

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CO₂ İÇEREN POLİOL İLE GELENEKSEL
POLİOL HAMMADDESİ İÇEREN
POLİÜRETAN PARÇALARIN
KIYASLANMASI

Taha Alper ÜNAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ

Temmuz, 2025

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CO₂ İÇEREN POLİOL İLE GELENEKSEL POLİOL
HAMMADESİ İÇEREN POLİÜRETAN PARÇALARIN
KIYASLANMASI**

Taha Alper ÜNAL tarafından hazırlanan tez çalışması 09.07.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **YÜKSEK LİSANS** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hale BERBER, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Gökhan ÖZER, Üye
Fatih Sultan Mehmet Vakıf Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ sorumluluğunda tarafımda hazırlanan “.....CO₂ İçeren Poliöl ile Geleneksel Poliöl Hammaddesi İçeren Poliüretan Parçaların Kıyaslanması.....” 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.

Taha Alper ÜNAL

İmza



Aileme

ve

müstakbel eşim ile müstakbel evladına

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının hazırlanmasında maddi ve manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen, her daim yanımda olan ve bana inanan canım annem Ümmühan Ünal ile canım babam Kamil Ünal'a en derin teşekkürlerimi sunarım. Varlıkları, sevgileri, sabırları ve duaları bu sürecin en güçlü dayanağı olmuştur. Onların sonsuz destekleri olmasaydı bugünlere gelmem mümkün olmazdı.

Hayatımın her anında yanımda olan, bu zorlu süreçte anlayışı, sabrı ve desteğiyle bana güç veren sevgili kız arkadaşım Vedia Durmaz'a da ayrıca teşekkür ederim. Göstermiş olduğu moral desteği ve içten varlığı, bu yolculuğun en kıymetli parçalarından biri olmuştur.

Eğitim hayatım boyunca bana rehberlik eden, bilgi ve tecrübeleriyle gelişimime katkı sağlayan değerli hocalarıma ve tez danışmanlarıma teşekkürü bir borç bilirim. Bilimsel düşünme yetimi geliştirmemde bana kazandırdıkları bakış açısı, bu çalışmanın temel taşlarından birini oluşturmuştur.

Ayrıca, bu süreçte birlikte fikir alışverişinde bulunduğum, yanımda olan tüm arkadaşlarıma ve bu süreci daha anlamlı kılan dostlarıma da içten teşekkür ederim.

Son olarak, mesleki hayatımda bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşarak gelişimime katkıda bulunan, desteğini her zaman hissettiğim değerli iş arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu tez, tüm bu güzel insanların bana kattıklarıyla anlam kazandı. Her birine ayrı ayrı gönülden teşekkür ederim.

Taha Alper ÜNAL

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
1 GİRİŞ	1
1.1 Poliüretanın Tarihçesi	2
1.2 Poliüretan Nedir?	2
2 POLİÜRETANIN YAPISI VE KİMYASI	4
2.1 Poliüretan Malzemelerde Yapı/Özellik İlişkisi	7
2.1.1 Molekül Ağırlığı	8
2.1.2 Moleküller Arası Kuvvetler	9
2.1.3 Zincir Yapısı	9
2.1.4 Kristalizasyon	9
2.1.5 Çapraz Bağlanma	9
3 POLİÜRETANI OLUŞTURAN BİLEŞENLER	10
3.1 Poliol	10
3.1.1 Polieterler	11
3.1.2 Poliesterler	12
3.1.3 Hidrokarbonlar	12
3.1.4 Polikarbonatlar	13
3.2 İzosiyanat	13
3.2.1 TDI	17
3.2.2 MDI	18

3.2.3 pMDI	18
3.3 Zincir Uzaticılar	19
4 POLİÜRETAN TÜRLERİ	21
4.1 Esnek Köpükler.....	21
4.2 Sert Köpükler	22
4.3 Elastomerler	22
5 SÜRDÜRÜLEBİLİR POLİMERLER	23
5.1 CO ₂ Geri Dönüşümü	24
5.2 CO ₂ Kullanılarak Üretilen Poliüretanlar	25
6 CO₂ KATKILI POLİMERLER İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	29
7 DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE KARAKTERİZASYON	32
7.1 Reaksiyon Çalışmaları	32
7.2 Viskozite Analizi.....	33
7.3 FTIR Analizi	35
7.4 TGA Analizi.....	44
7.5 DSC Analizi	48
7.6 Aşınma Testi	51
8 SONUÇ	59
8.1 Reaksiyon Çalışması Çıktıları.....	59
8.2 Kimyasal Analiz Çıktıları	60
8.3 Mekanik Analiz Çıktıları	60
8.4 Üretim Çalışması.....	61
KAYNAKÇA	63
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	65

SİMGE LİSTESİ

°	Derece
C	Santigrat
cP	Santipoaz
Da	Dalton
G	Gram
1/h	1/Saat
1/s	1/Saniye

KISALTMA LİSTESİ

ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Derneđi
CASE	Kaplamalar Yapıştırıcılar Sızdırmazlık Malzemeleri Elastomerler
CHDI	Sikloheksilen Diizosiyanat
CSS	Karbon Yakalama Depolama
CCUS	Karbon Yakalama Kullanma Depolama
CO ₂	Karbondioksit
DABCO	Diaminobisiklooktan
DR	Doktor
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
DTF	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
FTIR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
F-PUF	Esnek Poliüretan Köpük
HDI	Hekzametilen Diizosiyanat
H ₁₂ MDI	Hidrojene Metilen Difenil Diizosiyanat
HMDI	Hekzametilen Diizosiyanat
IPDI	İzoforon Diizosiyanat
IR	Kızılötesi Spektroskopisi
MDI	Metil Difenil Diizosiyanat
NDI	Naftalen Diizosiyanat
PDI	Para-Fenilen Diizosiyanat
PMDI	Polimerik Metilen Difenil Diizosiyanat
PO	Propilen Oksit
PPC	Polipropilen Karbonat
PU	Poliüretan
PUF	Poliüretan Köpük

