



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



POLİÜRETAN KÖPÜKLERİN SES ABSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

TUĞÇE KARUL BESLEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Polimer Bilimi ve
Teknolojisi Anabilim Dalı

DANIŞMAN
Doç. Dr. Burcu OKTAY

İSTANBUL, 2024



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



POLİÜRETAN KÖPÜKLERİN SES ABSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

TUĞÇE KARUL BESLEN

526621012

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Polimer Bilimi ve Teknolojisi
Anabilim Dalı

DANIŞMAN
Doç. Dr. Burcu OKTAY

İSTANBUL, 2024

MARMARA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Tuğçe KARUL BESLEN'in "Poliüretan Köpüklerin Ses Absorpsiyon Özelliklerinin Geliştirilmesi" başlıklı tez çalışması, xxxxxx tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Adı SOYADI (Danışman)
Marmara Üniversitesi(İMZA).....

Doç.Dr. Adı SOYADI (Üye)
Marmara Üniversitesi(İMZA).....

Dr. Öğr. Üyesi Adı SOYADI (Üye)
Marmara Üniversitesi(İMZA).....

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 31/05/2011 tarih ve 12345 sayılı kararı ile Tuğçe KARUL BESLEN'in Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Bülent MERTOĞLU

ÖNSÖZ

Tezimi hazırlarken yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Burcu Oktay'a, laboratuvar ve testler esnasında bana hep yardımcı olan iş arkadaşlarıma, okulda yardımlarını esirgemeyen ve zor anlarımda hep beni destekleyen okul arkadaşım Esat Güner Demirbilek'e ve beni hep destekleyen eşim Orçun Beslen'e teşekkürlerimi sunarım.



İçindekiler

ÖNSÖZ	4
İÇİNDEKİLER.....	5
ÖZET	6
ABSTRACT	7
KISALTMALAR/ABBREVIATIONS.....	8
ŞEKİL	9
TABLO LİSTESİ/LIST OF TABLES	10
1. GİRİŞ	11
1.1. GİRİŞ VE AMAÇ	11
1.2. POLİÜRETAN.....	12
1.2.1. POLİOLLER.....	13
1.2.2. İZOSİYANATLAR	15
1.2.3. POLİÜRETAN REAKSİYONU.....	20
1.3. DERİN ÖTEKTİK SOLVENTLER (DES).....	20
1.4. GRAFEN	22
1.5. SES ABSORPSİYONU.....	24
2. MATERYAL VE YÖNTEM	25
2.1. CİHAZLAR.....	25
2.2. KİMYASALLAR.....	25
2.3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	26
2.3.1. DES VE DES-GRAFEN OKSİT SİSTEMLERİN HAZIRLANMASI	26
2.3.2 POLİÜRETAN SÜNGERİN HAZIRLANMASI.....	28
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
3.1. SIVI POLİÜRETAN ÖRNEKLERİN REAKSİYON PROFİLİ TAKİBİ.....	30
3.2. POLİÜRETAN SÜNGER ÖRNEKLERİN YAPISAL KARAKTERİZASYONU	32
3.3. POLİÜRETAN SÜNGER ÖRNEKLERİNİN MORFOLOJİK ANALİZLERİ	32
3.4. POLİÜRETAN SÜNGER ÖRNEKLERİNİN TERMAL ANALİZLERİ	33
3.5. POLİÜRETAN SÜNGER ÖRNEKLERİNİN AKUSTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	36
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	41
KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	45

ÖZET

POLIÜRETAN KÖPÜKLERİN SES ABSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Gelişen teknolojiyle birlikte kimya sektöründe ve sanayide birçok değişiklik meydana gelmektedir. Karbon ayak izinin azaltılması, bu değişikliklerin en önemlilerinden biridir. Örneğin otomotiv sektöründe benzinli araçların yerini elektrikli araçlar almaktadır. Bu değişimler oldukça çevreci olmakla birlikte, kullanıcı memnuniyetini de göz önünde bulundurmak gerektiğinden oluşabilecek sorunlara da uygun çözümler geliştirmek gerekmektedir. Benzinli araçlarda duyulan motor sesi elektrikli araçlarda yoktur. Bu durum sürüş esnasında yol, lastik gürültüsü ve dış gürültülerin araç içinden daha fazla duyulmasına sebep olmaktadır. Ayrıca aküden gelen sıcaklık da bir başka sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu amaçla gözenekli yapıya sahip poliüretan malzemeler kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında ses absorpsiyonu sağlayacak gözenekli poliüretan malzemeler geliştirilmiştir. Poliüretan köpük malzeme içerisinde ses absorpsiyonu sağlaması amacıyla grafen oksit katkı eklenmiştir. Fakat grafen oksit homojenlik problemi nedeniyle genellikle polimer veya diğer nanoparçacıklarla beraber kullanılmaktadır. Bu katkılarla beraber grafen oksit daha düzenli dağılım göstermektedir. Bu tez çalışmasında literatürdeki çalışmalardan farklı olarak, grafen oksit derin ötektik çözücü (deep eutectic solvent) (DES) ile poliüretan sistemi içerisinde dağıtılmıştır. Kullanılacak DES'in poliüretan köpük için katalitik etki, mekanik özelliklerin gelişmesi ve toksik olmaması sebebiyle çevre dostu olma özellikleri kazandırılmıştır. Aynı zamanda DES-grafen oksit yapısının sıvı olması uygulamada büyük kolaylıklar sağlamaktadır. Bu tez çalışmasında öncelikle farklı içeriklere sahip DES hazırlanmış ve grafen ile DES-grafen oksit kompleksleri oluşturulmuştur. Bu kompleksler farklı oranlarda polioller ve izosiyanat içerisine eklenerek farklı içerik ve oranlarda poliüretan köpükler hazırlanmıştır. Hazırlanan köpüklerin yapısal, termal, mekanik, ısı ve ses absorpsiyon ve ses iletim kaybı (transmission) özellikleri incelenmiştir.

ABSTRACT

IMPROVEMENT OF SOUND ABSORPTION PROPERTIES OF POLYURETHANE FOAMS

With advancing technology, many changes are occurring in the chemical industry and manufacturing. One of the most important of these changes is the reduction of the carbon footprint. For example, in the automotive industry, electric vehicles are replacing gasoline-powered ones. While these changes are environmentally friendly, it is also necessary to develop suitable solutions for potential issues, considering user satisfaction. The engine noise in gasoline vehicles is absent in electric vehicles, leading to increased perception of road, tire, and external noises inside the vehicle during driving. Additionally, the heat from the battery is another issue. For this purpose, porous polyurethane materials are used. In this thesis, porous polyurethane materials that provide sound absorption have been developed. Graphene oxide was added to the polyurethane foam material to enhance sound absorption. However, due to the homogeneity problem, graphene oxide is usually used together with polymers or other nanoparticles. With these additives, graphene oxide shows a more uniform distribution. Unlike studies in the literature, in this thesis, graphene oxide was dispersed within the polyurethane system using a deep eutectic solvent (DES). The DES used provides the polyurethane foam with catalytic effects, improved mechanical properties, and environmental friendliness due to its non-toxic nature. Additionally, the liquid state of the DES-graphene oxide structure offers significant practical advantages. In this thesis, DES with different contents was first prepared, and DES-graphene oxide complexes were formed. These complexes were added to polyol and isocyanate in different ratios to prepare polyurethane foams with varying contents and proportions. The structural, thermal, mechanical, heat, and sound absorption and transmission properties of the prepared foams were examined.

KISALTMALAR/ABBREVIATIONS

DES : Deep Eutektik Solvent

PU : Poliüretan

Tg : Camsı Geçiş Sıcaklığı

DSC : Diferansiyel Taramalı Calorimetre

TGA : Termogravimetrik Analiz

FTIR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

GO : Grafen Oksit

DES_GO : Deep Eutektik Solvent- Grafen Oksit karışımı

ŞEKİL

Şekil 1.1 Poliüretanın Sert ve Soft Kısımlarının Farklı Gösterimleri.....	14
Şekil 1.2. TDI'ın Kimyasal Yapısı.....	17
Şekil 1.3. Saf MDI'ın Kimyasal Yapısı.....	18
Şekil 1.4. Poliüretan Reaksiyonu.....	20
Şekil 1.5. Grafenin Yapısı.....	22
Şekil 1.6. Monoatomik Grafen Oksit Tabakası.....	23
Şekil 2.1. Hazırlanan DES Formülasyon Görselleri.....	27
Şekil 2.2. Homojen Grafen Oksit Katkılı DES Formülasyon Görselleri.....	28
Şekil 2.3. Polimix ve Grafen Oksitli DES karışımı formülasyon görselleri.....	29
Şekil 3.1. Hazırlanan Formülasyonların Foamat Test Grafiği	30
Şekil 3.2. Hazırlanan Formülasyonların FTIR Spektrumları	32
Şekil 3.3. Poliüretan Süngerlerin Mikroskop Görüntüleri	33
Şekil 3.4. Hazırlanan Poliüretan Örneklerin TGA Eğrileri	34
Şekil 3.5. Hazırlanan Poliüretan Örneklerin DTG Eğrileri.....	35
Şekil 3.6. Poliüretan Köpük Örneklerinin Absorpsiyon Test Sonuçları Grafiği	37
Şekil 3.7. Poliüretan Köpük Örneklerinin Transmisyon Test Sonuçları Grafiği	39

TABLO LİSTESİ/LIST OF TABLES

Tablo 1.1. Poliüretan Köpükler İçin Genel Uygulamalar.....	13
Tablo1.2. Aromatik İzosiyanatlar.....	16
Tablo 1.3. Alifatik İzosiyanatlar.....	19
Tablo 2.1. DES hazırlanırken kullanılan Kimyasallar.....	26
Tablo 2.2. Hazırlanan DES Formülasyonları.....	27
Tablo 2.3. Grafen Oksit İçeren DES Formülasyonları.....	28
Tablo 2.4. Polimiks Formülasyonu.....	29
Tablo 2.5. Polimiks ve Grafen Oksitlili DES Karışımı Formülasyonları.....	29
Tablo 3.1. Hazırlanan Formülasyonların Foamat Sonuçları.....	31
Tablo 3.2. Poliüretan süngerlerin T%5 ,T%50 kütle kayıpları değerleri	33
Tablo 3.3. Poliüretan köpüklerin DSC Sonuçları	35
Tablo 3.4. Frequency [Hz] Absorpsiyon Değerleri Tablosu	36
Tablo 3.5. Frequency [Hz] Sound Transmission Loss [dB] Tablosu.....	38

1. GİRİŞ

1.1. Giriş ve Amaç

Günümüzde çevre dostu ve sürdürülebilir teknolojilere olan taleplerin artmasıyla birlikte, elektrikli araçlar otomotiv endüstrisinde önemli bir konum kazanmıştır. Elektrikli araçlar, benzinli ve dizel araçlara kıyasla daha az karbon salınımı yapmaları, fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmaları ve çevreye daha az zarar vermeleri gibi avantajlarıyla geleceğin ulaşımının kilit unsurlarından biri olarak değerlendirilmektedir. 2030 yılında yeni araçların 40% 'inin elektrikli araç olacağı, 2040 yılında istese yeni satılan araçların neredeyse tamamının elektrikli araç olacağı öngörülmektedir. [1] Ancak, elektrikli araçların yaygınlaşmasında bazı zorluklar bulunmaktadır. Bu zorluklardan biri, içten yanmalı motorlu araçlara göre daha fazla ses ve titreşim üretmeleridir.

Geleneksel içten yanmalı güç aktarma sistemlerinin sağladığı ses maskeleyme etkilerinin eksikliği, araç yolcularını çeşitli yeni ses kaynaklarına açık hale getirir. [2] Bu durum yolculuk performansını olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle, ses yalıtımı elektrikli araç tasarımında giderek daha önemli bir faktör haline gelmektedir.

