limit oksijen indeksi EN ISO 4589-2 standardı uygulanarak tayin edilmiştir. Köpük numuneleri 0,5x0,5x10 cm boyutlarında hazırlanmıştır. Çalışma kapsamında sentezlenen biyopolioller ile üretilen poliüretan köpüklerin alev kaynağı varlığında yanması için ortamda gerekli olan oksijen içeriği incelenmiştir. Elde edilen oksijen içeriği bulguları Tablo 6.10’da görülmektedir.

Tablo 6.10 Poliüretan köpüklerin alev kaynağı varlığında yanması için ortamda bulunması gereken oksijen yüzdeleri

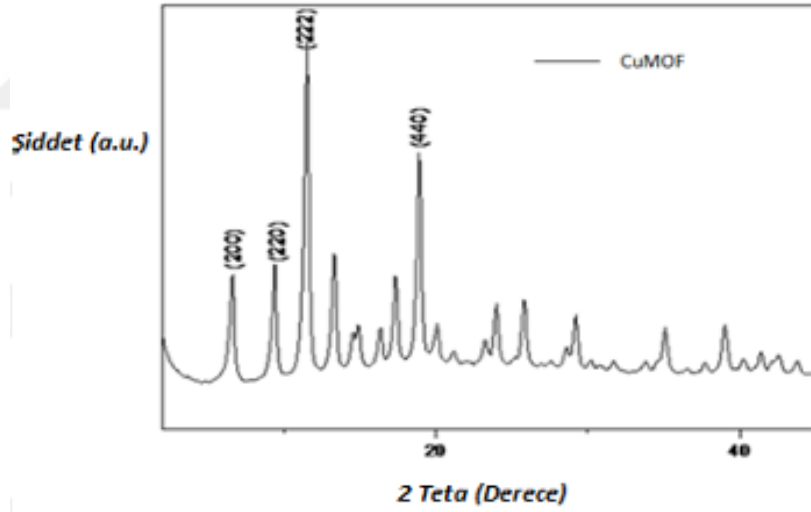
Biyopoliol	% İçerik	% Oksijen İçeriği
-	0	25
MP 1:1	25	26,6
	50	26,7
	75	27,5
	100	28,6
MP 1:2	25	27,5
	50	28,5
	75	28,6
	100	28,6
MP 1:3	25	27,6
	50	29,1
	75	29,6
	100	29,6
MP-DM	0-15	26,6
	100-15	28,6

Sonuçlara göre, standart formülasyon ile hazırlanan poliüretan köpüğün alev kaynağı varlığında yanması için ortamda bulunması gereken oksijen miktarı

%25'tir. Poliüretan köpük içeriğindeki biyopoliol-M miktarı ve biyopoliol-M'nin fonksiyonallitesi arttıkça bu miktar artmaktadır. Buradan biyopoliolün yanma geciktirici özelliğinin var olduğu ve poliüretan köpüğün yanması için ortamda daha fazla oksijene ihtiyaç duyulduğu sonuçlarına varılır. Sentezlenen biyopoliol-M ve biyopoliol-FR ile hazırlanan poliüretan köpüklerin %25 oksijen içeriği bulunan bir ortamda alev almayacağı görülmektedir. Thirumal ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmaya kıyasla LOİ indeksinin %29 ile daha yüksek bulunduğu görülmektedir [91].

6.11 XRD Analiz Sonuçları

Elde edilen CuMOF kristalinin XRD difraktogramında görünen pikler ile sentezlenen CuMOF kristali yapısında Cu, Cu₂O gibi bir safsızlıkların bulunmadığı belirtilmektedir. Elde edilen XRD piklerinin CuMOF kristalinin karakteristik yapısında bulunduğu bilinmektedir [93]. Şekil 6.38'de sentezlenen CuMOF kristalinin XRD difraktogramı verilmiştir.



Şekil 6.39 CuMOF kristalinin XRD difraktogramı

Bu tez çalışması kapsamında kaju fıstığı kabuğu sıvısından elde edilen kardanol biyokaynağı kullanılarak farklı fonksiyonallere sahip biyopolioller (biyopoliol-M) sentezlenmiştir. Reaksiyon yöntemi olarak mannich reaksiyonu yöntemi uygulanmış ve kardanol, polioller hammadde olan petrol kaynaklı fenole alternatif olarak kullanılmıştır. Sentez sırasında kullanılan hammaddeler farklı oranlarda katılarak farklı fonksiyonallere ve hidroksil sayılarına sahip MP 1:1, MP 1:2 ve MP 1:3 biyopoliol-M'ler elde edilmiştir. Fosfor içeriğiyle yanma geciktirici özelliğe sahip DOPO hammadde, MAH ile bağlanarak DOPOMAH molekülü sentezlenmiş ve oldukça viskoz olan bu yanma geciktirici ürün, sentezlenen MP 1:1 biyopoliol-M üzerinde modifiye edilerek literatürde var olmayan yeni bir molekül sentezlenmiştir. Sentezlenen biyopoliol-M ve biyopoliol-FR sprey poliüretan köpük formülasyonuna katılarak, biyopoliollerin köpük üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, köpük formülasyonunda biyopoliol-M'nin hidroksil sayısı, fonksiyonallere ve içeriği arttıkça köpüğün alev geciktirici özelliği arttığı görülmüştür. DOPOMAH katkılı MP-DM biyopoliol-FR'nin, yanan köpüğün alev boyunu azaltmasının yanı sıra alevin genişliğini daralttığı görülmüştür. Ayrıca, biyopoliol-M reaksiyonda katalitik etki gösterdiğinden, formülasyondaki içerikleri arttıkça reaksiyon sürelerinin hızlandığı kaydedilmiştir. Bununla kullanıldığı formülasyondaki katalizör sarfiyatını azaltacağı bilinmektedir.