PTMEG	Politetra Metilen Eter Glikol
PVC	Polivinil Klorür
RIM	Reaksiyon Enjeksiyon Kalıplama
ROCOP	Halka Açılma Eş Polimerizasyonu
R-PUF	Sert Poliüretan Köpük
TDI	Toulen Diizosyanat
TGA	Termogravimetrik Analiz
TMXDI	Tetrametilksilen Diizosiyanat
TON	Dönüşüm sayısı
TOF	Dönüşüm Frekansı
TPU	Termoplastik Poliüretan
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 En çok kullanılan poliüretan üretim reaksiyonu.....	5
Şekil 3.2 Önemli poliöl türleri	11
Şekil 3.1 Polioksipropilen.....	12
Şekil 3.2 PTMEG	12
Şekil 3.3 Polikarbonat yapısı	13
Şekil 3.4 İzosiyanat ve aktif hidrojen reaksiyonu.....	17
Şekil 5.1 Karbondioksit ve epoksit polimerizasyonu	26
Şekil 5.2 %30-50 oranında CO ₂ içeren polikarbonatlardan ortaya çıkan ürünler .	26
Şekil 5.3 Çift metal katalizör kullanılarak üretilen polieterkarbonat poliöl	27
Şekil 7.1 Anton Paar Modular Compact Rheometer MCR 302e cihazı.....	34
Şekil 7.2 Geleneksel yöntemle üretilen poliölün viskozite analizi.....	34
Şekil 7.3 Çevreci yöntemle üretilen poliölün viskozite analizi	35
Şekil 7.4 Bruker Alpha FTIR Cihazı	36
Şekil 7.5 Ford* Poliüretan Direksiyon	37
Şekil 7.6 Geleneksel yöntem ile üretilen poliüretan numunesi 1	37
Şekil 7.7 Geleneksel yöntem ile üretilen poliüretan numunesi 2	38
Şekil 7.8 Geleneksel yöntem ile üretilen poliüretan numunesi 3	38
Şekil 7.9 %10 CO ₂ hapsedilmiş poliöl ile üretilen poliüretan plaka.....	39
Şekil 7.10 Çevreci poliüretan plakadan çıkarılmış üç farklı numune.....	39
Şekil 7.11 Çevreci yöntem ile üretilen poliüretan numunesi 1.....	40
Şekil 7.12 Çevreci yöntem ile üretilen poliüretan numunesi 2.....	40
Şekil 7.13 Çevreci yöntem ile üretilen poliüretan numunesi 3.....	41
Şekil 7.14 Çevreci PU numune 1 ile geleneksel PU numune ortalamasının kıyası	42
Şekil 7.15 Çevreci PU numune 2 ile geleneksel PU numune ortalamasının kıyası	43
Şekil 7.16 Çevreci PU numune 3 ile geleneksel PU numune ortalamasının kıyası	44
Şekil 7.17 Geleneksel ve çevreci poliöl ile üretilen TGA numuneleri.....	45
Şekil 7.18 3 farklı çevreci ve geleneksel PU numunenin TGA analizleri.....	46

Şekil 7.19 Çevreci ve geleneksel PU numunenin TGA kıyaslaması.....	47
Şekil 7.20 Mettler Toledo TGA 2 Cihazı	47
Şekil 7.21 Geleneksel ve çevreci poliöl ile üretilen DSC numuneleri	49
Şekil 7.22 Mettler Toledo DSC 3 Cihazı.....	49
Şekil 7.23 3 farklı çevreci ve geleneksel PU numunenin DSC analizleri	50
Şekil 7.24 Çevreci ve geleneksel PU numunenin DSC kıyaslaması	51
Şekil 7.25 CS 10 Aşındırıcı sağ ve sol tekerlek	53
Şekil 7.26 Gotech Taber Type Abrasion Tester GT-7012-T	54
Şekil 7.27 Test öncesi ve sonrası çevreci aşınma numunesi 1	55
Şekil 7.28 Test öncesi ve sonrası çevreci aşınma numunesi 2	55
Şekil 7.29 Test öncesi ve sonrası çevreci aşınma numunesi 3	56
Şekil 7.30 Test öncesi ve sonrası geleneksel aşınma numunesi 1	56
Şekil 7.31 Test öncesi ve sonrası geleneksel aşınma numunesi 2	57
Şekil 7.32 Test öncesi ve sonrası geleneksel aşınma numunesi 3	57
Şekil 8.1 Çevreci ve geleneksel poliüretan parçaların aşınma indeksi.....	61
Şekil 8.2 %10 CO ₂ içeren poliöl ile üretilmiş Ford* poliüretan direksiyon.....	62