Bu çalışmada, elektrikli araçlarda ses absorpsiyonunu artırmak için derin ötektik solvent (DES) içinde çözünmüş grafen oksit kullanarak poliüretan bir karışımların hazırlanması amaçlanmaktadır. Reçete ve yapılması planlanan testler deney tasarımı (DoE) yöntemiyle hazırlanacak, böylece birçok varyasyonu inceleme ve yorumlama fırsatı bulunacaktır. Poliüretan, düşük yoğunluk ve mükemmel ses absorpsiyon özellikleri nedeniyle ses yalıtımında yaygın olarak kullanılan bir malzemedir. Grafen de ses absorpsiyonu ve transmisyonu açısından önemli bir malzemedir ancak poliüretan içinde tam olarak dağılamamaktadır. Bu nedenle, derin ötektik solventler kullanılarak grafen oksitin kolay dağılması, sonrasında kararlı olarak kalması ve poliüretan sünger formülasyonları içerisinde de homojen olarak dağılması sağlanacaktır. Böylece, grafen oksit poliüretan sünger içinde homojen bir şekilde dağıldığından ses emilimi artacak ve ses absorpsiyon özelliğinin gelişmesi sağlanacaktır.

Çalışmada, DES içinde homojen dağılan grafen oksit içeren poliüretan köpük malzemelerin ses absorpsiyonunu nasıl etkilediğini, farklı DES sistemlerinin

performansını ve tasarım seçeneklerini değerlendirecektir. Bu çalışma, elektrikli araçların daha sessiz ve konforlu bir sürüş deneyimi sunmasına ve iç mekândaki gürültü düzeyini azaltmaya yönelik önemli bir bilgilerin kazanılmasına katkı sağlayacaktır. Elektrikli araçların yaygınlaşmasıyla birlikte, bu tür geliştirmeler sadece yolcuların konforunu artırmakla kalmayacak, aynı zamanda kentsel alanlardaki gürültü kirliliğinin azaltılmasına da katkı sağlayacaktır. Bu çalışmanın sonuçlarının, otomotiv endüstrisine ve araştırmacılara elektrikli araç tasarımında ses yönetimi konusunda faydalı bilgiler sunması amaçlanmaktadır.

1.2. Poliüretan

Poliüretan yirminci yüzyılın ilk çeyreğinde Otto Bayer ve ekibi tarafından keşfedilmiştir. Bir polyester diolün bir diizosiyanat ile reaksiyonu sonucunda üretilen poliüretanlar, ikinci dünya savaşıyla birlikte kauçuğun yerine kullanılmaya başlanmış ve bu durum poliüretanı oldukça kıymetli hale getirmiştir. [3] İkinci dünya savaşından itibaren poliüretanlar, polimerlerin en dinamik gruplarından biri olarak kabul edilmiş ve günlük hayatın çeşitli alanlarında kullanılan çok yönlü malzemeler haline gelmiştir. Savaşta uçaklarda koruyucu kaplama olarak da kullanılmışlardır. [4] Poliüretanlar, köpükler, elastomerler, termoplastikler, termosetler, yapıştırıcılar, kaplamalar, sızdırmazlık malzemeleri gibi farklı şekillerde kullanılarak yaşam kalitesini önemli ölçüde artırmıştır. Mobilya, yatak süngerleri ve yastıklar, araç koltukları, direksiyon, vites topuzu ve iç/dış trim malzemeleri, ayakkabı tabanları, buzdolapları ve bina ısı yalıtımı gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılan poliüretanlar, modern yaşamın vazgeçilmez malzemelerinden biri haline gelmiştir.[5]

Poliüretanlar, formülasyonda yapılacak çeşitli değişikliklerle ayarlanabilen farklı yoğunluklar, hücre yapıları, köpük morfolojileri, reaksiyon süreleri ve sertlik seviyesi sağlayabilme özelliği ile dikkat çeker. Poliüretanlar, bu özellikleri sayesinde birçok pazarda ve uygulama alanında önemli bir rol oynamaktadır. İlgili pazarların bir kısmı Tablo 1.1'de gösterilmektedir. [5] Bu geniş uygulama çeşitliliği, poliüretanların endüstriyel ve tüketici ürünlerinden otomotiv ve yapı malzemelerine kadar birçok alanda kullanılmasını mümkün kılmaktadır.

Tablo 1.1. Poliüretan Köpükler İçin Genel Uygulamalar [5]

Poliüretanlar	Uygulama alanı	Uygulama örnekleri
	Ulaşım	Oturma, pedler, astarlar, halı arkalık, filtreler, döşeme, kolçaklar, döşeme
Esnek PU	Mobilya Rekreasyon	Yatak takımı, pedler, döşeme Spor matları, oyuncaklar, kask astarı, göğüs koruması
	Ambalaj	Elektronik, bilgisayar, ekipmanlar
Sert PU	İnşaat Cihaz	Yalıtım, döşeme, dış cephe kaplaması Buzdolabı çerçevesi, Kapak, Bulaşık makinesi kapağı
Yarı Esnek PU	Otomotiv Ayakkabı	Gösterge paneli, astar, güneş siperliği Taban, terlik

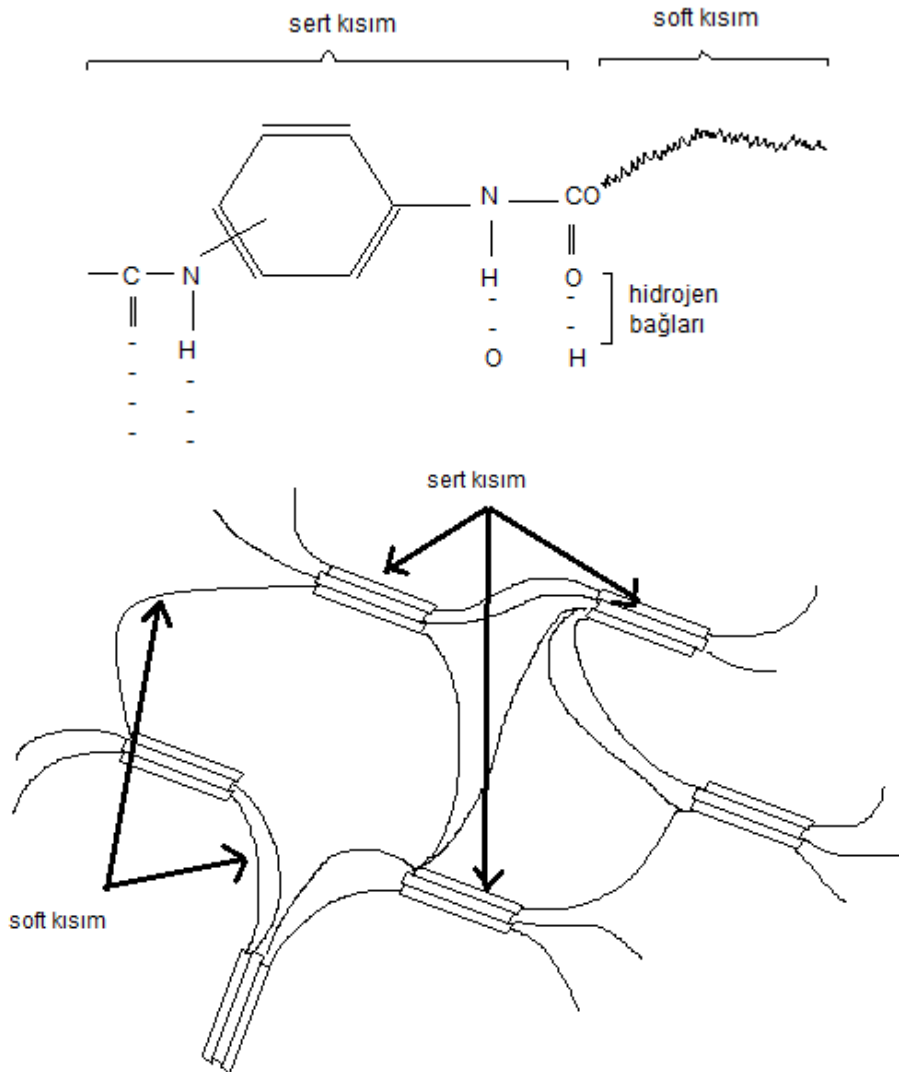
1.2.1. Polioller

Poliollerin üretimi temelde iki farklı yöntemle gerçekleştirilebilir. Birincisi, özellikle son yıllarda oldukça popüler hale gelen ve üretimi artarak doğal kaynaklardan elde edilen yağların transesterifikasyonu yoluyla üretimdir ve oluşan poliole biyopoliol adı verilir. [6] Diğer yöntemde ise polioller petrokimyasal süreçlerle sentezlenmektedir. Doğal kaynaklı polioller, bitkisel yağların ve yağ asitlerinin bir alkolle reaksiyonu sonucunda elde edilir. Bu doğal kaynaklı polioller, biyolojik kaynaklı olmaları nedeniyle çevre dostu ve sürdürülebilir çözümler sunarlar. Diğer yandan, sentetik polioller petrokimyasal yollarla üretilir ve ham madde olarak petrol türevleri, örneğin etilen ve propilen, kullanılır.[7]

En az iki hidroksil grubuna sahip olan polioller kovalent bağlar oluşturarak girdikleri polimerizasyon reaksiyonlarında polimer zincirlerini oluştururlar. Poliollerin özellikleri, moleküler ağırlığına, yapılarına ve hidroksil gruplarının sayısına bağlı olarak değişir. Poliüretan sentezinde kullanılan poliollerin molekül ağırlığı 300-12000 dalton (Da) aralığındadır. Molekül başına hidroksil gruplarının sayısı ise 2-8 OH grup/mol arasındadır. Esnek poliüretan uygulamalarında yaklaşık olarak 2-3 OH grup/mol hidroksil grubu aralığında ve 2000-12000 Da molekül ağırlığında polioller kullanılır. Bunun aksine, sert çapraz bağlı bir poliüretan için ise 3-8 OH grup/mol hidroksil grubu aralığında ve 300-

1000 Da moleküler ağırlığında poliöl kullanılır. Yine aynı şekilde 2000-4000 Da molekül ağırlığında polieter veya polyester diol ile tepkimeye giren bir diizosiyanat, elastik lineer poliüretanların (poliüretan elastomerler) oluşumuna neden olur.

Üretan bağlantıları ve üre bağlantıları, hidrojen bağları ile birleşme olasılığında kaynaklanan etkileşimlerle, poliüretan elastomerin "sert bölgesi" veya "sert segmenti"ni meydana getirir. Yüksek molekül ağırlıklı poliöl zincirlerinin yüksek hareketliliği, poliüretan elastomerin "soft bölgesi" veya "soft segmenti"ni temsil eder ve elastomerin yüksek esnekliğini sağlar. [3]



Şekil 1.1 Poliüretanın Sert ve Soft Kısımlarının Farklı Gösterimleri

Uygulama ve kullanım alanlarına dayanarak poliüretanları iki ana kategoriye ayırmak mümkündür. Bunlar esnek poliüretanlar ve sert poliüretanlardır. Esnek poliüretanlar, esnek köpükler, elastomerler, kaplamalar, yapıştırıcılar, lifler gibi ürünleri içerirken, sert poliüretanlar arasında sert poliüretan köpükler, yapısal köpükler, ahşap ikameleri, katı poliüretanlar gibi ürünler bulunmaktadır. Bu sınıflandırmayı yaparken, kullanılan poliollerin çeşitliliği temel alınmaktadır.