Çalışma kapsamında en iyi alev geciktirici özelliğe sahip olan köpüğün, formülasyonda polioller olarak %100 biyopoliol-M içeriğine sahip MP 1:3 100% olduğu görülmüştür.

Küçük alev testinde standart köpüğün yanma boyu 15 cm uzunluğuna ulaşmışken, MP 1:3 100% köpüğü üzerinde alev boyu 7,5 cm olarak ölçülmüştür. UL-94-V yanmazlık testinde alev alan standart köpük 6,6 saniye sonra sönmüşken, MP 1:3 100% köpüğü 4,3 saniye ile daha erken sönmüştür. Limit oksijen indeksi tayininde standart köpüğün yanması için ortamda bulunması gereken oksijen yüzdesi 25'tir. MP 1:3 100% köpüğü ise %29,6 oksijen varlığında yanabilmektedir. Alev kaynağı

varlığında yanmak için daha fazla oksijene ihtiyaç duyan MP 1:3 100% köpüğünün alev geciktirici özelliğe sahip olduğu görülmüştür.

Standart köpük ile karşılaştırıldığında, yeni bir molekül sentezlenerek elde edilen MP-DM köpüğü UL-94-V yanmazlık testinde daha erken sönerek ve küçük alev testinde alev genişliğini daraltarak sentezlenen biyopoliol-FR'nin yanma geciktirici özelliğe sahip olduğu kanıtlanmıştır.

Nanopartiküller kullanılarak hazırlanan poliüretan nanokompozitlerde CuMOF, nanosilika ve montmorillonit nanopartiküllerinin poliüretan köpüklere alev geciktirici özellik katmadığı görülmüştür. Nanopartiküllerin, köpüklerin mekanik dayanım değerlerini düşürdüğü kaydedilmiştir. Farklı nanopartiküller kullanılarak hazırlanan poliüretan nanokompozitlerde en yüksek mekanik mukavemete sahip nanokompozitin nanosilika ile hazırlanan poliüretan nanokompozit olduğu bulunmuştur.

Biyopoliol-M kullanılarak hazırlanan spreysel poliüretan köpüklerin mekanik dayanımlarının azalması, köpük içeriğindeki poliollerin hidroksil sayılarının değişmesinden kaynaklanmaktadır. Burada, kullanılan izosiyanat miktarı sabit tutulurken, biyopoliol-M'lerin hidroksil sayıları değiştiğinden köpüklerin hidroksil/izosiyanat oranı değişmektedir. Çalışmadan esinlenerek poliüretan köpük oluşumunda izosiyanat miktarı değiştirilerek sentezlenen biyopoliol-M ve biyopoliol-FR'nin hidroksil sayıları ve izosiyanat oranı sabit tutulabilir. Hidroksil/izosiyanat oranı sabit tutularak sentezlenen biyopoliollerin poliüretan köpükteki özellikleri incelenebilir. Yanmazlık testleri uygulanarak, hidroksil/izosiyanat oranının sabit tutulmasının köpükteki yanmazlığa etkisi araştırılabilir.

- [1] D. J. Wuebbles and A.K. Jain, 'Concerns about climate change and the role of fossil fuel use,' *Fuel processing technology*, vol. 71, no. 1-3, pp. 99-119, 2012.
- [2] R. S. Malani, V. C. Malshe, & B. N. Thorat, 'Polyols and polyurethanes from renewable sources: Past, present, and future — Part 2: Plant-derived materials,' *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 19, no. 2, pp. 361-375, 2022.
- [3] Küresel Poliöl Pazarı, www.expertmarketresearch.com/reports/polyols-market, 02.11.2023.
- [4] K. H. Badri, 'Biobased polyurethane from palm kernel oil-based polyol,' *Polyurethane*, vol. 39, pp. 447, 2012.
- [5] A. Noreen, K. M. Zia, M. Zuber, S. Tabasum, & A. F. Zahoor, 'Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review,' *Progress in Organic Coatings*, vol. 91, pp. 25-32, 2016.
- [6] G. Liu, G. Wu, C. Jin & Z. Kong, 'Preparation and antimicrobial activity of terpene-based polyurethane coatings with carbamate group-containing quaternary ammonium salts,' *Progress in Organic Coatings*, vol. 80, pp. 150-155, 2015.
- [7] F. Liu, and J. Zhu, 'Plant-oil-based Polymeric Materials and their Applications. In *Green Materials from Plant Oils*', The Royal Society of Chemistry. pp. 93-126, 2014.
- [8] J. Peyrton, C. Chambaretaud, A. Sarbu & L. Avérous, 'Biobased polyurethane foams based on new polyol architectures from microalgae oil,' *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 8, no. 32, pp. 12187-12196, 2020.
- [9] P. Ekkaphan, S. Sooksai, N. Chantarasiri & A. Petsom, 'Bio-based polyols from seed oils for water-blown rigid polyurethane foam preparation,' *International Journal of Polymer Science*, 2016.
- [10] F. Recupido, G. C. Lama, M. Ammendola, F. D. L. Bossa, A. Minigher, P. Campaner, & L. Verdolotti, 'Rigid composite bio-based polyurethane foams: From synthesis to LCA analysis.' *Polymer*, vol. 267, 2023.
- [11] M. Ionescu, X. Wan, N. Bilić & Z. S. Petrović, 'Polyols and rigid polyurethane foams from cashew nut shell liquid,' *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 20, pp. 647-658, 2012.
- [12] T. S. Gandhi, M. R. Patel & B. Z. Dholakiya, 'Synthesis of cashew Mannich polyol via a three step continuous route and development of PU rigid foams with mechanical, thermal and fire studies,' *Journal of Polymer Engineering*, vol. 35, no. 6, pp. 533-544, 2015.