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Polimer tipine göre adım ekleme polimerizasyonu	6
Tablo 2.2 Yaygın olarak bilinen kovalent bağlarının ayrışma enerjileri	7
Tablo 2.3 İkincil kuvvetlerin ve bağların ayrışma enerjileri	7
Tablo 3.1 Önemli aromatik ve alifatik poliollerin kimyasal yapısı	14
Tablo 3.2 Polimer parametrelerinin özelliklere etkisi	16
Tablo 3.3 MDI ile pMDI arasındaki farklar	18
Tablo 3.4 En çok kullanılan zincir genişleticiler	20
Tablo 8.1 Aşınma test sonuçları	60

CO₂ İçeren Poliöl ile Geleneksel Poliöl Hammaddesi İçeren Poliüretan Parçaların Kıyaslanması

Taha Alper ÜNAL

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ

Karbondioksit emisyonu azaltma çabaları tüm dünyada endüstriyel bazlı üretimlerde ciddi anlamda önem arz etmektedir. Karbon yakalama kullanma ve depolama, teknolojisi firmaların karbon ayak izini azaltma konusunda bugün yardımcı olsa dahi gelecekte büyük rol oynayacaktır. Bu tez çalışmasında otomotiv sektörü trim parçalarında büyük rol oynayan poliüretanın bileşenlerinden biri olan poliöl kimyası içerisine karbon yakalama ve depolama teknolojisi ile %10 CO₂ katılmasının kimyasal ve mekanik açıdan son ürünü nasıl etkileyeceği incelenmiştir. %10 CO₂ içeren poliöl ile üretilen poliüretan parça ve geleneksel poliöl hammaddesi ile üretilen poliüretan parçalar üzerine FTIR, TGA, DSC, viskozite ve aşınma testleri gerçekleştirilerek kıyaslamaları yapılmıştır. Test sonuçlarında kimyasal yapıda bir farklılık olmadığı ve her iki numunenin birbirine yakın sonuçlara sahip olduğu görülmüştür. Mekanik testler sonucunda ise yine her iki parçada yakın özellikler göstererek %10 CO₂ katkılı poliöl ile üretilen poliüretan parçanın geleneksel hammaddenin yerini alabileceği görülmüştür. Sonuçlar çerçevesinde Pimsa Otomotiv bünyesinde üretilen direksiyon parçası karbondioksit katkılı hammadde ile başarılı bir şekilde üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Poliüretan, Poliöl, Karbon Yakalama, Otomotiv, Direksiyon



**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ABSTRACT

A Comparative Study on Polyurethane Components Synthesized from CO₂-Based Polyols via CCUS Technology and Conventional Polyols

Taha Alper ÜNAL

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Master of Science

Supervisor: Prof. Dr. Nigün KUŞKONMAZ

Efforts to reduce carbon dioxide emissions have become critically important in industrial-scale production worldwide. While carbon capture and utilization (CCU) technologies currently support companies in reducing their carbon footprint, they are expected to play a major role in the future. In this thesis, the impact of incorporating 10% CO₂ captured through carbon capture and storage (CCS) technology into the polyol chemistry, a key component of polyurethane widely used in automotive trim parts, is examined in terms of chemical and mechanical performance. Polyurethane parts produced with 10% CO₂-based polyol and those manufactured using conventional polyol were subjected to FTIR, TGA, DSC, viscosity, and abrasion tests for comparative analysis. The test results indicated no significant differences in chemical structure, with both sample types exhibiting comparable characteristics. Similarly, mechanical test results showed that the polyurethane part produced with CO₂-based polyol displayed properties comparable to those made with traditional polyol, suggesting its potential as a viable alternative. Within the scope of this study, a steering wheel component produced by Pimsa Otomotiv was successfully manufactured using the CO₂-enhanced raw material.

Keywords: Polyurethane, Polyol, Carbon Capture, Automotive, Steering Wheel



YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF SCIENCE AND ENGINEERING

1 GİRİŞ

Poliüretanlar, polioller ve izosiyanatlar ile sentezlenen yoğunlaşma polimerleridir. Poliollerin ve izosiyanatların çeşitliliği sayesinde çok farklı bileşikler sentezlenebilmektedir. Bu durumda poliüretanlardan yapılan ürünlerin çok geniş kapsamlı olmasını sağlamaktadır. Belirtilen bu kapsam nedeniyle PU atığının miktarı son yıllarda oldukça artmıştır. Bu atıkların imhası ise düzenli olarak depolama yoluyla gerçekleşmektedir. Doğal kaynakların korunması, düzenli depolama alanlarına atılan atık miktarının azaltılması ve gelecek nesiller için sürdürülebilirliğin artırılması ile geri dönüşüm süreçlerinin geliştirilmesi önemlidir (Simón vd., 2018).

Poliüretan, yılda 18 milyon ton üretimiyle tüm dünyada en çok kullanılan 6. polimerdir. Poliüretanlar ilk aşamada köpük ve ingilizce CASE olarak iki ana sınıfa ayrılırlar. CASE isimlendirmesi aslında ingilizce olarak kaplamalar, yapıştırıcılar, sızdırmazlık malzemeleri ve elastomerlerin baş harflerinden oluşmaktadır. Köpükler; kendi içerisinde şilteler, otomotiv koltuklarında kullanılanlar gibi esnek malzemeler ve bina izolasyonları, ticari soğutmalarda kullanılan sert malzemeler olarak ikiye ayrılırlar. CASE malzemeler ise spor ayakkabıları, atletizm pistleri, elektronik ürünler ve gemi yapılarının parçalarında kullanılmaktadır (Simón vd., 2018).