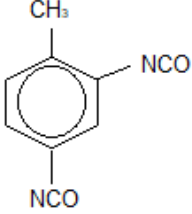
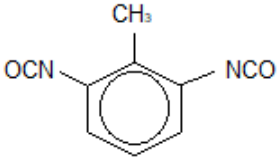
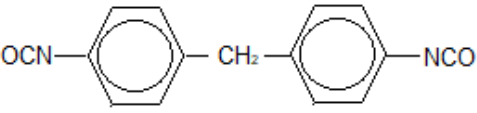
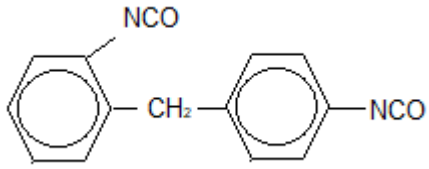
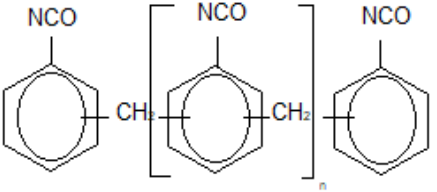
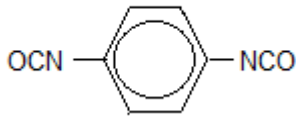
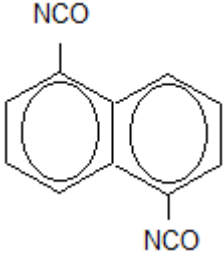
1.2.2. İzosiyanatlar

Modern poliüretan sektörü, izosiyanat kimyasına dayanır ve bu organik fonksiyonel grup, son derece çeşitli kimyasal reaksiyonları gerçekleştirme kapasitesine sahiptir. Poliüretan endüstrisinin bel kemiğini oluşturan izosiyanatlar, en fazla üretilen özel organik kimyasallardan biridir. [8]

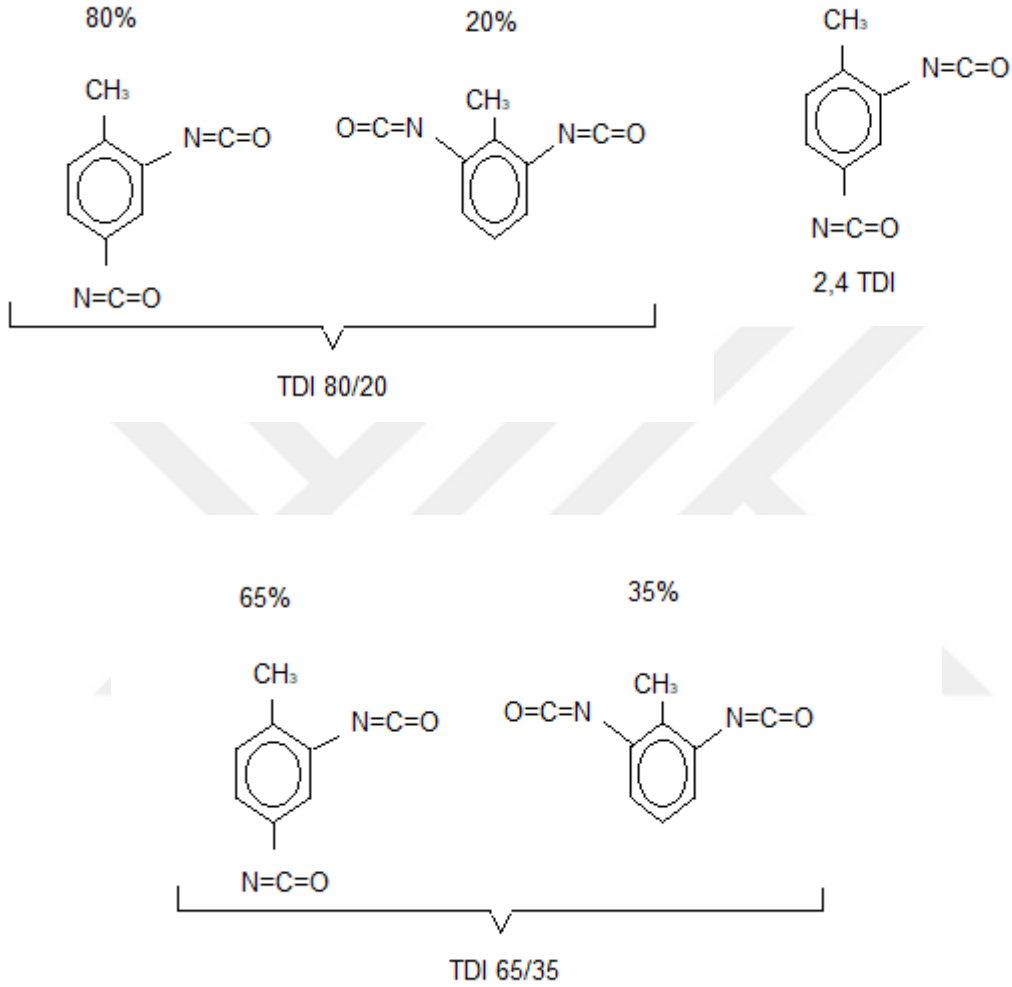
İzosiyanatlar, $N=C=O$ kimyasal grubuna sahip organik bileşiklerdir. [7] İzosiyanatlar, aktif hidrojen atomları içeren bileşiklerle (alkol, su veya amin gibi) reaksiyona girerek poliüretanların üretiminde temel bileşen olarak kullanılır. Bu reaksiyon, izosiyanatların hidroksil grupları ile karbonil karbonları arasında kimyasal bağlar oluşmasıyla gerçekleşir. Sonuçta, poliüretanlar elde edilir ve bu dayanıklı, esnek polimerler geniş bir kullanım alanına sahiptir.

İzosiyanatlar, reaktivite ve polimerizasyon özelliklerine bağlı olarak alifatik izosiyanatlar ve aromatik izosiyanatlar olmak üzere iki temel kategoriye ayrılırlar. Aromatik izosiyanatlar, Tablo 1.2'de görüldüğü gibi aromatik halkalara sahiptir. [7] En yaygın kullanılan aromatik izosiyanatlar arasında toluen diizosiyanat (TDI) ve difenilmetan diizosiyanat (MDI) bulunmaktadır.

Tablo1.2. Aromatik İzosiyanatlar [8]

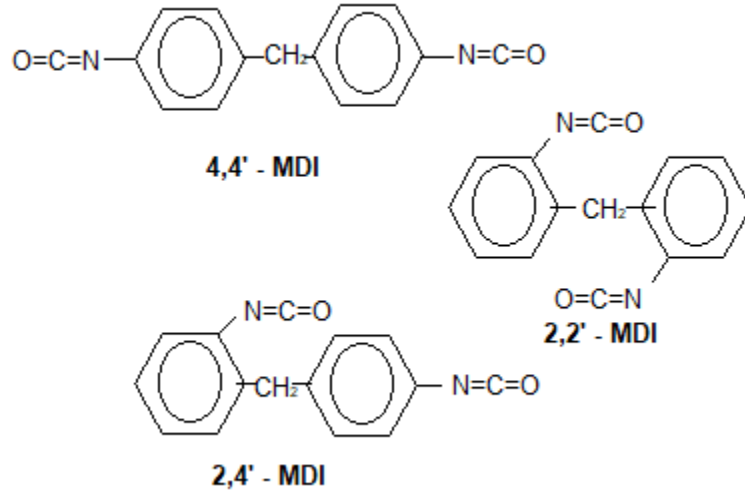
İzosiyanat Adı	Kimyasal Yapısı
Toluen 2,4-diizosiyanat (TDI)	
Toluen 2,6-diizosiyanat (TDI)	
4,4'-metilen difenil diizosiyanat (MDI)	
2,4'-metilen difenil diizosiyanat	
Polimerik metilen difenil diizosiyanat (PMDI)	
p-fenilen diizosiyanat (PDI)	
Naftalen-1,5-diizosiyanat (NDI)	

TDI, ticari olarak 2,4 ve 2,6 izomerlerinin bir karışımı olarak üretilir ve esnek poliüretan köpük üretiminde önemli bir uygulamaya sahiptir. TDI'nın kimyasal yapısı detaylı bir şekilde Şekil 1.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. TDI'nın kimyasal yapısı

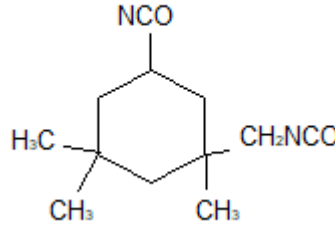
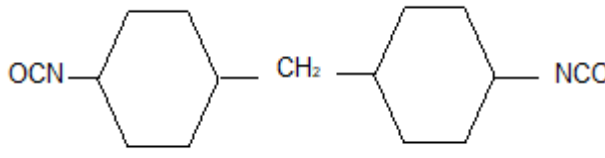
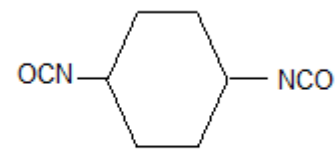
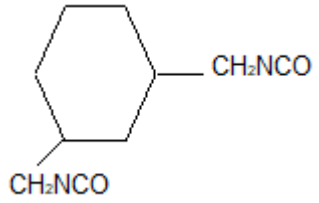
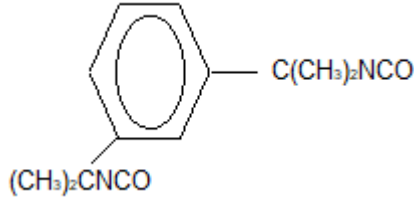
Difenilmetan diizosiyanat (MDI), aromatik izosiyanatlar arasında en yaygın olarak kullanılan ikinci en önemli aromatik izosiyanattır. Saf MDI, ham MDI ve polimerik MDI (PAPI) en önemli MDI'lar olarak sıralanabilir. Saf MDI, özellikle 4,4' izomerler olarak ticarileştirilir ve içinde 2 -NCO grubu/mol bulunur, ancak 2,4 ve 2,2 izomerleri de kullanılmaktadır. Saf MDI'nın kimyasal yapısı Şekil 1.3'de gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Saf MDI'nin Kimyasal Yapısı

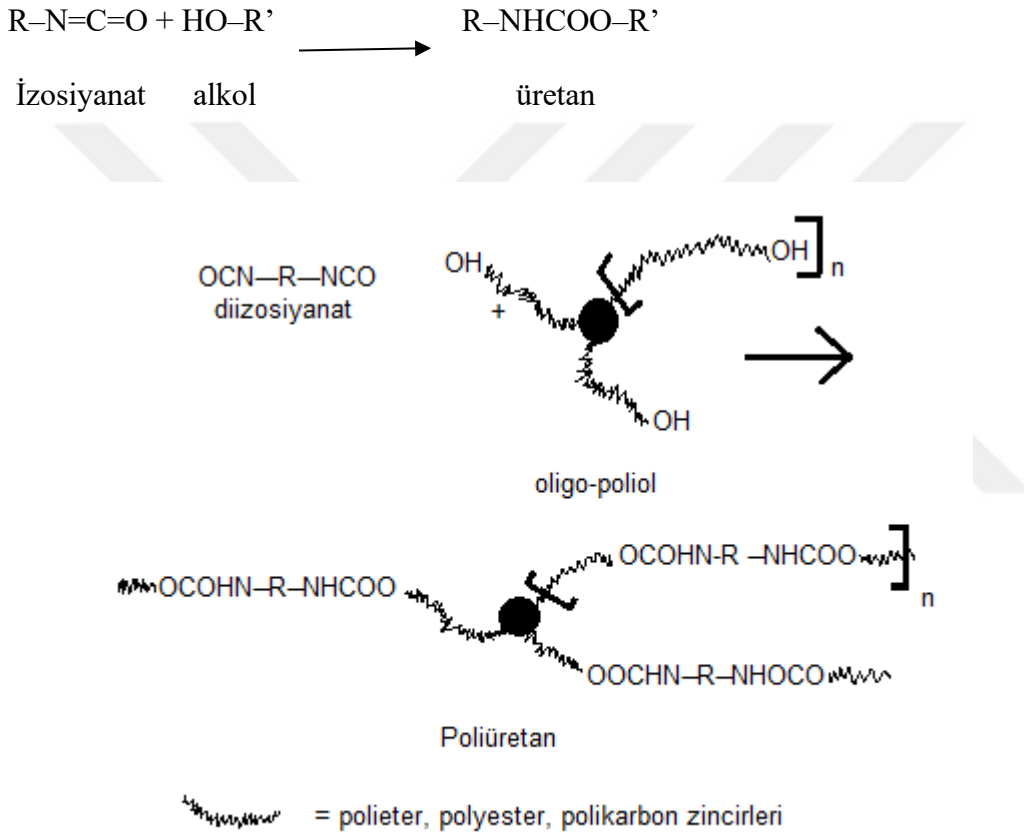
Alifatik izosiyanatlar ise tablo 1.3 de görüldüğü gibi düz zincirlik bileşiklerdir. Bu sebeple aromatik izosiyanatların reaktivitesi alifatik izosiyanatlardan daha yüksektir. [7] Alifatik izosiyanatlar arasında en yaygın olarak kullanılan bileşikler heksametilen diizosiyanat (HDI), izoforon diizosiyanat (IPDI) ve 4,4'-metilenbis (sikloheksil izosiyanat) (HMDI) olarak sayılabilir.