- [13] K. I. Suresh and V. S. Kishanprasad, 'Synthesis, structure, and properties of novel polyols from cardanol and developed polyurethanes,' *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 44, no. 13, pp. 4504-4512, 2005.
- [14] F. de Luca Bossa, L. Verdolotti, V. Russo, P. Campaner, A. Minigher, G. C. Lama, & M. Lavourgna, 'Upgrading sustainable polyurethane foam based on greener polyols: Succinic-based polyol and Mannich-based polyol,' *Materials*, vol. 13, no. 14, 2020.
- [15] N. S. Purwanto, Y. Chen, & J. M. Torkelson, 'Reprocessable, bio-based, self-blowing non-isocyanate polyurethane network foams from cashew nutshell liquid,' *ACS Applied Polymer Materials*, vol. 5, no. 8, pp. 6651-6661, 2023.
- [16] K. I. Suresh, 'Rigid polyurethane foams from cardanol: synthesis, structural characterization, and evaluation of polyol and foam properties,' *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 1, no. 2, pp. 232-242, 2013.
- [17] S. Caillol, 'The future of cardanol as small giant for biobased aromatic polymers and additives,' *European Polymer Journal*, 2023.
- [18] C. J. Patel & V. Mannari, 'Air-drying bio-based polyurethane dispersion from cardanol: Synthesis and characterization of coatings,' *Progress in Organic Coatings*, vol. 77, no. 5, pp. 997-1006, 2014.
- [19] Y. Yuan, H. Yang, B. Yu, Y. Shi, W. Wang, L. Song & Y. Zhang, 'Phosphorus and nitrogen-containing polyols: synergistic effect on the thermal property and flame retardancy of rigid polyurethane foam composites,' *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, no. 41, pp. 10813-10822, 2016.
- [20] C. Wang, Y. Wu, Y. Li, Q. Shao, X. Yan, C. Han & Z. Guo, 'Flame-retardant rigid polyurethane foam with a phosphorus-nitrogen single intumescent flame retardant,' *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 29, no. 1, pp. 668-676, 2018.
- [21] M. Wang, G. Z. Yin, Y. Yang, W. Fu, J. L. D. Palencia, J. Zhao & D. Y. Wang, 'Bio-based flame retardants to polymers: A review,' *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, vol. 6, no. 2, pp. 132-155, 2023.
- [22] Y. Yuan, C. Ma, Y. Shi, L. Song, Y. Hu & W. Hu, 'Highly-efficient reinforcement and flame retardancy of rigid polyurethane foam with phosphorus-containing additive and nitrogen-containing compound,' *Materials Chemistry and Physics*, vol. 211, pp. 42-53, 2018.
- [23] P. Liu, M. Liu, C. Gao, F. Wang, Y. Ding, B. Wen & M. Yang, 'Preparation, characterization and properties of a halogen-free phosphorous flame-retarded poly (butylene terephthalate) composite based on a DOPO derivative,' *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 130, no. 2, pp. 1301-1307, 2013.
- [24] Q. Xu, S. Zhang, Z. Su, D. Li, S. Liang, B. Li & P. Liu, 'A novel 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide-based reactive flame retardant for epoxy resin: Synthesis, properties, and comparison,' *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 139, no. 8, 2022.
- [25] C. Bo, S. Wei, L. Hu, P. Jia, B. Liang, J. Zhou & Y. Zhou, 'Synthesis of a cardanol-based phosphorus-containing polyurethane prepolymer and its application in phenolic foams,' *RSC advances*, vol. 6 no. 67, pp. 62999-63005, 2016.

- [26] V. Selvaraj, T. R. Raghavarshini & M. Alagar, 'Development and Characterization of Palm Flower Carbon Reinforced DOPO-Urea Diamine Based Cardanol Benzoxazine-Epoxy Hybrid Composites,' *Polymer Engineering & Science*, vol. 60, no. 4, pp. 732-739, 2020.
- [27] V. Selvaraj and T. R. Raghavarshini, 'Development of high-performance hybrid sustainable bio-composites from biobased carbon reinforcement and cardanol-benzoxazine matrix,' *Polymer Bulletin*, vol. 78, no. 8, pp. 4129-4148, 2021.
- [28] G. Tang, J. Sun, D. Zhang, Q. Wu, H. Zhang, H. Shen & X. Liu, 'Synthesis of Phosphaphenanthrene-modified Cardanol-based Polyol and Its Performance as Flame Retardant in Rigid Polyurethane Foams,' *Chemical Journal Of Chinese Universities-Chinese*, vol. 43, no. 4, 2022.
- [29] A. Palanisamy, 'Water-blown polyurethane–clay nanocomposite foams from biopolyol—effect of nanoclay on the properties,' *Polymer composites*, vol. 34, no. 8, pp. 1306-1312, 2013.
- [30] F. de Luca Bossa, C. Santillo, L. Verdolotti, P. Campaner, A. Minigher, L. Boggioni & G. C. Lama, 'Greener nanocomposite polyurethane foam based on sustainable polyol and natural fillers: Investigation of chemico-physical and mechanical properties,' *Materials*, vol. 13, no. 1, pp. 211, 2020.
- [31] A. H. Asif, M. S. Mahajan, N. Sreeharsha, V. Gite, B. E. Al-Dhubiab, F. Kaliyadan & D. M. Aleyadhy, 'Enhancement of anticorrosive performance of cardanol based polyurethane coatings by incorporating magnetic hydroxyapatite nanoparticles,' *Materials*, vol. 15, no. 6, pp. 2308, 2022.
- [32] J. Brydson, *Plastic Materials*. Butterworth-Heinerman, Jordan Hill, Oxford, Seventh Ed. pp. 19-39, 1966.
- [33] V. Vahapoğlu, 'Kauçuk türü malzemeler: sınıflandırma.' *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, vol. 4, no. 1, pp. 25-34, 2013.
- [34] L. S. R. David, *HUNTSMAN Polyurethane Book*. 2013.
- [35] Z. Hoşgör, 'Fosfin oksit içeren poliüretan-silika nanokompozitler ve kaplama performanslarının incelenmesi,' *Doktora Tezi*, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Edirne, 2011.
- [36] M. Kuru ve M. E. Kanat, 'Ev Tipi Soğutma Cihazlarında, Yalıtım Malzemelerine Bağlı Enerji Verimliliğinin Sayısal ve Deneysel İncelenmesi,' *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, vol. 22, pp. 172-180, 2018.
- [37] S. Şenada, 'Poliüretan Esaslı Süperhidrofobik Yüzey Kaplama Materyallerinin Geliştirilmesi,' *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul, 2016.
- [39] J. O. Akindoyo, M. Beg, S. Ghazali, M. R. Islam, N. Jeyaratnam, & A.R. Yuvaraj, 'Polyurethane types, synthesis and applications—a review,' *Rsc Advances*, vol. 6, no. 115, pp. 114453-114482, 2016.
- [40] S. S. Erdem, G. A. Özpınar & A. Güngör, 'Diizosiyanatların Polimerleşme Aktivitelerinin Hesapsal Yöntemlerle İncelenmesi,' *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, vol. 23, no. 1, pp. 33-45, 2011.