Ticari olarak en önemli ve özel polimerler arasında olan poliüretanın kullanımı günlük hayatta oldukça yaygındır. Dünyada yıllık poliüretan üretiminin %68'ini poliüretan köpük (PUF) oluşturmaktadır ve aslında kendi içinde ikiye ayrılır. Bunlardan ilki 20 kg/m^3 gibi düşük yoğunluğa sahip esnek poliüretan köpük (F-PUF) olarak belirtilirken, ikincisi ise sert poliüretan köpük (R-PUF) olarak isimlendirilir ve 30 ile 35 kg/m^3 arasında kütle yoğunluğuna sahip kapalı hücre yapısındadır (Guo v.d., 2022).

1.1 Poliüretanın Tarihçesi

1937 yıllarında ikinci dünya savaşı sırasında Dr. Otto Bayer ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Orjinal, almanca ismi ile 'Das Di-Isocyanat-Poluadditionsverfahren' olarak belirtilen poliüretan Almanya'nın Leverkusen şehrinde geliştirilmiştir. Böylelikle bu gelişme ile malzeme ve mühendislik dünyasında önemli değişimler yaşanmaya başlamıştır. Bunun sebebi ise geleneksel polimerler ile poliüretan karşılaştırıldığında poliüretanın çok farklı ve yönlü olmasıdır. Üretimdeki basitlik ve sağladığı mükemmel özellikler sayesinde poliüretan en iyi polimerlerden biri olarak değerlendirilmiştir. Diizosiyanat ve polyester diol arasındaki reaksiyon ile poliüretan ve endüstrisi oluşmuştur. İlk olarak 2. Dünya Savaşı'nda kullanımı bulunan elastik kauçuğa alternatif olarak geliştirilmesine rağmen yüksek uygulanabilirliği nedeniyle dokuma elyaflar veya metaller gibi malzemelerin yerini almıştır. İlk başlarda kağıtlarda, hardal gazına ve korozyona dayanıklı giyim eşyalarında kullanılırken yine bunlara ek olarak ahşap, taş işleri ve metal için sentetik kaplamalar ve uçaklar için cilalı kaplamalarda kullanılmıştır. Poliüretanın özelliklerinin çok kullanışlı olduğu belirlenmeden önce poliüreyi oluşturan diamin ve alifatik diizosiyanat reaksiyonları ile ilgilenilmekteydi. O dönemde asıl araştırma konusu poliüre iken yüksek özelliklerinden dolayı 1952 yılında poliüretanın ticarileşmesi gerçekleşti. İlk kez ticarileşen poliüretanın temel bileşenleri ise toluen diizosiyanat (TDI) polyester polioller iken daha sonraki yıllarda yine Bayer tarafından farklı polyester-poliizosiyanat sistemleri geliştirilmiştir (Das & Mahanwar, 2020).

1.2 Poliüretan Nedir?

Poliüretanların üretimi, bir izosiyanatın ve polioller gibi hidroksil işlevselliğine sahip bir malzemenin yoğunlaşma reaksiyonu ile gerçekleşir. Plastik malzemelerin yapılarından hem termoset hem de termoplastik kimyasal yapısında olabileceği gibi fiziksel yapısı ise sert bir katı gibi ya da yumuşak elastomer veya köpük formunda da olabilir. Reaksiyon sonucu oluşan poliüretanın kimyasal bileşimi içerdiği polioller, izosiyanat türüne ve bunların oranlarına göre geniş ölçüde değiştirilebilir. Poliüretan bu geniş yelpazede çok farklı kimyasal yapıya sahip olabilmesi onun çok yönlü ve yaygın bir polimer olarak kullanılmasına olanak tanımaktadır.

Poliüretan isimlendirmesi normalde verilen polimer isimleri gibi monomerinin polimerleştirilmesinden üretilmemekte veya içerisinde üretan grubu içermemektedir. Bunun aksine zincirlerindeki kimyasal bileşim dikkate alınmadan moleküler omurgada çok sayıda üretan grubu barındıran polimerleri içerdiğinden ötürü bu ismi almıştır. Bu sebeple yapısında üretan bağlantılarının yanı sıra alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterler, eterler, amidler, üre ve izosiyanürat grupları içerebileceği not edilmelidir ve asıl çoğunluk bunlardır. Fakat polimerler çok sayıda üretan bağlantısı içeriyorsa bu diğer fonksiyonel grupların azınlıkta kaldığını belirtir ve böylelikle poliüretan ismi söylenmesi doğru kabul edilir.

Poliüretan alt başlık olarak yedi ana grupta incelenebilir. Bunlar; esnek levhalar (flexible slab), esnek kalıplanmış köpükler (flexible moulded foams), sert köpükler (rigid foams), katı (solid) elastomerler, reaksiyon enjeksiyonlu kalıplamalar (RIM), halı altlığı ve iki bileşenli formülasyonlar olarak literatürde bahsedilmektedir.

Poliüretanı geniş bir yelpazede kullanılmaya sevk eden faydalı yönleri; sıcaklık düşük olsa bile darbe mukavemetinin yüksek kalabilmesi, köpük formunu kolayca oluşturabilmesi, aşınmaya, yırtılmaya, ozona, oksitlenmeye, mantar oluşumuna ve neme karşı dayanıklı durabilmesidir. Termoset ve termoplastik kimyasında olan türleri değerlendirilse eğer termoplastik poliüretan buhar, yakıt, ketonlar ya da esterler gibi güçlü asit ve bazların saldırısına uğrasalar alifatik hidrokarbonlara, seyreltik asit ve bazlara karşı yüksek dayanıma sahip olup en maksimum dayanım sıcaklığı 104 °C olduğundan dolayı yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanıma uygun değildir. Aromatik termoplastik poliüretanların UV ışınlarına karşı direnci ise oldukça zayıftır (Szycher, 2012, s. 2-5).