Tablo 1.3. Alifatik İzosiyanatlar [9]

İzosiyanat Adı	Kimyasal Yapısı
1,6 – heksametilen diizosiyanat (HDI)	$\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$
Izofran diizosiyanat (IPDI)	
4,4'-disikloheksilmetan diizosiyanat (H12MDI)	
1,4-sikloheksan diizosiyanat (CHDI)	
Bis(izosiyanatometil)sikloheksan (H6XDI,DDI)	
Tetrametilsilan diizosiyanat (TMXDI)	

1.2.3. Poliüretan Reaksiyonu

Poliüretan reaksiyonu, oligomerik polioliol (terminal hidroksil gruplarına sahip düşük moleküler ağırlıklı polimer) ve diizosiyanatın (veya poliizosiyanatın) tepkimesinden oluşur. Bu reaksiyonda kullanılan farklı yapılarıdaki polioller ve diizosiyanatlar, poliüretanların çeşitli özelliklere sahip olmalarını sağlar ve geniş bir uygulama alanı bulmalarını mümkün kılar. [3] Genel olarak poliüretan reaksiyonu aşağıdaki gibidir;



Şekil 1.4. Poliüretan Reaksiyonu

1.3. Derin Ötektik Solventler (DES)

Derin ötektik solventler, genellikle iki veya daha fazla bileşimin belirli oranlarda bir araya gelerek ötektik bir karışım oluşturmasından elde edilirler. Bu bileşikler arasındaki etkileşimler, hidrojen bağları ve diğer moleküler etkileşimlerle desteklenir. Derin ötektik

solventlerin temel yapısı, bu bileşiklerin bir araya gelerek düşük erime noktasına sahip karışımları oluşturmasıdır. Geleneksel çözücülerin aksine, bu tür solventler su ile karşılaştırıldığında daha düşük viskoziteye ve daha düşük dielektrik sabitine sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı da çeşitli endüstriyel ve bilimsel uygulamalarda tercih edilmektedirler. Aynı zamanda bazı DES sistemleri, doğal bileşenlerden oluştuğu ve genellikle biyo çözüdür oldukları için çevre dostu ve sürdürülebilir alternatifler olarak da öne çıkmaktadırlar.[9]

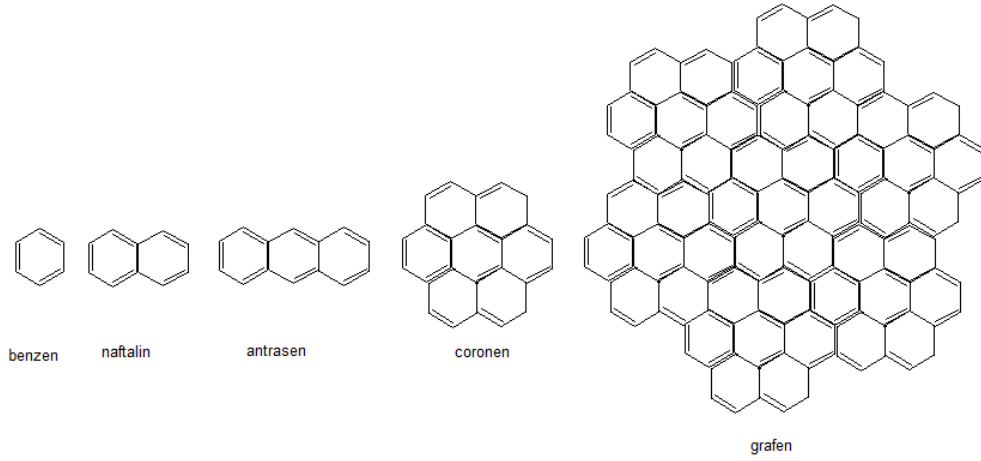
Derin ötektik solventler, geleneksel çözücülere göre bir dizi avantaja sahiptirler. Düşük erime noktaları ve viskoziteleri sayesinde düşük enerji tüketimiyle kullanılabilirleri, çevre dostu ve sürdürülebilir alternatifler olarak değerlendirilmelerini sağlar. Ayrıca, geniş sıcaklık aralıklarında sıvı halde kalabilirler ve polar ve apolar bileşiklerin çözümlülüğü için geniş bir uygunluk gösterirler. Derin ötektik solventler aynı zamanda biyolojik olarak parçalanabilen yapılara sahip olabilir ve dolayısıyla çevresel açıdan daha güvenli kabul edilirler. [10]

DES sentezi ilk olarak kolin klorür ve üreden gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan bu bileşiğin çıkış maddelerinden daha düşük erime noktasına sahip olduğu görülmüştür. Daha sonra yapılan çalışmalarda bir hidrojen bağı alıcısı (HBA) olarak hareket eden dört elementli tuz ve bir hidrojen bağı vericisi (HBD) olarak hareket eden poliamin/poliol/poliasit içeren yeni DES sistemleri geliştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda HBA ve HBV olarak kullanılan kimyasallar biyobozunur ve toksik olmayan bileşikler olduğu için DES'ler çevre dostu ürünler olarak adlandırılabilir. [11]

Derin ötektik solventlerin geniş bir uygulama alanı vardır ve birçok farklı endüstride kullanılmaktadırlar. Kimya endüstrisinde, organik sentez reaksiyonları, katalizör destekleri ve metal iyonlarının ekstraksiyonu gibi çeşitli süreçlerde solvent olarak tercih edilirler. Ayrıca, biyoteknoloji, ilaç üretimi, metalurji ve elektrokimya gibi endüstrilerde de kullanılmaktadırlar. Derin ötektik solventlerin kullanım alanları giderek genişlemekte ve yeni uygulamalar keşfedilmektedir. [10]

1.4. Grafen

Grafen, Sp^2 karbon atomlarının atomik olarak ince katmanlar oluşturarak bal peteği şekline girdiği en son kararlı karbon atomlarından meydana gelmektedir. [12] Bu olağanüstü malzeme, grafik karbonun en temel yapı taşıdır ve 2 boyutlu bir yapıya sahiptir. Grafen, tek atom kalınlığındaki yapısıyla birçok benzersiz özellik sunar. 2004 yılında Andre Geim ve Konstantin Novoselov'a Nobel Kimya ödülü kazandıran grafen, karbon nanotüplerin ve fulerenlerin ardından karbon tabanlı nano-malzemelerin önemli bir örneğidir.



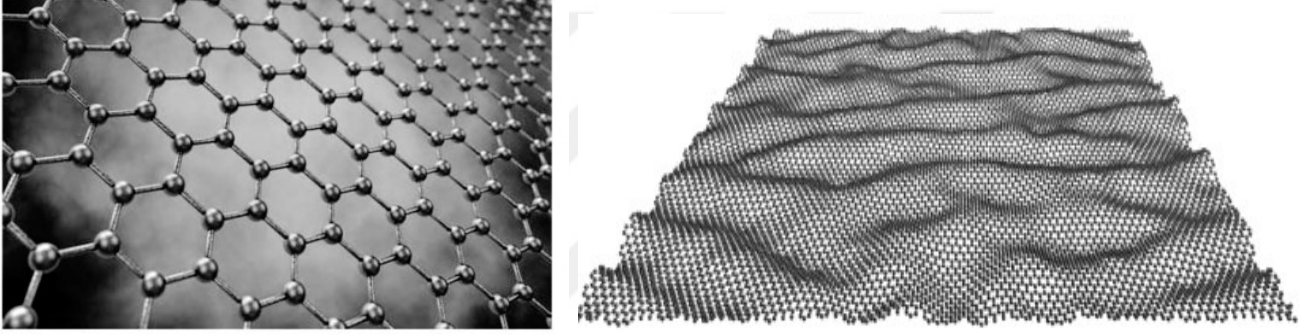
Şekil 1.5. Grafenin Yapısı [12]

Grafen, Geim ve Novoslov'un icadından sonra son on yılda popüler hale gelmiş olsa da, tek katmanlı karbon levhalar 19. yüzyılda daha sık bir şekilde makalelerde kendine yer bulmaya başladı. Oxford Üniversitesi'nden Sir Benjamin Collins Brodie, 1859 yılında yayınladığı Grafitin Atomik Ağırlığı Üzerine başlıklı makalesinde grafitin katmanlı bir yapıya sahip olduğunu yapısını bildirmiştir. Bu çalışmada, grafitin oksidasyon reaksiyonu ile karboksilik asit grupları içeren bir türe dönüştüğü de açıklanmaktadır. Oluşan bu yeni bileşik grafen oksittir (GO). [13]

Grafen Oksit, sıklıkla yanlış bir şekilde grafen olarak anılmaktadır ve ayırım çok net değildir. Birkaç nanometre kalınlığındaki GO tabakalarının transmisyon elektron mikroskobu görüntüleri 1948'de Ruess ve Vogut tarafından yayınlanmıştır (Şekil 1.6A). Ancak bu tabakalar grafen oksitin çoklu katmanlarının buruşmuş ve katlanmış formlarıdır

[13]. Tek katmanlı GO tabakaları ilk olarak 1962'de Boehm tarafından görüntülenmiştir ve daha yeni bir taramalı prob mikroskobu görüntüsü Şekil 1.6B'de gösterilmektedir. [13].

Grafenin en belirgin özelliklerinden biri, mükemmel iletkenlik kapasitesidir. Elektrikçi çok etkili bir şekilde iletebilme yeteneği, elektronik cihazlarda ve enerji depolama sistemlerinde kullanılmasını sağlamıştır. Aynı zamanda, grafen hafif, dayanıklı ve esnek bir malzeme olduğu için birçok endüstriyel uygulama için idealdir. Örneğin, grafenin kullanımı, güçlendirilmiş kompozit malzemelerde, sensörlerde ve medikal cihazlarda önemli gelişmelere yol açmıştır. [13]



Şekil 1.6. Monoatomik Grafen Oksit Tabakası [15]

İki boyutlu olan grafen oksit, çok iyi kristal ve elektriksel iletkenlik özellikleri sergilemesi nedeniyle, kısa bir süredir hayatımızda olmasına rağmen birçok potansiyel kullanım alanı ortaya çıkarmıştır. Benzersiz elektronik spektrumu sebebiyle daha önce gözlenemeyen kuantum göreliliğinin artık tablo halinde taklit edilip test edilebilmesine olanak sağlamaktadır. [13] Grafen oksitin benzersiz özellikleri, nanoteknoloji, malzeme bilimi ve elektronik gibi birçok alanda gelecekteki potansiyel uygulamalar için büyük bir ilgi uyandırmaktadır. Esneklik, iletkenlik ve hafiflik özelliğinden dolayı güneş pilleri, kataliz, şeffaf ekranlar, ultra hassas kimyasal dedektörler, lityum pillerinde katot olarak ya da iletken kaplama olarak kullanımı oldukça umut vericidir. [15] Araştırmacılar, grafen oksitin üretim yöntemlerini geliştirerek ve özelliklerini daha iyi anlayarak, bu olağanüstü malzemenin ticari ve endüstriyel kullanımlarını genişletmeye çalışmaktadırlar.