- [41] G. Odian, Principles of polymerization. John Wiley & Sons, 2004.
- [42] B. Wang, Y. L. Cheng, Y. Liu, P. Chen, D. Li & R. Ruan, 'Properties of rigid polyurethane foams prepared from recycled aircraft deicing agent with hexamethylene diisocyanate,' Journal of applied polymer science, vol. 127, no. 3, pp. 1458-1465, 2013.
- [43] L. T. Yang, C. S. Zhao, C.L. Dai, L. Y. Fu, & S. Q. Lin, 'Thermal and mechanical properties of polyurethane rigid foam based on epoxidized soybean oil,' Journal of Polymers and the Environment, vol. 20, pp. 230-236, 2012.
- [44] R. W. McCabe and A. Taylor, 'Synthesis of novel polyurethane polyesters using the enzyme *Candida antarctica* lipase B.' Green Chemistry, vol. 6, no. 3, pp. 151-155, 2004.
- [45] M. A. Mosiewicki, G. A. Dell'Arciprete, M. I. Aranguren & N. E. Marcovich, 'Polyurethane foams obtained from castor oil-based polyol and filled with wood flour,' Journal of composite materials, vol. 43, no. 25, pp. 3057-3072, 2009.
- [46] K. Ashida, Polyurethane and related foams: chemistry and technology. CRC press, 2006.
- [47] T. Viswanathan, A. Toland, R. Q. Liu & N.R. Jagannathan, 'Sugar polyether polyols for rigid polyurethanes—propoxylation of disaccharides under alkaline condition,' Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters, vol. 28, no. 3, pp. 95-100, 1990.
- [48] N. Oğuz, 'Farklı Hammaddelerden Poliüretan Köpüklerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu,' Doktora Tezi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2018.
- [49] M. Szycher, Szycher's handbook of polyurethanes. CRC press, 1999.
- [50] C. D. Han, Multiphase flow in polymer processing. In Rheology: Volume 3: Applications. Boston, MA: Springer US. pp. 121-128, 1981.
- [51] İklim Değişikliği Başkanlığı, <https://iklim.gov.tr/montreal-protokolu-i-38>, 29.12.2023.
- [52] H. S. Lim, S. H. Kim & B. K. Kim, 'Effects of silicon surfactant in rigid polyurethane foams,' Express Polym. Lett, vol. 2, no.3, pp. 194-200, 2008.
- [53] Y. Karel, 'Bitkisel yağ bazlı polyol üretimi ve esnek poliüretan sünger üretiminde kullanılması,' Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2010.
- [54] M. Ionescu, The General Characteristics of Oligo-Polyols, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Buist, J., Chapter 3. Rapra Technology Limited, United Kingdom, pp. 31-50, 2005.
- [55] H. Sevim, 'Doğal kaynaklı poliöl içeren poliüretanların hazırlanması ve özelliklerinin belirlenmesi,' Yüksek Lisans Tezi. Yalova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yalova, 2018.
- [56] A. Y. Erensayın, 'Bitkisel yağlardan poliüretan sünger poliölünün üretimine zeolit katalizörlerin etkisi,' Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara, 2019.