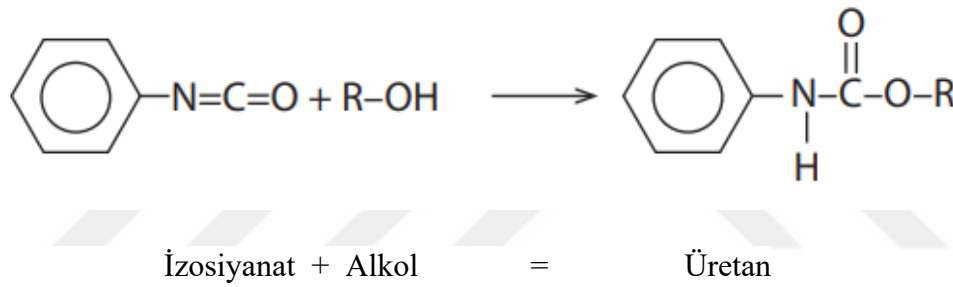
2

POLİÜRETANIN YAPISI VE KİMYASI

Poliüretan oluşumu, dioller veya polioller ile diizosiyanatlar veya poliizosiyanatlar arasındaki yoğunlaşma reaksiyonu ile oluşan kimyasal bir süreçtir. Aktif hidrojen grupları içeren bir bileşik ile izosiyanatın reaksiyona sokulmasına poliüretan zincir uzatma reaksiyonu da denilmektedir. Oluşum reaksiyonu ekzotermiktir fakat birincil reaksiyon herhangi bir katalizöre ihtiyaç duymadan oda sıcaklığında yavaş yavaş gerçekleşir. Reaksiyon sürecini hızlandırmak için ise katalizörler eklenir. Reaksiyonu hızlandırmak için kullanılan katalizörlerden en çok tercih edilenler nitrojen bileşikler, organometalik bileşikler veya Lewis asididir. Nitrojen bileşikleri; N, N-Dimetilsikloheksilamin, trietilamin, N-etilmorfolin, diaminobisiklooktan (DABCO), N-metil-N0-dimetilaminoetilpipetazin, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-bütandiamin ve etoksilenmiş hidroksiaminler şeklinde belirtilirken; organometalik bileşikler ise kalay oktoat, dibutiltindiasetat, dibutiltin dilaurat olarak söylenilmektedir. Dialkiltin bileşikleri ve kalaylı karboksilatlar ile tersiyer aminlere dayanan katalizörler kıyaslandığında tersiyer aminlere dayanan katalizörlerin yaklaşık 10 kat daha aktif oldukları görülmektedir (Simón vd., 2018). Üretanlarının kimyasal bileşiminde mol başına en az iki aktif hidrojen içeren çok işlevli izosiyanatlar ve ara maddeler uygun oranlarda reaksiyona sokulduğunda ortaya sert veya esnek köpükler, elastomerler, kaplamalar, yapıştırıcılar ve sızdırmazlık malzemeleri çıkartılabilmektedir. İzosiyanatlar öncelikle kararsız bir ara madde olan karbamik asit oluşturmak adına suyla reaksiyona girerler ve sonrasında kolayca ayrışarak aminleri oluştururlar. İlave olarak aminlerle de reaksiyona girerek değiştirilmiş üre bağlantısına form verirler. Form alma sırasında ise reaksiyon koşullarındaki sıcaklık, katalizör yüzdesi, izosiyanatın, alkollerin ve aminlerin yapısı gerçekleşecek çapraz bağlanmanın sayısını değiştirecektir. Belirtilen reaksiyonlardan, üretan / izosiyanat arasındaki allophanate, değiştirilmiş

üre ile izosiyanat ve izosiyanat gruplarının trimerizasyonu oluşur. Ayrıca dimerler, karbodiimid ve 1-naylon oluşturacak şekilde polimerize edilebilir (Szycher, 2012, s. 3-5).

Poliüretanların PVC, polietilen veya polistirenden farklı olan yapısı heterojen bir polimer ailesi olması ile belirtilebilir ve bu yapının aslında izosiyanatlar (-N=C=O) ile aktif hidrojen bileşikleri (R-OH) veya (R-NH₂) ile reaksiyona girmesinin sonucu olduğu bilinir. Poliüretan üretimin gerçekleşmesinde rol oynayan en önemli iki izosiyanattan biri yıllık 2 milyon kg üzerindeki üretim hacmine sahip olan MDI yani difenilmetan-4,4'-diizosiyanat ve diğeri ise yine aynı yıl 1.5 milyon kg üretim hacmine sahip olan toluene diisocyanate yani TDI'dır. Poliöl kısmında ise poliüretan üretimde en çok paya sahip poliöl türü polieter bazlı poliollerdir (Szycher, 2012, s. 5, 11). Şekil 2.1 üzerinde basit ekleme reaksiyonu ile oluşturulmuş en çok kullanılan poliüretan üretim reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.1 En çok kullanılan poliüretan üretim reaksiyonu