1.5. Ses Absorpsiyonu

Bir malzemeye gelen ses dalgası malzeme tarafından emilebilir, yansıtılabilir ve/veya iletilebilir. Bu üç olgunun tümü malzeme türlerine bağlı olarak mümkündür. Gelen ses dalgasının emilmesi gürültüyü kontrol etmenin etkili bir yoludur. Malzemenin akustik performansı, ses yutum katsayısı ile değerlendirilir. Analiz edilen ses emici malzemelerin ses yutum katsayısını belirlemek için bir empedans tüpü kullanılmaktadır. [16]

Empedans tüplerinde, iki veya dört mikrofon kullanılır. İki mikrofonlu bir empedans tüpünde, yüzey empedans değerleri ve ses yutma katsayısı hesaplanır. Ölçüm sırasında test numunesi, rijit ve doğrusal bir tüpün bir ucuna yerleştirilir ve bir ses kaynağı tarafından düzlemsel dalgalar üretilir. Ses basıncı, numuneye yakın iki farklı noktadan ölçülür. Bu ölçümden sonra, mikrofonlar arasındaki sinyallerin transfer fonksiyonu (H değeri) faz kalibrasyonu ile belirlenir. Tüpün çapı ve mikrofonlar arasındaki mesafe, frekans aralığını belirlemede etkili olur. Empedans tüpü ile yapılan ölçümler 150 Hz ile 5700 Hz arasındaki frekansları kapsar. Ses yutma katsayısının hesaplanmasında ISO 10534-2 ve ASTM E1050 standartları kullanılır. [19]

Dört mikrofonlu empedans tüpü ise ses iletim kaybının (transmisyon) ölçülmesinde kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde, numunenin her iki yanında ses basıncı ölçülerek ses iletim kaybı hesaplanır. Tüpün içinde, numuneden sonra yerleştirilmiş ikinci bir tüp bulunur. Birinci tüp empedans tüpünün çapına uygun olarak hazırlanırken, ikinci tüp numuneden sonra eklenir ve bu tüpe ikincil tüp adı verilir. Ses iletim kaybını hesaplamak için iki farklı sınır koşulu kullanılır: Birincisi, ikinci tüpün çıkış noktasının sert bir kapakla kapalı olduğu durumdur (bu durumda ses dalgaları tamamen geri yansır), ikincisi ise kapağın açık olduğu durumdur (bu durumda ses dalgaları boşlukta yayılır ve tüpe geri dönmez). Bu yöntem, tek bir ölçümle geniş bir frekans aralığında veri sağlaması nedeniyle iki mikrofonlu yönteme göre avantajlıdır. [19]

2. Materyal ve Yöntem

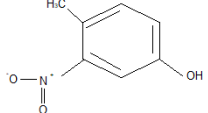
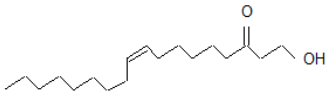
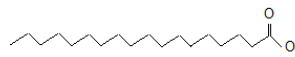


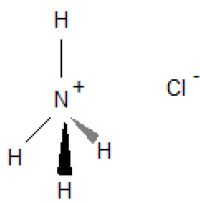
2.1. Cihazlar

Poliüretan köpük için reaksiyon profiline FOAMAT cihazı ile takip edilmiştir. Poliüretan köpüklerin yapısal analizleri PIKE Technologies, GladiATR marka, Nicolet İS50 model Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi (FTIR) ile gerçekleştirilmiştir. Sses absorpsiyon ve transmisyon testleri Bias Testsens Soundtube marka empedans tüpü kullanılarak ASTM E-2611, ASTM E-1050, ISO 10534-2 standartlarına göre test edilmiştir. Poliüretan köpüklerin morfolojik yapısını incelemek için Microview marka dijital mikroskop kullanılmıştır. Hazırlanan köpüklerin termal kararlılıkları Exstar marka SII TG/DTA 7200 model Termal Gravimetrik analiz (TGA) cihazı ile belirlenmiştir. Poliüretan köpüklerin termal geçiş sıcaklıkları Peerkin Elmer/Diamond Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile belirlenmiştir.

2.2. Kimyasallar

Derin Ötektik Çözelti (DES) hazırlanırken Tablo 2.1.'de özellikleri belirtilen kimyasallar kullanılmıştır. Poliüretan formülasyonları için polieter bazlı poliöl, amin katalizörü, su, zincir uzatıcı, silikon kopolimer yüzey aktif madde ve izosiyanat kullanılmıştır. Poliüretan için hazırlanan formülasyon Tablo 2.4.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. DES Hazırlanırken Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan Kimyasal	Kimyasal Yapısı
Kolin Klorür (Sigma-Aldrich)	
Oleik Asit (Sigma-Aldrich)	
Steraik Asit (Sigma-Aldrich)	
Etilen Glikol (Sigma-Aldrich)	
Üre (Sigma-Aldrich)	
Amonyum Klorür (Sigma-Aldrich)	

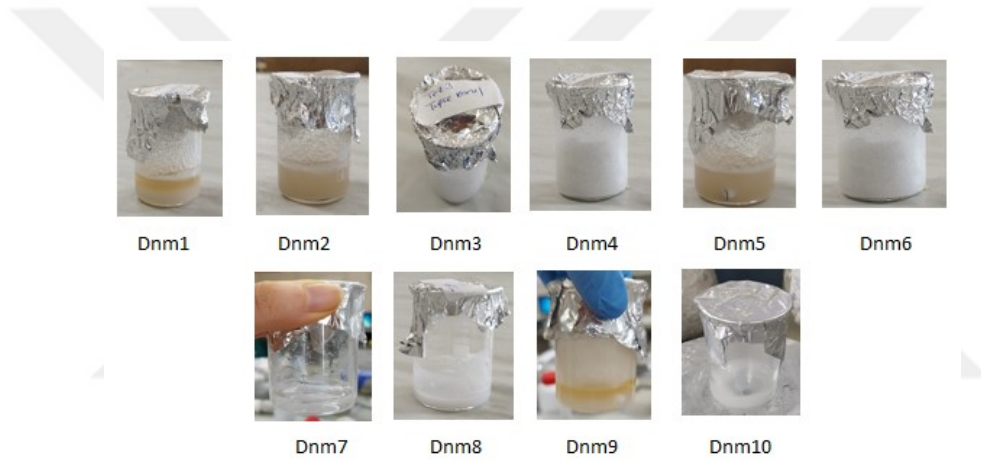
2.3. Deneysel Çalışmalar

2.3.1. DES ve DES-Grafen Oksit Sistemlerin Hazırlanması

Farklı içerik ve oranlarda DES sistemleri hazırlanmıştır. Literatürde bulunan çalışmalar temel alınarak sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir. [11] Tüm formülasyonlara ait bilgiler Tablo 2.2.'de, verilmiştir. Aynı zamanda hazırlanan formülasyonlara ait görselleri de Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Hazırlanan DES Formülasyonları (mol)

	DES1	DES2	DES3	DES4	DES5	DES6	DES7	DES8	DES9	DES10
Kolin Klorür	1	1	1	1	1	1	1	-	-	1
Oleik Asit	1	2	-	-	1	-	-	-	-	-
Steraik Asit	-	-	1	2	1	-	-	-	-	-
Etilen Glikol	-	-	-	-	-	1	2	2	1	1
Üre	-	-	-	-	-	-	-	2	1	1
Amonyum Klorür	-	-	-	-	-	-	-	1	1	-



Şekil 2.1. Hazırlanan DES Formülasyon Görselleri

Tüm bileşenler bir beherin içerisine konularak oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla 2 saat boyunca 1200 rpmde karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda DES1, DES2, DES3, DES4, DES5, DES6, DES8 ve DES10 katı olarak kalırken, DES7 ve DES10 sıvı olarak elde edilmiştir. İkinci aşamada sıvı DES sistemleri (DES7 ve DES10) ile devam edilmiştir. DES7 ve DES10 sistemlerine grafen oksit ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 1 saat boyunca 1200 rpmde oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Homojen çözeltilerle oluşturulan yeni formülasyonlar Tablo 2.3.'de, hazırlanan formülasyon görselleri ise Şekil 2.2.'de gösterilmiştir. Formülasyonlar literatür baz alınarak mol cinsinden hesaplanmıştır. [11]

Tablo 2.3. Grafen Oksit İçeren DES Formülasyonları

	DES7_GO (mol)	DES10_GO (mol)
DES7	3	0
DES10	0	3
Grafen Oksit	1	1



Şekil 2.2. Homojen Grafen Oksit Katkılı DES Formülasyon Görselleri

2.3.2 Poliüretan Süngerin Hazırlanması

Bu tezde kullanılan poliüretan formülasyonunda, otomotiv sektöründe sıklıkla kullanılan polieter bazlı sünger reçetesi kullanılmıştır. Kullanılan izosiyanat ise MDI bazlı prepolimerdir. Bu tezde kullanılan prepolimer Flokser Kimya'dan temin edilen Creanate SUN 3200 kodlu prepolimerdir.

Poliüretan köpükler belirli oranlarda polimiks ve prepolimerin karıştırılmasıyla meydana gelir. Öncelikle bir karıştırma kabı içerisine prepolimer dışındaki tüm malzemeler belirli oranlarda ilave edilerek oda sıcaklığında bir mikser yardımıyla yüksek devirde (3000-5000 rpm arası) karıştırılmıştır. Polimiks hazırlanırken kullanılan kimyasallar ve oranlar yaklaşık olarak Tablo 2.4.'de gösterilmiştir.

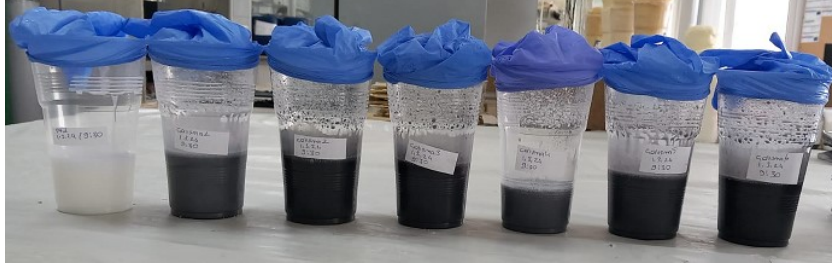
Tablo 2.4. Polimiks formülasyonu

Kullanılan Kimyasallar	Polimiks (%)
Polieter bazlı polioller	70-80
Su	4-6
Amin katalizörleri	2-6
Silikon kopolimer yüzey aktif madde	1-8
Zincir uzatıcı	2-5

Daha sonra hazırlanan DES-Grafen oksit çözeltileri 1%, 3% ve 5% oranlarında polimiksin içine eklenerek karıştırılmaya devam edilmiştir. Homojen bir karışım elde edildikten sonra belirlenen miktarda prepolimer ilave edilerek 5 saniye karıştırılıp kalıba dökülmüş ve poliüretan köpükler elde edilmiştir. Ayrıca yalnızca grafen oksit içeren sünger numunesi de hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım formülasyonları Tablo 2.5.'de, formülasyonlara ait görseller ise Şekil 2.3.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.5. Polimiks ve Grafen oksitli DES karışımı formülasyonları

	Grafen Oksitsiz	Grafen Oksitli	Çalışma1	Çalışma2	Çalışma3	Çalışma4	Çalışma5	Çalışma6
Polimiks	100	100	100	100	100	100	100	100
DES7_GO	-	-	1	3	5	-	-	-
DES10_GO	-	-	-	-	-	1	3	5
Grafen Oksit	-	5	-	-	-	-	-	-



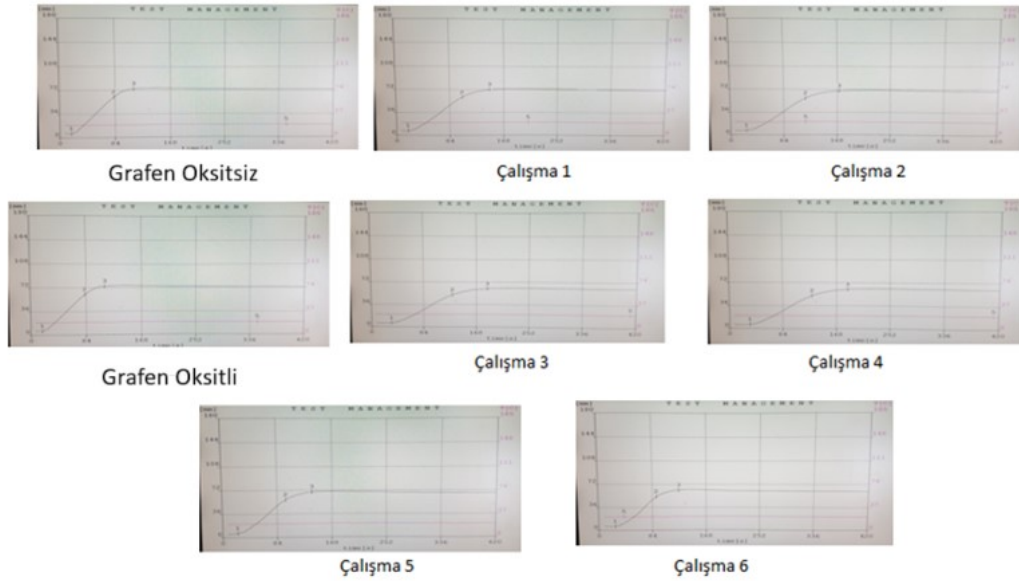
Şekil 2.3. Polimix ve Grafen oksitli DES Karışımı Formülasyon Görselleri

3. Bulgular ve Tartışma

Hazırlanan poliüretan köpüklerin yapısal, morfolojik, termal ve mekanik analizleri için çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Aynı zamanda yapılan testlere ek olarak poliüretan sünger reçetesine eklenen DES-grafen oksit sistemlerinin akustik özellikleri ve reaksiyon parametrelerine olan etkileri incelenmiştir. Hazırlanan polimiks karışımlarına sıvı numune ve bitmiş ürün testleri yapılmıştır.