- [57] G. B. Kılıç ve A.G. Karahan, ‘Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve laktik asit bakterilerinin tanısında kullanılması,’ Gıda, vol. 35, no. 6, s. 445-452, 2010.
- [58] Y. Süzen, “Kırmızı ötesi spektroskopisinin uygulamaları,” Aletli Analiz Laboratuvarı, Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Yayınları, Eskişehir, 2010.
- [59] S. Özenler, ‘Sert Poliüretan Köpük Üretiminde Kullanılmak Üzere Polieter Poliöl Sentezi ve Karakterizasyonu,’ Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir, 2015.
- [60] B. Büken, H. B. Üner, Ü. Çetinkaya, A. S. Çağdır & Ş. B. Kırangil, ‘Adli Tıpta Taramalı Elektron Mikroskobu Uygulamaları,’ Adli Tıp Bülteni, vol. 6, no. 1, s. 23-31, 2001.
- [61] E. ISO, ‘11925-2. Reaction to Fire Tests—Ignitability of Products Subjected to Direct Impingement of Flame—Part. 2: Single-Flame Source Test,’ CEN: Brussels, Belgium, 2020.
- [62] Korkmaz Panel Yangın Testleri ve Sınıflandırma, <https://docplayer.biz.tr/amp/10537057-Yapi-malzemelerinin-yangina-tepki-siniflarinin-belirlenebilmesi-icin-ozet-tablo-tutusabilirlik-30-sn-tutusabilirlik-15-sn.html>, 7.01.2024.
- [63] U. Laboratories, ‘UL 94, Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances,’ ISBN 0-7629-0082-2.
- [64] I. E. DIN, ‘Plastics—Determination of burning behaviour by oxygen index—Part 2: Ambient-temperature test (ISO 4589-2: 1996+ Amd. 1: 2005) (includes Amendment A1: 2006) English version of DIN EN ISO 4589-2,’ 2006.
- [65] E. D. Metin, E. Nahirci, ‘Sürdürülebilir Gelecek İçin: Biyo Poliöl İçeren Sert Poliüretan Köpükler,’ Putech&Composites, vol. 72, s. 42-48, 2023.
- [66] L. M. de Espinosa and M. A. Meier, ‘Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!’ European Polymer Journal, vol. 47, no. 5, pp. 837-852, 2011.
- [67] Y. Li, X. Luo and S. Hu, Bio-based polyols and polyurethanes. p. 79, 2015.
- [68] A. Fridrihsone, F. Romagnoli, V. Kirsanovs & U. Cabulis, ‘Life Cycle Assessment of vegetable oil based polyols for polyurethane production,’ Journal of Cleaner Production, vol. 266, 2020.
- [69] Mikro Teknik, <https://www.mikroteknik.com.tr/urunler/hint-yagi/>, 19.01.2024.
- [70] A. Dağdelen ve Y. Yüksel, ‘Yağlı tohum çeşidi ve transesterifikasyon yöntemlerinin biyoyakıt üretimine ve kalitesine etkileri,’ Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, vol. 5, s. 107-117, 2016.
- [71] G. Roy, Novel Approaches for Synthesis of Polyols from Soy Oils, Faculty of Forestry Universty of Toronto, 2009.
- [72] Ataman Kimya, https://www.atamanchemicals.com/soybean-oil_u24814/?lang=TR, 19.01.2024.

- [73] H. Dai, L. Yang, B. Lin, C. Wang & G. Shi, 'Synthesis and characterization of the different soy-based polyols by ring opening of epoxidized soybean oil with methanol, 1, 2-ethanediol and 1, 2-propanediol,' *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 86, pp. 261-267, 2009.
- [74] Y. Li, X. Luo, S. Hu, Y. Li, X. Luo & S. Hu, 'Polyols and polyurethanes from vegetable oils and their derivatives' *Bio-based polyols and polyurethanes*, pp. 15-43, 2015.
- [75] H. Ünver, 'Soya Yağı Bazlı Poliöl ile Karboksillenmiş-poli(etilen glikol) Polimerinin Kondenzasyon Tepkimesi ile Çapraz Bağlı Polimerlerin Hazırlanması,' Yüksek Lisans Tezi. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara, 2017.
- [76] H. Sardon, D. Mecerreyes, A. Basterretxea, L. Averous & C. Jehanno, 'From lab to market: current strategies for the production of biobased polyols,' *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 9, no. 32, pp.10664-10677, 2021.
- [77] E. Öz, 'Mannich reaksiyonu ile çinko iyodür katalizörlüğünde amino karbonil bileşiklerinin sentezi,' Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Sakarya, 2011.
- [78] N. Sevimler, 'Mannich kondenzasyonla katyonik polimer elde edilmesi,' Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul, 1994.
- [79] L. Y. Yivlik, 'Modifiye Ketonik Reçinelerin Poliüretan Üretiminde Kullanımı,' Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul, 2016.
- [80] Ö. Erken, 'Mannich reaksiyonunun bazı ketonlara uygulanması,' Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul, 2018.
- [81] D. Yerleşti, 'Fosfor Grupları İçeren Epokside Soya Yağı Esaslı Poliollerin Sentezi ve Alev Geciktirici Özelliklerinin İncelenmesi,' Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul, 2017.
- [82] Bilim ve Teknik,
https://bilimteknik.tubitak.gov.tr/system/files/makale/ayiklanan_basliksiz_sayfalar_46.pdf, 7.01.2024.
- [83] M. Dede, 'Dopo içeren monomerlerin sentezi, karakterizasyonu ve poliester, poliüretan formülasyonunda kullanılarak alev geciktirici özelliklerinin incelenmesi,' Yüksek Lisans, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 2016.
- [84] Y. Liu and Q. Wang, 'The investigation on the flame retardancy mechanism of nitrogen flame retardant melamine cyanurate in polyamide 6,' *Journal of polymer research*, vol. 16, pp. 583-589, 2009.
- [85] H. Liang, A. Asif & W. Shi, 'Thermal degradation and flame retardancy of a novel methacrylated phenolic melamine used for UV curable flame retardant coatings,' *Polymer degradation and stability*, vol. 87, no. 3, pp. 495-501, 2005.

- [86] M. Dogan, S. D. Dogan, L. A. Savas, G. Ozcelik & U. Tayfun, 'Flame retardant effect of boron compounds in polymeric materials,' *Composites Part B: Engineering*, 222, 2021.
- [87] S. Zhang and A. R. Horrocks, 'A review of flame retardant polypropylene fibres,' *Progress in Polymer Science*, vol. 28, no. 11, pp. 1517-1538, 2003.
- [88] N. Ç. Yiğit, 'Alev geciktirici polimerlerin sentezine yönelik güncel yaklaşımlar,' *Journal of innovative engineering and natural science*, vol. 2, no. 2, pp. 95-113, 2022.
- [89] M. Kaya, 'Alev geciktirici ve duman bastırıcı katkı maddeleri,' *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, vol. 11, no. 2, pp. 77-88, 1998.
- [90] A. König, U. Fehrenbacher, T. Hirth & E. Kroke, 'Flexible polyurethane foam with the flame-retardant melamine,' *Journal of cellular plastics*, vol. 44, no. 6, pp. 469-480, 2008.
- [91] M. Thirumal, D. Khastgir, G. B. Nando, Y. P. Naik & N. K. Singha, 'Halogen-free flame retardant PUF: Effect of melamine compounds on mechanical, thermal and flame retardant properties,' *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, no. 6, pp. 1138-1145, 2010.
- [92] L. Zhang, M. Zhang, L. Hu & Y. Zhou, 'Synthesis of rigid polyurethane foams with castor oil-based flame retardant polyols,' *Industrial Crops and Products*, vol. 52, pp. 380-388, 2014.
- [93] J. Zhang, J. Tang and J. X. Zhang, 'Polyols Prepared from Ring Opening Epoxidized Soybean Oil by a Castor Oil-Based Fatty Diol.' *Hindawi Publishing Corporation International Journal of Polymer Science*, pp. 1-8, 2015.
- [94] N. B. Colthup, 'Spectra-structure correlations in the infra-red region,' *JOSA*, vol. 40, no. 6, pp. 397-400, 1950.