Polimerler, geleneksel olarak polimerizasyon metotlarına göre iki farklı şekilde sınıflandırılırlar. Bunlardan biri ekleme tipi polimer diğeri ise yoğunlaşma tipi polimerlerdir. Fakat yakın zamanda yapılan çalışmalar neticesinde kıyaslamalar polimerizasyonun kinetiğine göre yapıldığı için ekleme polimerizasyonunun yerini zincir polimerizasyonu, yoğunlaşma polimerizasyonunun yerini ise adım büyüme polimerizasyonu almıştır. Adım ekleme polimerizasyonunda monomerler iki veya üç işlemlili olduğu gibi polimerin oluşumu için tek reaksiyon ve yayılma reaksiyonu yeterlidir. Ayrıca belirtmelidir ki çoğu poliüretan reaksiyonu adım ekleme reaksiyonu ile oluşmaktadır (Szycher, 2012, s. 14-15). Tablo 2.1 üzerinde polimer tipine göre adım ekleme polimerizasyonu gösterilmiştir (Szycher, 2012, s. 16).

Tablo 2.1 Polimer tipine göre adım ekleme polimerizasyonu

Adım Ekleme Polimerizasyonu			
Polimer Tipi	Grup A	Grup B	Örnek
Yoğunlaşma	R-OH	R'-NCO	Poliüretan
Yoğunlaşma	R-NH	R'-NCO	Poliürea

Poliüretanlar; moleküller içinde ve arasında bulunan kuvvetlerle karakterize edilirken, bu bağlardan en güçlü en önemli olanı kovalent bağlardır ve bu bağları kırmak için gerekli ayrışma enerjisi polimerin ısı bozulmasına nasıl tepki vereceğini tahmin etmeye yardımcı olur. Yaygın olarak bilinen kovalent bağlarının ayrışma enerjileri Tablo 2.2 üzerinde gösterilmiştir. Poliüretan karakterizasyonunu tam anlamıyla yapabilmek, tek tek polimer molekülleri arasında etki eden ikincil bağlanma kuvvetlerine odaklanmayı gerektirir ve kovalent bağlar kadar güçlü olmasa da malzemenin viskozitesi, sürtünme kuvvetleri, yüzey gerilimi, karışabilirlik, uçuculuk ve çözünürlük gibi fiziksel özellikleri direkt etkilemektedir. Dikkate alınması gereken ve mukavemeti arttıran ikinci kuvvetler; Van der Waals kuvvetleri, dipol etkileşimi, hidrojen bağı ve iyonik bağ olarak sınıflandırılmaktadır. Bu bağların ayrışma enerjileri Tablo 2.3 üzerinde gösterilmiştir. Van der Waals kuvvetleri benzer moleküllerin kısa menzilli doğal çekiminden sorumlu olup bu kuvvetler ısıtıldığında yumuşama ve ardından erime meydana gelmektedir. Biraz daha güçlü dipol bağlar (-C-O-C-) omurgasında ya da (-C-N-C-C-C-NH₂) yan zincirlerindeki polar gruplar tarafından üretilir (Szycher, 2012, s. 26). İkincil bağ kuvvetlerinin üçüncü kategorisinde olan hidrojen bağı dipol etkileşimin güçlü bir biçimidir. Hidrojen bağı; naylon, polivinil alkol, bütadien-akrilonitril kopolimerlerinde olduğu gibi poliüretanlardaki grup ve yan zincir -OH veya NH₂ gruplarıyla ilişki içerisindedir. Hidrojen bağı olan poliüretan gibi polimerler ise plastikleştiriciler, çözücüler ve su gibi küçük moleküllerle uyumlu olurlar. En güçlü bağlarında başında gelen iyonik bağlar ise polimerler arasında iyon-dipol bağları şeklinde olup yarı polar yapıdadır. Pozitif bir iyon (Zn²⁺), iki molekülün negatif yüklü polar grupları (O) arasına yerleşerek bu grupları birbirine bağlar (Szycher, 2012, s. 26, 27).

Tablo 2.2 Yaygın olarak bilinen kovalent bağlarının ayrışma enerjileri

Kovalent Bağlar	Ayrışma Enerjisi (kcal/mol)^a
C≡N	213
C=O	174
C=C	146
O-H	111
C-H	99
N-H	93
C-O	86
C-C	83
C-N	73
O-O	35

Tablo 2.3 İkincil kuvvetlerin ve bağların ayrışma enerjileri

Bağ Tipi	Ayrışma Enerjisi (kcal/mol)
Van der Waals Kuvvetleri	0.5 - 2
Dipol Etkileşimi	1.5 - 3
Hidrojen Bağı	3 - 7
İyonik Bağ	10 - 20

2.1 Poliüretan Malzemelerde Yapı/Özellik İlişkisi

Poliüretan oluşumu sırasında en ilgi çekici özellik, poliüretan reaksiyonu içerisindeki izosiyanatın çok yönlü bir şekilde değiştirilerek istenen son ürüne gidilebilmesidir. Oda sıcaklığından 50°C dolaylarına kadar izosiyanatlar hidroksil gruplarıyla reaksiyona girerek poliüretanı ve aminler ya da suyla reaksiyona girerek üre bağları üretilmiş olur. 150°C seviyelerindeki ileri reaksiyonlar sayesinde de allofat, biüret ve izosiyanat bağları üretilir. Poliüretanlar karbamik asidin karışık amid esterleri olarak belirtilebildiğinden dolayı polyesterler ile poliamidlerin

arasında yer alırlar ve bu çok yönlülük poliüretanı otomotiv, mimari, havacılık, ofis makineleri, tarım, madencilik, denizcilik, elektrik, iletişim, ayakkabı ve tıbbi alanlar olmak üzere birçok sektörde kullanılmasını sağlar (Szycher, 2012, s. 41,42).