3.1. Sıvı poliüretan örneklerin reaksiyon profili takibi

DES-Grafen oksit karışımlarının reaksiyon sürelerine olan etkisi Foamat cihazı kullanılarak incelenmiştir. Grafen oksitsiz, Grafen oksitli, DES7 ve DES10 içeren sıvı poliüretan örnekler için yapılan Foamat test grafikleri Şekil 3.1. 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Hazırlanan Formülasyonların Foamat Test Grafiği

DES7 formülasyonu için yapılan Foamat Testi reaksiyon profili karşılaştırma tablosu ise Tablo 3.1. 'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Hazırlanan Formülasyonların Foamat Sonuçları

	Grafensiz	Grafenli	Çalışma1	Çalışma2	Çalışma3	Çalışma4	Çalışma5	Çalışma6
Başlangıç Zamanı	17,4	17,6	18,1	25,4	32,6	18,9	23,2	26,1
Jel Zamanı	8,7	8,5	8,9	18,3	10,8	8,7	12,8	9,4
Kürlenme Zamanı	270,1	273	327,3	321,6	326,9	306,1	278	315,4
Yükselme Zamanı	111,7	114,2	145,8	171,2	185,7	111,7	137,1	142,8

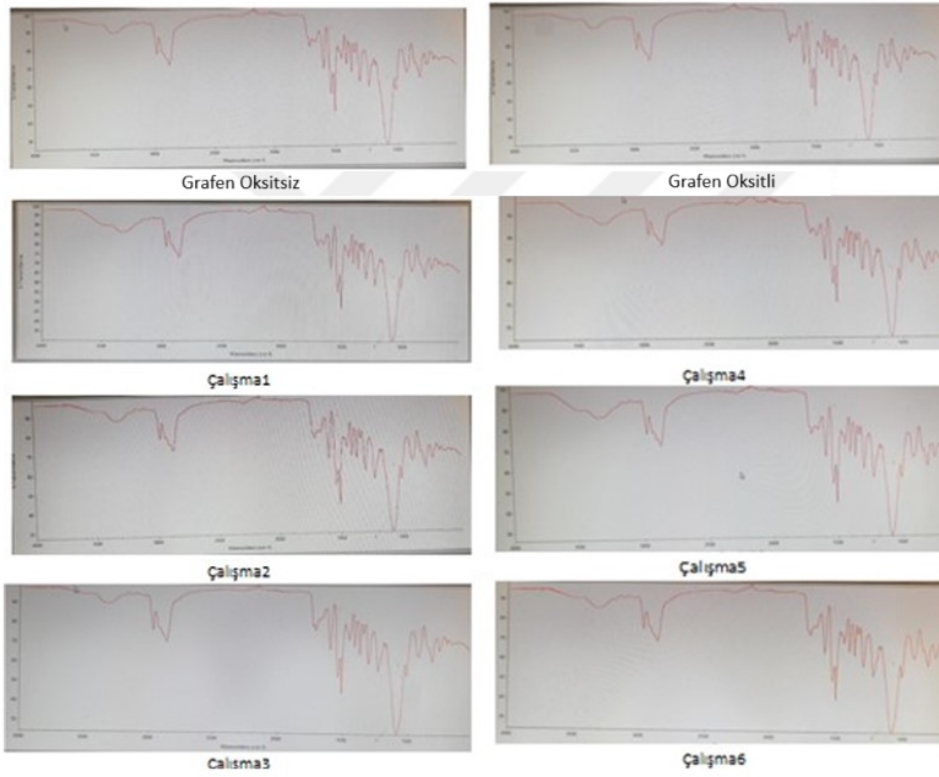
Foamat cihazı kullanılarak reaksiyon profili incelendiğinde polimiks içerisine eklenen DES-Grafen oksit karışımlarının eklenmesiyle reaksiyon profilinin etkilendiği gözlemlenmiştir. Yalnızca grafen eklendiğinde ise reaksiyon profilinde büyük bir değişiklik gözlenmemiştir. Başlangıç ve yükselme zamanı incelendiğinde doğrusal olarak poliüretan reaksiyonun yavaşladığı görülmektedir. Jel zamanı incelendiğinde ise grafensiz 1% DES-Grafen oksitli çalışmaların grafensiz çalışmaya yakın sonuçlar verdiği, ancak 3% ilaveli DES-Grafen oksit çalışmalarının diğerlerinden daha yavaş olduğu gözlemlenmiştir. Kürlenme zamanında ise yine grafensiz çalışmadan daha yavaş olmakla birlikte 3% DES-Grafen oksit ilaveli çalışmaların diğerlerinden daha hızlı kürlendiği gözlemlenmektedir.

Derin ötektik solventler içerdikleri kimyasallar sebebiyle yüksek polariteye sahip çözücülerdir. DES'in bileşenleri polar gruplar içerir ve bu gruplar, poliüretan öncüllerindeki polar gruplarla etkileşime girerek optimum noktada reaksiyon hızını yavaşlatabilir. [17]

3.2. Poliüretan sünger örneklerin yapısal karakterizasyonu

Hazırlanan grafensiz, grafen oksit-DES içeren poliüretan süngerlerin yapısal analizleri FTIR spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. FTIR spektrumları Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.

Tüm spektrumlarda yaklaşık 3400 cm^{-1} bölgesinde karakteristik hidroksil gerilmesi ve karakteristik alifatik C-H gerilmeleri 2900-2800 cm^{-1} arasında görülmektedir. Aynı zamanda yaklaşık 1700 cm^{-1} bölgesinde karbonil gerilmesi ve 1100-1000 cm^{-1} arasında ise C-O eter gerilmeleri gözlenmiştir.

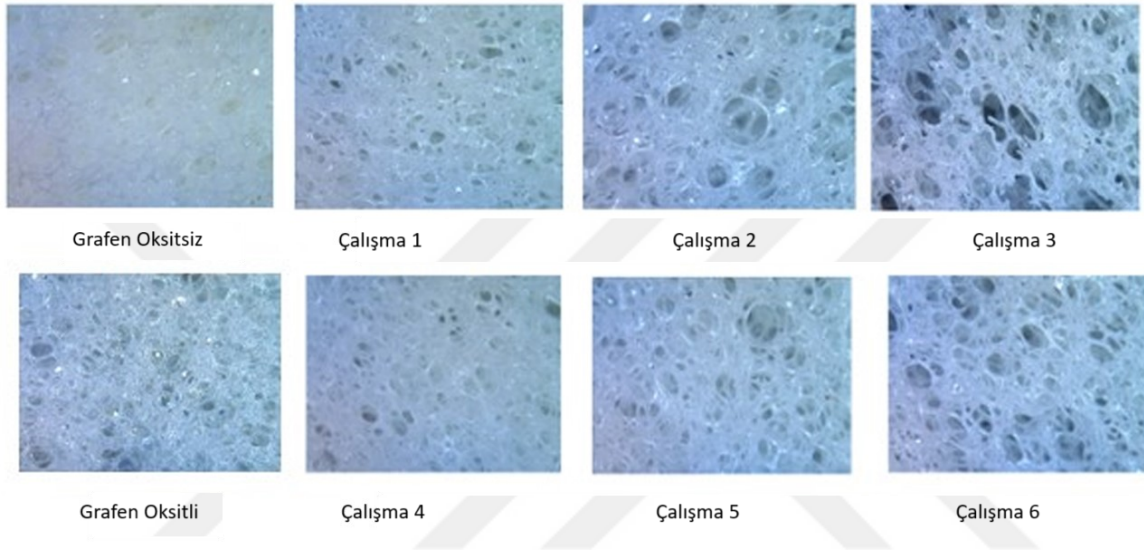


Şekil 3.2. Hazırlanan Formulasyonların FTIR Spektrumları

3.3. Poliüretan sünger örneklerinin morfolojik analizleri

Hazırlanan polimiks ve izosiyanatın 3000 rpm'de 5 saniye karıştırılıp kalıba dökülmesi ile elde edilen sünger örneklerinin morfolojik yapısı optik mikroskop ile 250X büyütme ölçeğinde yaklaşılarak incelenmiştir. Elde edilen görüntüler Şekil 3.3.'te gösterilmiştir.

Mikroskop görüntüleri incelendiğinde grafen eklendiğinde hücrelerin gözenek boyutlarının giderek açıldığı görülmektedir. DES'li numunelerde ise hücrelerin gözenek boyutlarının daha çok arttığı gözlenmiştir. Hücre açıklığı dışarıdan gelen sesin içeride hapsolmasını sağlar. Bu sebeple hücre açıklığı arttıkça daha fazla ses hapsedilebilir. Fakat optimum nokta aşıldığında ses hapsedilemeyeceği gibi üründe de cilt boşlukları ve malzemede bozukluklar gözlemlenir. Hazırlanan sünger örneklerinde DES-grafen eklenmesiyle herhangi bir bozulma gözlenmemiştir.



Şekil 3.3. Poliüretan Süngerlerin Mikroskop Görüntüleri

3.4. Poliüretan sünger örneklerinin termal analizleri

DES-Grafen katkılarının poliüretan süngerlerin termal özelliklerine etkilerini incelemek amacıyla TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. Örneklerin 30-700 °C aralığındaki termal kararlılığını gösteren TGA eğrileri Şekil 3.4. 'de, DTG eğrileri ise Şekil 3.5'te verilmiştir. Aynı zamanda %5 ($T_{%5}$), %50 ($T_{%50}$) kütle kayıpları ve 750 °C de kalan kül miktarları Tablo 3.2 de verilmiştir.

Tablo 3.2. Poliüretan Süngerlerin T_{5%}, T_{50%} Kütle Kayıpları Değerleri

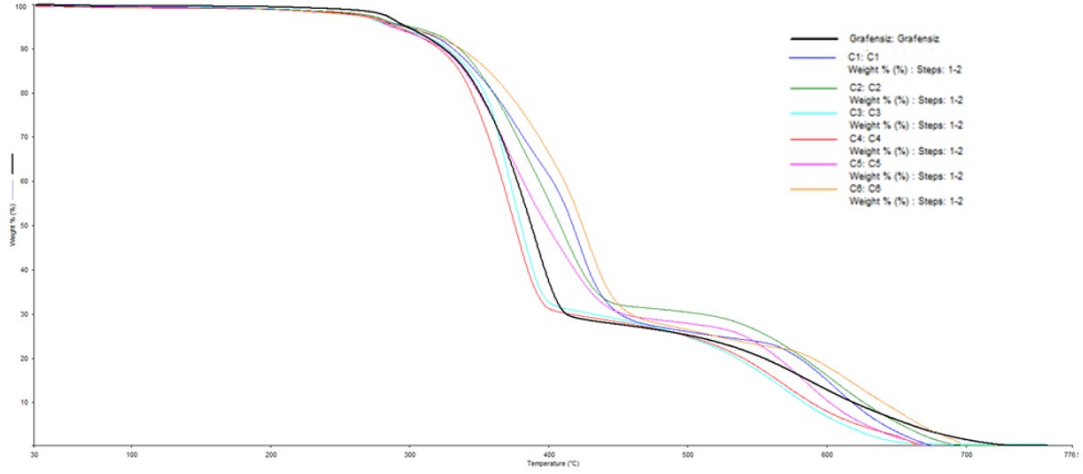
Numune Adı	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	% Kül
Grafen Oksitsiz	296,89	387,58	0,361
Çalışma1	298,59	417,33	0,434
Çalışma2	300,28	408,55	0,539
Çalışma3	288,98	379,85	0,693
Çalışma4	290,22	375,69	0,449
Çalışma5	285,97	398,62	0,551
Çalışma6	293,72	424,09	0,630

Tüm örnekler 285-300 °C arasında T_{5%} ve 375-424 °C arasında ise T_{50%} bozunma sıcaklığı değerlerine sahiptir.