FONKSİYONEL GRUPLARA KARŞILIK GELEN DALGA SAYISI

FONKSİYONEL GRUPLARA KARŞILIK GELEN DALGA SAYISI [94]

Grup (Frekans)	Dalga Sayısı cm^{-1}	Dalga Boyu, λ (μm)
A. Hidrokarbon kromofor		
1. C-H Esnemesi		
a. Alken	2962 – 2853	3.38 – 3.51
b. Alken (monosübstitüe, vinil)	3040 – 3010	3.29 – 3.32
Alken (disübstitüe, cis)	3095 – 3075	3.23 – 3.25
Alken (disübstitüe, trans)	3040 – 3010	3.29 – 3.32
Alken (disübstitüe, ikiz)	3095 – 3075	3.23 – 3.25
Alken (trisübstitüe)	3040 – 3010	3.29 – 3.32
c. Alkin	3300	3.03
d. Aromatik	3030	3.30
2. C-H Eğilme titreşimleri		
a. Alkan (C-H)	1340	7.46
Alkan (-CH ₂)	1845 – 1445	6.74 – 6.92
Alkan (-CH ₃)	1470 – 1430	6.80 – 7.00
Alkan (Simetrik dimetil)	1380 – 1370	7.25 – 7.30
Alkan (tersiyer butil)	1385 – 1380	7.22 – 7.25
Alkan (tersiyer butil)	1370 – 1365	7.30 – 7.33
Alkan (tersiyer butil)	1395 – 1385	7.17 – 7.22
Alkan (tersiyer butil)	1365 –	7.33
b. Alken (monosübstitüe, vinil)	995 – 985	10.05 – 10.15
Alken (monosübstitüe, vinil)	915 – 905	10.93 – 11.05
Alken (monosübstitüe, vinil)	1420 – 1410	7.04 – 7.09
Alken (disübstitüe, cis)	690 –	14.15
Alken (disübstitüe, trans)	970 – 960	10.31 – 10.42
Alken (disübstitüe, simetrik)	1310 – 1295	7.64 – 7.72
Alken (disübstitüe, simetrik)	895 – 885	11.17 – 11.30
Alken (disübstitüe, simetrik)	1420 – 1410	7.04 – 7.09
Alken (trisübstitüe)	840 – 790	11.90 – 12.66
c. Alkin	630	15.9
d. Aromatik sübstitüsyon		
Yanyana 5 hidrojen	750	13.3
Yanyana 5 hidrojen	700	14.3
Yanyana 4 hidrojen	750	13.3
Yanyana 3 hidrojen	780	12.8
Yanyana 2 hidrojen	830	12.0
1 hidrojen atomu	880	11.3
3. C-C doymamış bağ esnemeleri		
a. Alken (konjüge olmayan)	1680 -1620	5.95 – 6.17
Alken (monosübstitüe, vinil)	1645	6.08
Alken (disübstitüe, cis)	1658	6.03
Alken (disübstitüe, trans)	1675	5.97
Alken (disübstitüe, simetrik)	1653	6.05
Alken (trisübstitüe)	1669	5.99
Alken (tetrasübstitüe)	1669	5.99
Dien	1600	6.25
b. Alkin (monosübstitüe)	2140 – 2100	4.67 – 4.76
Alkin (disübstitüe)	2260 – 2190	4.42 – 4.57
c. Allen	1960	5.1
Allen	1060	9.4
d. Aromatik	1600	6.25
Aromatik	1580	6.33
Aromatik	1500	6.67
Aromatik	1450	6.90