İzosiyanatlar ile aktif hidrojen bileşikleri normal sıcaklıklarda kolaylıkla birincil reaksiyonları gerçekleştirebilirken, lineer yapıda bir poliüretan istendiği takdirde çok düşük sıcaklıklar ya da yüksek çapraz bağlanma istendiğinde 100°C ile 150°C arasındaki yüksek sıcaklık bölgesine çıkılması gerekmektedir. Aromatik poliüretanlar 180°C dolaylarında, alifatik poliüretanlar 160°C sıcaklıklara çıktığında ayrışmaya başlarken, 250°C ve üstü sıcaklıklar tüm poliüretan için ayrışma bölgesi olmakla birlikte ayrışma sonucunda serbest izosiyanatlar, alkoller, serbest aminler, olefinler ve karbondioksit açığa çıkmaktadır. Poliizosiyanatlar, su ile dahi kolaylıkla reaksiyona girebildiği için poliizosiyanatlar ve polihidroksi bileşikleri arasındaki reaksiyon nem varlığı ile karmaşıklaşarak kararsız karbamik asit oluşur. Daha sonrasında bu kararsız asit amin ve karbondioksit parçalanarak gaz çıktısı alınır ve köpük üretimi gerçekleşir. Amin ve izosiyanat arasındaki reaksiyon ise daha fazla üre gruplarının oluşmasında etken olur (Szycher, 2012, s. 42).

Poliüretanlar, tipik polimerler gibi birden fazla monomerin birbirine bağlanmasıyla oluşurlar ve bu monomerlerin molekül ağırlığı, kaynama ve erime noktası, kristallik özellikleri birbirinden ayrı olmasına karşın poliüretanlar farklı moleküler ağırlıkta ve yapıdaki bir dizi moleküle birlikte ortalama özellikler gösterir. Poliüretanın molekül ağırlığı polimerlerinin fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkilediği gibi üretim sürecini ve reolojik karakterini ciddi anlamda değiştirmektedir. Poliüretan karakteristiği ayrıca moleküler yapı ve esneklik ya da sertlik, yoğunluk, hücresel yapı, hidrofilik ya da hidrofobik, işleme, son kullanım özelliklerinin dereceleri belirlemektedir. Üretilirlik karakteristiği ise poliüretanın plastik doğasından yani termoplastik ya da termoset olması ile alakalıdır (Szycher, 2012, s. 38).

2.1.1 Molekül Ağırlığı

Molekül ağırlık arttıkça çekme mukavemeti, ergime sıcaklığı, uzama, elastiklik, camsı geçiş sıcaklığı gibi özellikleri limitlere kadar yükselip sonrasında ise stabil kalmaktadır (Szycher, 2012, s. 38).

2.1.2 Moleküller Arası Kuvvetler

Birincil kimyasal bağ kuvvetlerinin yanı sıra hidrojen bağı, polarizasyon, dipol momentleri ve Van der Waals gibi ikincil bağlar sıcaklık ve strese bağımlı olarak yapıyı etkilemektedir. Moleküller arası kuvvetlerin etkisi ancak benzer yükler arasında itme veya yüksek çapraz bağ yapısı varsa azalır (Szycher, 2012, s. 38).

2.1.3 Zincir Yapısı

Polimer zincirlerinde aromatik halkaların varlığı arttıkça polimer zincirleri sertleşir, erime noktası yükselir, sertlik artar ve elastiklik özelliklerinin düşmesine neden olurken, eter bağları gibi esnek bağlar azaldıkça sertlik, ergime noktası, camsı geçiş sıcaklığı düşer ve elastiklik özelliklerinde artış görülür (Szycher, 2012, s. 38).

2.1.4 Kristalizasyon

Polimer zincirlerinin doğrusal ve uyumu arttıkça yapıda kristallik artar. Polimerlerde her ne kadar tam bir kristal yapı bulunmasada kristalizasyonun artması bağlar arası çözünme, elastiklik, uzama ve esnekliğin azalmasına neden olurken, çekme mukavemetinde, ergime noktasında ve sertlikte artışa sebebiyet verir (Szycher, 2012, s. 40).

2.1.5 Çapraz Bağlanma

Amorf yapılarda çapraz bağlanma arttıkça yapıdaki sertlik, yumuşama noktası ve elastisite modülü artar. Bu karşın yapıdaki solventler uzamasını ve şişmesini engeller (Szycher, 2012, s. 41).