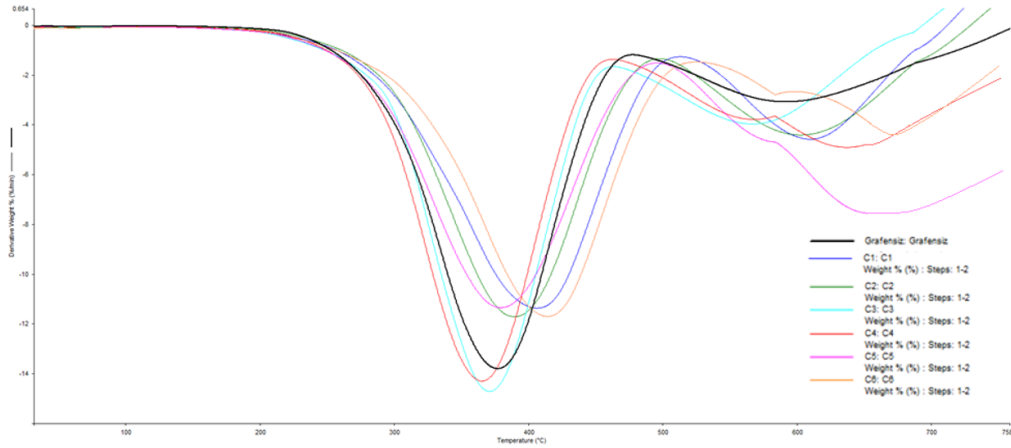
T_{5%}, numunenin kütesinin %5'inin kaybolduğu sıcaklığı gösterir. Buna göre grafen oksitsiz numunenin T_{5%} değeri (296,89 °C), diğer çalışmalara göre en düşük olanıdır. Bu, grafen oksitsiz örnek için termal olarak daha az stabil olduğunu gösterir. Çalışma2 (300,28 °C) en yüksek T_{5%} değerine sahip, bunun da en iyi termal stabiliteye sahip olduğu söylenebilir.

T_{50%}, numunenin kütesinin %50'sinin kaybolduğu sıcaklığı gösterir. Buna göre Çalışma1 (417,33 °C) ve Çalışma6 (424,09 °C) en yüksek T_{50%} değerlerine sahiptir. Bu durum, bu örneklerin daha yüksek sıcaklıklara dayanabildiğini ve daha iyi termal stabiliteye sahip olduğunu göstermektedir. Çalışma3 (379,85 °C) ve Çalışma4 (375,69 °C) ise en düşük T_{50%} değerine sahiptir, bu da bu örneklerde daha düşük sıcaklıklarda termal bozunma gerçekleştiğini göstermektedir.

Genel olarak TGA ve DTG grafikleri incelendiğinde, grafen oksitsiz numunenin, en düşük termal stabiliteye sahipken, Çalışma2 ve Çalışma6'nın en yüksek termal stabilite ve en düşük kül miktarına sahip olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca, Çalışma3 ve Çalışma4'ün hem düşük T_{5%} ve T_{50%} değerleri hem de yüksek kül miktarları ile daha zayıf bir performans sergilediğini de söylemek mümkündür.



Şekil 3.4. Hazırlanan Poliüretan Örneklerin TGA eğrileri



Şekil 3.5. Hazırlanan Formülasyonların DTG/Sıcaklık Grafikleri

Ardından numunelere DSC cihazında analitik testler yapılmıştır. Analiz sonucu bulunan Tg değerleri Tablo 3.3.'de görülmektedir. Yapılan analizler sonucunda poliüretan örneklerin camı geçiş sıcaklıkları (Tg) DSC ile belirlenmiştir. Tg değerleri Tablo 3.3. de verilmiştir. Standart grafen oksit içermeyen örnek için Tg 60 °C olarak gözlenirken DES7 içeren seride (Çalışma 1, Çalışma 2 ve Çalışma3) Tg 60-70 °C arasında gözlenmiştir. Poliüretan içerisinde DES-Grafen oksit oranının artmasıyla birlikte Tg değerinde de az oranda artış gözlenmiştir. DES10 içeren seride ise (Çalışma4, Çalışma5 ve Çalışma6)

yapılan ölçümler sonucunda herhangi bir ısı geçişi gözlemlenmemiştir. Bunun sebebinin DES10 çözeltisi içeriğindeki üre, kolin klorür ve glikolden gelen fonksiyonel grupların, poliüretan sistemi içerisinde bulunan diğer bileşenler ile etkileşim göstererek çapraz bağlanma reaksiyonlarına sebep olduğu söylenebilir. Yüksek oranda çapraz bağlı poliüretan sistemlerinde Tg'nin gözlenmemesi beklenen bir durumdur.[18]

Tablo 3.3. Poliüretan köpüklerin DSC Sonuçları

Numune Adı	Tg (°C)
Grafen Oksitsiz	60
Grafen Oksitli	
Çalışma1	61
Çalışma2	62
Çalışma3	71
Çalışma4	-
Çalışma5	-
Çalışma6	-

3.5. Poliüretan sünger örneklerinin akustik özelliklerinin incelenmesi

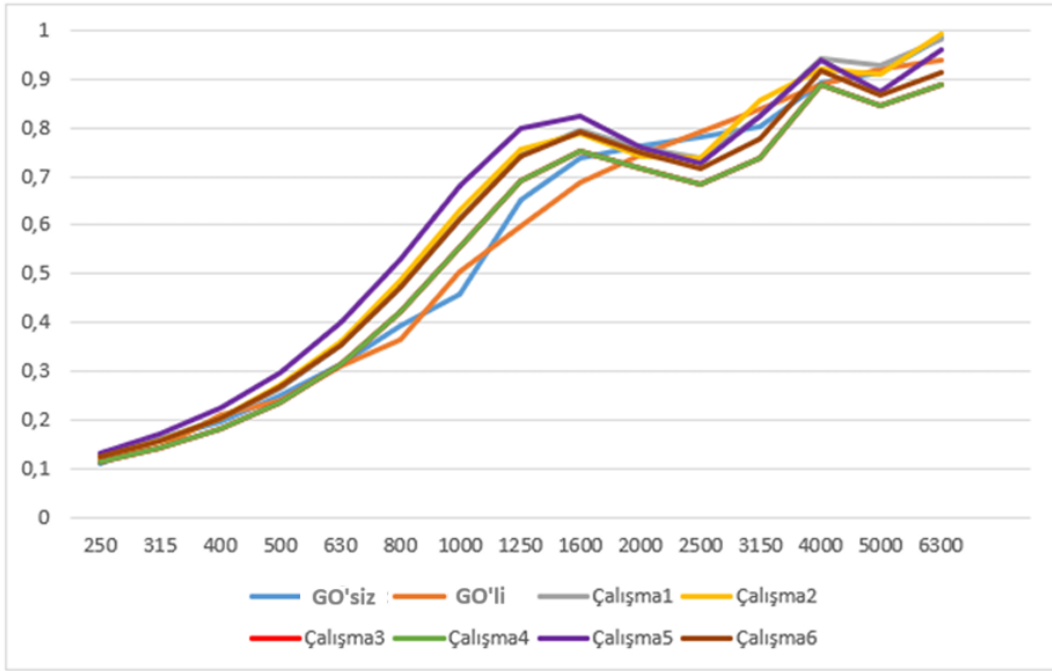
Hazırlanan poliüretan köpük örneklerinin ses absorpsiyon ve transmission testleri empedans tüpü ile ASTM E-2611, ASTM E-1050, ISO 10534-2 standartlarına göre yapılmıştır. Absorpsiyon testinde empedans tüpüne konulan malzemeye 250 ila 6300 Hz aralığında ses dalgası gönderilerek sesin yüzde kaçının absorbe edildiği ölçülür. Burada da sünger örneklerinin gönderilen ses dalgalarının yüzde kaçını absorbe ettiğine bağlı olarak ses yutum katsayısı ölçülmüştür. Bulunan sonuçlara ilişkin karşılaştırmalı grafikler Şekil 3.6.'de gösterilmiştir. Aynı zamanda frekansa karşılık absorpsiyon değerleri Tablo 3.4. de verilmiştir.

Tablo 3.4. Frequency [Hz] Absorpsiyon Değerleri Tablosu

Frekans [Hz]	Grafen Oksitsiz	Grafen Oksitli	Çalışma1	Çalışma2	Çalışma3	Çalışma4	Çalışma5	Çalışma6
250	0,11	0,12	0,125	0,125	0,114	0,114	0,132	0,125
315	0,162	0,144	0,159	0,158	0,143	0,143	0,171	0,158
400	0,198	0,209	0,202	0,204	0,182	0,182	0,224	0,204
500	0,25	0,241	0,266	0,271	0,235	0,235	0,298	0,268
630	0,315	0,31	0,353	0,363	0,314	0,314	0,401	0,355
800	0,395	0,364	0,473	0,487	0,422	0,422	0,531	0,473
1000	0,459	0,503	0,614	0,63	0,556	0,556	0,679	0,612
1250	0,65	0,598	0,745	0,754	0,69	0,69	0,799	0,741
1600	0,737	0,687	0,796	0,789	0,752	0,752	0,824	0,792
2000	0,764	0,745	0,758	0,741	0,716	0,716	0,76	0,75
2500	0,782	0,792	0,738	0,737	0,683	0,683	0,726	0,716
3150	0,802	0,837	0,823	0,856	0,739	0,739	0,825	0,777
4000	0,891	0,89	0,942	0,92	0,889	0,889	0,94	0,918
5000	0,912	0,921	0,928	0,909	0,844	0,844	0,875	0,868
6300	0,987	0,937	0,982	0,994	0,89	0,89	0,96	0,912
Ortalama	0,561	0,553	0,594	0,596	0,545	0,545	0,61	0,578

Tablo 3.4.'de grafen oksitsiz, yalnızca grafen oksitli ve DES-Grafen oksit içerikli sünger numunelerinin farklı frekanslardaki ses yutum katsayıları karşılaştırılmıştır. En son satırda ise bu 8 örneğe ait ses yutum katsayılarının aritmetik ortalaması alınmıştır. Bu veriler incelendiğinde 250-800 Hz arasındaki frekanslarda sadece grafen oksitli malzeme grafen oksitsize benzer sonuçlar vermekte, DES_GO'lu numuneler ise genel olarak grafen oksitsizden daha iyi performans sergilemektedir. 1000-2000 Hz arasındaki orta frekansta ise tüm malzemeler grafen oksitsiz numuneden daha iyi performans sergilemektedir. Örneğin Çalışma1 (0,614) ve Çalışma6 (0,679), grafen oksitsiz malzemeye göre (0,459) oldukça yüksek absorpsiyon değeri sağlamaktadır. 2000 Hz ve üzerindeki yüksek

sıcaklıklarda ise diğer çalışmalar genellikle grafen oksitsiz malzemeden daha iyi performans göstermektedir. Örneğin, Çalışma1 4000 Hz’de (0,942) grafen oksitsiz malzemeye göre daha yüksek absorpsiyon değeri sunar (0,891). Genel bir değerlendirme yapıldığında Çalışma1, Çalışma2 ve Çalışma6’nın özellikle orta ve yüksek frekanslarda grafen oksitsiz malzemeden daha iyi sonuçlar verdiği söylenebilir. Bu malzemeler düşük frekanslarda bile grafen oksitsiz malzemeye kıyasla daha iyi absorpsiyon kapasitesine sahiptir. Tablo 3.4.’deki verilerin grafiksel gösterimi Şekil 3.6.’da verilmiştir.