Grup (Frekans)	Dalga Sayısı cm^{-1}	Dalga Boyu, λ (μm)
B. Karbonil Kromofor		
1. Keton esneme titreşimleri		
a. Doymuş, asiklik	1725 – 1705	5.80 – 5.87
b. Doymuş, siklik		
6 üyeli halka (ve daha yüksek)	1725 – 1705	5.80 – 5.87
5 üyeli halka	1750 – 1740	5.71 – 5.75
4 üyeli halka	1775	5.63
c. α , β doymamış, asiklik	1685 – 1665	5.94 – 6.01
d. α , β doymamış, siklik		
6 üyeli halka (ve daha yüksek)	1685 – 1665	5.94 – 6.01
5 üyeli halka	1725 – 1708	5.80 – 5.85
e. α , β , α , β doymamış, asiklik	1670 – 1663	5.99 – 6.01
f. Aril	1700 – 1680	5.88 – 5.95
g. Diaril	1670 – 1660	5.99 – 6.02
h. α -diketon	1730 – 1710	5.78 – 5.85
i. β -diketon (enol)	1640 – 1540	6.10 – 6.50
j. 1,4 Kimon	1690 – 1660	5.92 – 6.02
k. Keton	2150	4.65
2. Aldehitler		
a. Karbonil esneme titreşimleri		
Doymuş, alifatik	1740 – 1720	5.75 – 5.81
α , β doymamış alifatik	1705 – 1680	5.87 – 5.95
α , β , γ , δ doymamış alifatik	1680 – 1660	5.95 – 6.02
Aril	1715 – 1695	5.83 – 5.90
b. C-H esneme titreşimleri	2900 – 2820	3.45 – 3.55
	2775 – 2700	3.60 – 3.70
3. Ester esneme titreşimleri		
a. Doymuş, asiklik	1750 – 1735	5.71 – 5.76
b. Doymuş, siklik		
δ -laktonlar (ve daha büyük halkalar)	1750 – 1735	5.71 – 5.76
γ -Laktonlar	1780 – 1760	5.62 – 5.68
β -Laktonlar	1820 –	5.50
c. Doymamış		
Vinil ester tipi	1800 – 1770	5.56 – 5.65
α , β doymamış ve aril	1730 – 1717	5.78 – 5.82
α , β doymamış δ -lakton	1730 – 1717	5.78 – 5.82
α , β doymamış γ -Lakton	1760 – 1740	5.68 – 5.75
α , γ doymamış γ -Lakton	1760 – 1740	5.56
α , γ doymamış γ -Lakton	1800	5.70 – 5.75
d. α -Ketoesterler	1755 – 1740	6.06
e. β -Ketoesterler (enol)	1650	5.62 – 5.75
f. Karbonatlar	1780 – 1740	
4. Karboksilik Asitler		
a. Karbonil esneme titreşimleri		5.80 – 5.88
Doymamış, alifatik	1725 – 1700	5.88 – 5.95
α , β doymamış, alifatik	1715 – 1680	5.88 – 5.95
Aril	1700 – 1680	3.70 – 4.00
b. Karboksil esneme (bağlı)	2700 – 2500	6.21 – 6.45
c. Karboksilat esnemesi	1610 – 1650	7.15 – 7.69
	1400 – 1300	
5. Anhidrit esneme titreşimleri		
a. Doymuş, asiklik	1850 – 1800	5.41 – 5.56
	1790 – 1740	5.59 – 5.75
	1790 – 1740	5.47 – 5.62
b. α , β doymamış ve aril ve asiklik	1830 – 1780	5.65 – 5.81
	1770 – 1720	

Grup (Frekans)	Dalga Sayısı cm^{-1}	Dalga Boyu, λ (μm)
c. Doymamış, 5 üyeli halka	1770 – 1720	5.65 – 5.81
	1870 – 1820	5.35 – 5.49
α , β doymamış 5 üyeli halka	1800 – 1750	5.56 – 5.71
	1850 – 1800	5.41 – 5.56
6. Açıl halojenür esneme titreşimleri		
a. Açıl fluorür	1850	5.41
b. Açıl klorür	1795	5.57
c. Açıl bromür	1810	5.53
d. α , β doymamış ve aril	1780 – 1750	5.61 – 5.72
	1750 – 1720	5.72 – 5.82
e. COF ₂	1928	5.19
f. COCl ₂	1828	5.47
g. COBr ₂	1828	5.47
7. Amitler		
a. Karbonil esneme titreşimleri		
Primer katı ve derişik çözelti	1650	6.06
Primer seyreltik çözelti	1690	5.92
Sekonder katı ve derişik çözelti	1680 – 1630	5.95 – 6.14
Sekonder seyreltik çözelti	1700 – 1670	5.88 – 5.99
Tersiyer katı ve tüm çözeltiler	1670 – 1630	5.99 – 6.14
Siklik, δ laktamlar seyreltik çözelti	1680	5.95
Siklik, γ laktamlar seyreltik çözelti	1700	5.88
Siklik, γ laktamlar bir başka halkaya bağlı, seyreltik çözelti	1750 – 1700	5.71 – 5.88
Siklik, β laktamlar seyreltik çözelti	1760 – 1730	5.68 – 5.78
Siklik, β laktamlar bir başka halkaya bağlı, seyreltik çözelti	1780 – 1770	5.62 – 5.65
Üreas, asiklik	1660	6.02
Üreas, siklik, 6 üyeli halka	1640	6.10
Üreas, siklik, 5 üyeli halka	1720	5.81
Üretanlar	1740 – 1690	5.75 – 5.92
İmitler, asiklik	1710	5.85
	1700	5.88
	1710	5.85
İmitler, siklik, 6 üyeli halka	1700	5.88
İmitler, siklik, α , β doymamış, 6 üyeli halka	1730	5.78
	1670	5.99
İmitler, siklik, 5 üyeli halka	1770	5.65
	1700	5.88
İmitler, siklik, α , β doymamış, 5 üyeli halka	1790	5.59
	1710	5.85
b. N-H esneme titreşimleri		
Primer, serbest	3500	2.86
	3400	2.94
Primer, bağlı	3350	2.99
	3180	3.15
Sekonder, serbest	3430	2.92
Sekonder, bağlanmış	3320 – 3140	3.00 – 3.20

Grup (Frekans)	Dalga Sayısı cm^{-1}	Dalga Boyu, λ (μm)
c. N-H eğilme titreşimleri		
Primer amitler,seyreltik çözelti	1620 – 1590	6.17 – 6.29
Sekonder amitler,seyreltik çözelti	1550 – 1510	6.45 – 6.62
C.Çeşitli kromofor gruplar		
1. Alkol ve Fenoller		
a. O-H esneme titreşimleri		
Serbest O-H	3650 – 3590	2.74 – 2.79
Moleküller arası hidrojen bağı (seyreltmekle değişen)	3550 – 3450	2.82 – 2.90
Tek köprülü bileşikler	3400 – 3200	2.94 – 3.13
Polimerik asosiyasyon		
Molekül içi hidrojen bağı (seyreltmekle değişmeyen)	3570 – 3450	2.08 – 2.90
Tek köprülü bileşikler	3200 – 2500	3.10 – 4.00
Kelat bileşikleri		
b. O-H eğilme ve C-O esneme titreşimleri		
Primer alkoller	1050	9.50
	1350 – 1260	7.40 – 7.90
Sekonder alkoller	1100	9.10
	1350 – 1260	7.40 – 7.90
Tersiyer alkoller	1150	8.70
	1410 – 1310	7.10 – 7.60
Fenoller	1200	8.30
	1410 – 1310	7.10 – 7.60
2. Aminler		
a. N-H esneme titreşimleri		
Primer, serbest	3500	2.86
	3400	2.94
Sekonder, serbest	3500 – 3310	2.86 – 3.02
İminler (N-H)	3400 – 3300	2.94 – 3.03
Amin tuzları	3130 – 3030	3.20 – 3.30
b. N-H eğilme titreşimleri		
Primer	1650 – 1590	6.06 – 6.29
Sekonder	1650 – 1550	6.06 – 6.45
Amin tuzları	1600 – 1575	6.25 – 6.35
	1500	6.67
c. C-N titreşimleri		
Aromatik, primer	1340 – 1250	7.46 – 8.00
Aromatik, sekonder	1350 – 1280	7.41 – 7.81
Aromatik, tersiyer	1360 – 1310	7.36 – 7.64
Alifatik	1200 – 1020	8.20 – 9.80
3. Doymamış azotlu bileşikler		
a. C≡N esneme titreşimleri		
Alkil nitriller	2260 – 2240	4.42 – 4.46
Doymamış alkil nitriller	2235 – 2215	4.47 – 4.51
Aril nitriller	2240 – 2220	4.46 – 4.50
İsosyanatlar	2275 – 2240	4.40 – 4.46
İsosiyantürler	2220 – 2070	4.50 – 4.83
b. C=N – esneme titreşimleri (iminler, oksimler)		
Alkil bileşikleri	1690 – 1640	5.92 – 6.10
Doymamış bileşikler	1660 – 1630	6.02 – 6.14

Grup (Frekans)	Dalga Sayısı cm^{-1}	Dalga Boyu, λ (μm)
c. – N=N- esneme titreşimleri Azo bileşikleri	1630 – 1575	6.14 – 6.35
d. –N=C=N- esneme titreşimleri dimitler	2155 – 2130	4.64 – 4.70
e. N ₃ , esneme titreşimleri, azotürler	2160 – 2120 1340 - 1180 1570 -1500	4.63 – 4.72 7.46 – 8.48 6.37 – 6.67
f. C-NO ₂ nitrobileşikleri Aromatik	1370 - 1300 1570 – 1550 1650 – 1600	7.30 – 7.70 6.37 – 6.45 6.06 – 6.25
Alifatik	1300 – 1250	7.70 – 8.00
g. O-NO ₂ , nitratlar	1600 – 1500 1680 -1650	6.25 – 6.67 5.95 – 6.06
h. C-NO nitroso bileşikleri	1625 - 1610	6.15 – 6.21
i. O-NO nitritler		
4. Halojenli bileşiklerde, C-X esneme titreşimleri	1400 – 1000 800 – 600	7.10 – 10.00 12.50 – 16.6
a. C-F	600 – 500	16.60 – 20.00
b. C-Cl	500	20.00
c. C-Br		
d. D. C-I	2600 -2550	3.85 – 3.92
5. Sülfür bileşikleri	1200 – 1050	8.33 – 9.52
a. S-H esneme titreşimleri		
C=S esneme titreşimleri	1070 – 1030	9.35 – 9.71
S=O esneme titreşimleri	1160 – 1140	8.62 – 8.77
Sülfoksitler	1350 – 1300	7.41 – 7.69
Sülfonlar	1230 - 1150 1430 – 1350	8.13 – 8.70 7.00 – 7.41
Sülfidler	1185 - 1165 1370 – 1340	8.44 – 8.59 7.30 – 7.46
Sülfonil klorürler	1180 - 1140 1350 – 1300	8.48 – 8.77 7.41 – 7.69
Sülfonamidler	1210-1150 1060 – 1030	8.27 – 8.70 9.43 – 9.71
Sülfonik asitler	650 –	15.40

B

KÜÇÜK ALEV TESTİ YANGINA TEPKİ SINIFLARI

KÜÇÜK ALEV TESTİ YANGINA TEPKİ SINIFLARI [62]

Test Metodu	Yangına Tepki Sınıfları	
	E	D, C, B
EN ISO 11925-2	Tutuşa bilirlık: 15 sn	Tutuşa bilirlık: 30 sn



C

UL-94 YANMAZLIK TESTİ YANMAYA TEPKİ SINIFLARI

UL-94 YANMAZLIK TESTİ YANMAYA TEPKİ SINIFLARI

UL-94 Yanma sınıfı	V ₀	V ₁	V ₂	HB
Alev uygulanmasından sonra yanma süresi, sn	≤10	≤30	≤30	Yavaş yanma ≤76 mm/dk
Toplam yanma süresi, sn	≤50	≤250	≤250	
Alevin 2. kez uygulanmasından sonra yanma süresi, sn	≤30	≤60	≤60	
Numuneden damlama gözlemlendi mi?	Hayır	Evet	Evet	
Numune tamamen yandı mı?	Hayır	Hayır	Hayır	

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. E. D. Metin, S. Deniz, 'Synthesis and Applications of Bio-Based Mannich Polyol with Cardanol Obtained from Cashew Nuts Liquid,' in proceedings of the 19th Asian Chemical Congress, 2023, pp. 136.
2. E. D. Metin, S. Deniz, 'Synthesis of Biobased Polyurethane Nanocomposites Using Different Nanoparticles and Investigation of Mechanical Properties and Inflammabilities,' in proceedings of the 19th Asian Chemical Congress, 2023, pp. 326-327.