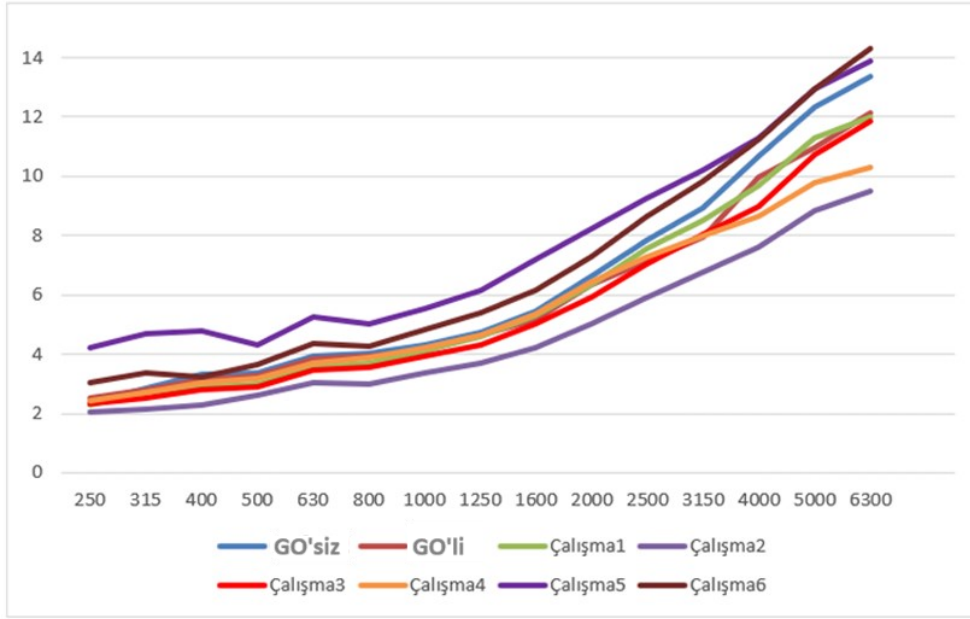


Şekil 3.6. Poliüretan Köpük Örneklerinin Absorpsiyon Test Sonuçları Grafığı

Ses iletim kaybı (Transmission) testinde ise süngerin ses yutumu katsayısı incelenmektedir. Bu analizde Empedans tüpüne konulan malzemeye 250-6300 Hz aralığında ses dalgası gönderilir ve sesin ne kadarının karşıya geçtiği ölçülür. Bulunan sonuçlara ilişkin karşılaştırmalı grafikler Şekil 3.7.’de gösterilmiştir. Aynı zamanda frekansa karşılık ses geçirgenlik değerleri Tablo 3.5. de verilmiştir.

Tablo 3.5. Frequency [Hz] Ses İletim Kaybı [dB] Tablosu

Frequency [Hz]	Grafen Oksitsiz	Grafen Oksitli	Çalışma1	Çalışma2	Çalışma3	Çalışma4	Çalışma5	Çalışma6
250	2,34	2,52	2,3	2,03	2,31	2,43	4,2	3,04
315	2,86	2,79	2,69	2,12	2,54	2,7	4,67	3,39
400	3,32	3,15	2,91	2,26	2,79	3,06	4,78	3,21
500	3,38	3,27	3,01	2,6	2,91	3,16	4,29	3,64
630	3,92	3,86	3,54	3,05	3,45	3,72	5,24	4,35
800	4,02	3,95	3,72	3,01	3,58	3,87	5,03	4,27
1000	4,31	4,12	4,11	3,37	3,92	4,2	5,55	4,81
1250	4,74	4,63	4,61	3,69	4,32	4,66	6,15	5,38
1600	5,45	5,17	5,32	4,2	5	5,36	7,2	6,13
2000	6,61	6,34	6,32	5,01	5,93	6,42	8,22	7,27
2500	7,85	7,15	7,57	5,93	7,05	7,28	9,28	8,63
3150	8,95	7,94	8,52	6,77	8,05	7,97	10,2	9,82
4000	10,66	9,95	9,71	7,59	8,98	8,64	11,3	11,26
5000	12,32	10,97	11,31	8,85	10,74	9,79	12,95	12,92
6300	13,38	12,15	12	9,52	11,87	10,32	13,87	14,32
Ortalama	6,27	5,86	5,84	4,67	5,56	5,57	7,53	6,83



Şekil 3.7. Poliüretan Köpük Örneklerinin Ses İletim Kaybı Test Sonuçları Grafiği

Ses iletim kaybı (Transmission) test sonuçları ortalaması incelendiğinde 250 Hz - 800 Hz aralığında, Çalışma5 (4,2 dB) ve Çalışma6 (3,04 dB) gibi çalışmaların grafen oksitsiz malzemeye göre daha yüksek ses iletim kaybı gösterdiği görülmektedir. Bu, bu malzemelerin sesi düşük frekanslarda daha iyi engellediğini göstermektedir. 1000 Hz civarında, Çalışma5 (5,55 dB) ve Çalışma6 (4,81 dB) gibi çalışmalar yine grafen oksitsiz malzemedan daha iyi performans göstermektedir. Çalışma1 (4,11 dB) ve Çalışma2 (3,37 dB) ise grafen oksitsiz malzemeye göre daha düşük kayıp sergilemektedir. Yüksek frekanslarda ise (2000 Hz ve üzeri), Çalışma5 ve Çalışma6 en yüksek ses iletim kaybını göstermektedir. Özellikle 4000 Hz'de Çalışma5 (11,3 dB) ve Çalışma6 (11,26 dB), grafen oksitsiz malzemeye kıyasla daha yüksek ses kaybı sağlamaktadır.

Genel olarak incelediğimizde Çalışma5 ve Çalışma6, tüm frekans aralıklarında grafen oksitsiz malzemeye göre daha yüksek ses iletim kaybı sergileyerek daha etkili bir ses yalıtımı sağlamaktadır. Özellikle yüksek frekanslarda bu malzemeler, grafen oksitsiz malzeme ile karşılaştırıldığında belirgin bir üstünlük gösterdiğini söyleyebiliriz.

4. Sonuçlar ve Değerlendirme

Bu tez çalışmasında DES-Grafen oksit katkılı poliüretan süngerler hazırlanarak karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Bu amaçla öncelikle farklı içeriklerde DES sistemleri hazırlanmıştır. Hazırlanan DES'lerden DES7 ve DES10 kodlu örnekler sıvı ve homojen formda oldukları için farklı oranlarda poliüretan köpük sistemlerine eklenmiştir. Ayrıca karşılaştırma yapabilmek için grafen oksitsiz ve DES içermeyen grafen oksitli numune de hazırlanmış ve testler yapılmıştır.

DES-GO katkılı poliüretan süngerlerin reaksiyon profilleri Foamat testi ile incelenmiştir. Poliüretan karışımı içerisindeki DES-Grafen oksit karışımlarının eklenmesiyle reaksiyon profilinin etkilendiği gözlemlenmiştir.

Poliüretan köpüklerin yapısal FTIR analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Tüm örneklerde karakterik pikler olan 3400 cm^{-1} bölgesinde hidroksil gerilmesi ve $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ arasındaki alifatik C-H gerilmeleri, 1700 cm^{-1} bölgesinde karbonil gerilmesi ve $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ arasında ise C-O eter gerilmeleri gözlenmiştir.

Poliüretan köpüklerin morfolojik özellikleri optik mikroskop ile incelenmiştir. poliüretan içerisindeki DES-GO karışımı arttıa hücrelerin açıldığı gözlemlenmiştir.

Poliüretan köpüklerin termal özellikleri TGA ve DSC analizleri ile belirlenmiştir. Tüm örnekler $285\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında $T_{5\%}$ ve $375\text{-}424\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında ise $T_{50\%}$ bozunma sıcaklığı göstermiştir. Yapılan DSC analizinde ise DES7-GO içeren örneklerde T_g değerinin $60\text{-}70\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında olduğu ve DES10 içeren örneklerde ise poliüretanın çapraz bağ yoğunluğunun artmasından dolayı T_g gözlenmemiştir.

Son olarak poliüretan köpük örneklerinin ses emisyonu ve geçirgenlik değerleri incelenmiştir. Test sonuçlarına göre DES-GO karışımının absorpsiyonu ve transmisyonu etkilediği, fakat belirli bir miktardan sonra bu etkinin düşmeye başladığı gözlemlenmiştir. Bu sebeple sonuçlar incelendiğinde hem absorpsiyon hem de transmisyon için en iyi numunenin alışma2 olduğuna karar verilmiştir.

Derin Ötektik Solventler (DES) poliüretan uygulamalarında henüz yeterince kullanılmamaktadır. Ancak özellikle dispersiyona olan etkileri, homojen dağılımları ve poliüretana olan etkileri sebebiyle bu sektörün araştırma konuları içerisinde kendisine yer bulacağı öngörülmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] <https://www.progressive.com/lifelines/on-the-road/future-of-electric-cars/>
- [2] Comesana D.F. Korbasiewicz M. (2015) Evaluation of electric vehicle interior noise focused on sound source identification and transfer path analysis. Aachen Acoustics Colloquium Conference Paper, 1-2
- [3] Ionescu M. (2005) Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, 1. Baskı, Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK
- [4] <https://custompolyurethane.co.uk/blog/the-history-and-uses-of-polyurethanes/#:~:text=Polyurethanes%20trace%20their%20origins%20back,polyurethane%20elastomers%20were%20successfully%20developed>
- [5] Lee S.T. Park C.B. and Ramesh N.S. (2007) Polymeric Foams Series Polymeric Foams Science and Technology, 1. Baskı, CRC Press, Taylor & Francis Group, FL
- [6] Peyrton J. Averous L. (2021) Structures-properties relationships of cellular materials from biobased polyurethane foams, Material Science and Engineering Report (volume 145)
- [7] Sharmin E. and Zafar F.(2012) Polyurethane: An Introduction, 1. Baskı, InTech, Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia
- [8] Szycher M. (2017) Szycher'S handbook of PolyurethaneS Second edition, CRC PressTaylor & Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300Boca Raton, FL 33487-2742
- [9] Abbott A.P. Capper G. Davies D.L. Rasheed R.K. Tambyrajah V. (2002) Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, Chem. Commun. (Cambridge) 70–71.

- [10] Smith E.L. Abbott A.P. Ryder K.S. (2014) Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, *Chem. Rev.* 114 11060–11082.
- [11] Li L. Liu K. Xing H. Li X. Zhang Q. Han D. He H. Yan H. Tang B. (2019) Deep eutectic solvents functionalized polymers for easily and efficiently promoting biocatalysis *Journal of Catalysis*, Volume 374, Pages 306-319
- [12]https://www.google.com.tr/books/edition/Introduction_to_Graphene/US8UDgAAQBAJ?hl=tr&gbpv=1&dq=graphene+free+pdf&printsec=frontcover
- [13] Geim A.K. Novoselov K.S. (2007) The rise of graphene, *Nature Materials*, 183-191
- [14]https://www.google.com.tr/books/edition/Graphene/iOM_CQAAQBAJ?hl=tr&gbpv=1&dq=graphene+free+pdf&printsec=frontcover
- [15]https://www.hielscher.com/ultrasonic-graphene-preparation.htm?gad_source=1&gclid=EAIaIQobChMIIttb6xrD2hAMVRa5oCR2uIAN8EAAAYASAAEgLDY_D_BwE
- [16] Tiuca A.E. Vermeşana H. Gabora T. Vasile O. (2016) Improved sound absorption properties of polyurethane foam mixed with textile waste, *Energy Procedia*, 559-565
- [17] Maugeri, Z. & de Maria, P. D. (2014). "Novel choline-chloride-based deep eutectic solvents with renewable hydrogen bond donors: levulinic acid and sugar-based DES." *RSC Advances*, 4(67), 33731-33734.
- [18] Njuguna J. Muchiri P. Mwema F. Karuri N. Herzog M. Dimitrov K. (2021) Determination of thermo-mechanical properties of recycled polyurethane from glycolysis polyol, *Scientific African*, Volume 12, e00755
- [19] Öz H.M., Köse E. (2020) Gürültü Önleyici Akustik Süngerlerin Üretimi ve Uygulamaları, *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, Cilt 2, 664-674

ÖZGEÇMİŞ

Tuğçe Karul Beslen, 2014 yılında Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümünden mezun olmuştur. Mezun olduğundan beri özel sektörde otomotiv ve poliüretan alanında Ar-Ge Mühendisi olarak çalışmalarına devam etmektedir.