POLİÜRETANI OLUŞTURAN BİLEŞENLER

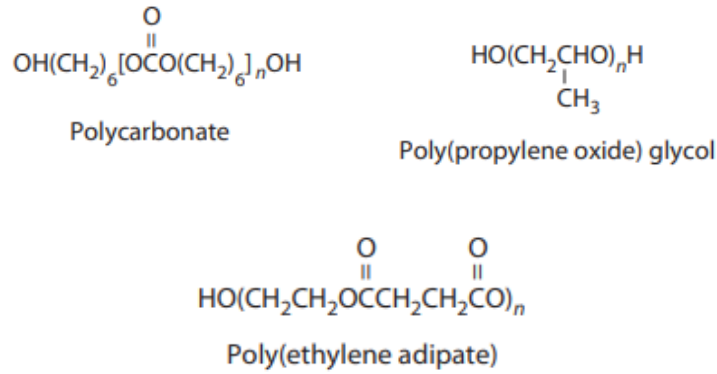
Poliüretanın özellikleri, moleküler omurgadaki üretan bağlarının varlığına bağlıdır. Kullanılan diizosiyanat, glikol ve çözücünün türü, reaksiyonun hızıyla birlikte reaksiyonun türünü ve ayrıca oluşan son ürünün özelliklerini etkilemektedir. Polioller ise zincir yapısındaki ağların omurgasına esneklik kazandırdıkları için bu alanlar yumuşak bölge olarak adlandırılmaktadır. Poliollerin aksine izosiyanat ve zincir yapıcı bileşenler sert bölgeler oluşturarak yapıda esnek matris içerisine dağılmış sert alanları temsil eder (Szycher, 2012, s. 45,46).

3.1 Poliöl

Polioller, genellikle sıvı ve tek bir moleküle bağlı en az iki izosiyanat tepkimeli grup içeren reaktif maddelerdir. Çok farklı türde poliöl olmasına karşın temelde polioller hidroksil sonlandırılmış veya amino sonlandırılmış olmak üzere iki ana kategoriye ayrılır (Szycher, 2012, s. 135). Poliöl türleri, polieter, polyester, polikarbonat bazlı olarak değişmekle birlikte her farklı bazdaki poliüretan ürünün sonucu birbirinden ciddi anlamda farklı olmaktadır (Szycher, 2012, s. 136). Bu kategorilerden yola çıkarak şu da söylenebilir ki poliölün yapısı poliüretanın işleme kabiliyetine ve son ürün özelliklerine doğrudan etki etmektedir (Szycher, 2012, s. 135).

Poliüretan üretiminde kullanılan poliöl bileşikleri sıklıkla 400 Da ile 5000 Da arasında molekül ağırlığına sahiptir. Bu bileşiklerden diollerin veya glikolün zincir uzunluğuna bağlı olarak poliüretanın özellikleri değişmekle birlikte poliöl molekül ağırlığı düştükçe sert plastik oluşmakta ve buna karşın molekül ağırlığı yükseldikçe esnek elastomerler oluşmaktadır. Tüm hidroksil grupları aynı reaktivitede olmadığı birincil alkollerin 25°C ile 50°C derece arasında kolayca reaksiyona girerken, ikincil alkoller 0,3 kat daha yüksek sıcaklıkta ve üçüncül alkoller 0,005 kat daha

yüksek sıcaklıkta reaksiyona girmesinden anlaşılmaktadır. Şekil 3.1 üzerinde bazı önemli polioller gösterilmiştir (Szycher, 2012, s. 47,48).



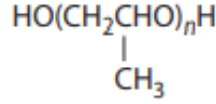
Şekil 3.1 Önemli poliöl türleri

Bir hidroksil grubu ile izosiyanat arasındaki reaksiyon en çok sodyum hidroksit, sodyum asetat amin, üçüncül amin, dibütildin dilaurat ve kalay oktoat kalay bileşikleri gibi hafif ve güçlü bazlar sayesinde katalize edilir. Buradan da anlaşılacağı gibi polioller, poliüretanın sentezinde büyük rol oynamaktadır. Poliüretan üretiminde kullanılması adına poliöl temin etmek amacıyla en sık kullanılan yapı aileleri polieter, polyester ve hidrokarbon omurgalarıdır (Szycher, 2012, s. 48).

3.1.1 Polieterler

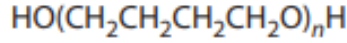
Polieter polioller; etilen glikol, propilen glikol, gliserin, pentaeritritol, trimetilolpropan, sakaroz veya sorbitol gibi basit bir başlatıcı molekül ile etilen oksit (EO), propilen oksit (PO), EO ve PO karışımları veya tetrahidrofuran (THF) gibi bir siklik eter arasındaki reaksiyonun sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Reaksiyon sonucu elde edilen polieterin işlevselliği seçilen başlatıcıya bağlı olup, başlatıcının diol ya da triol olmasıyla doğru orantılıdır (Szycher, 2012, s. 137).

Polieter poliöl en çok, iyi derecede esneklik kabiliyeti ve uygun fiyat avantajından dolayı propilen oksidin alkali polimerizasyonu ile yapılır ve bunun sonucunda poli(oksipropilen) mimarisi ortaya çıkar. Şekil 3.2 Üzerinde poli(oksipropilen) mimarisi gösterilmiştir (Szycher, 2012, s. 48).



Şekil 3.2 Polioksipropilen

Yapıda yüksek dayanım istenirse politetra metilen eter glikol (PTMEG) olarak bilinen poli(oksitetrametilen) glikol çoğunlukla kullanılır. PTMEG ile yapılan poliüretan ürünler, diğer polieter bazlı poliüretan ürünlere kıyasla yüksek tokluk, esneklik, aşınma direnci, hidroliz direnci ve düşük sıcaklık özellikleri ile farklılaşarak yüksek performanslı polimer tanımında yer bulur. Yapının bu denli güçlü olmasını sağlayan bu mimari ise Şekil 3.3 üzerinde gösterilmiştir. (Szycher, 2012, s. 48).



Şekil 3.3 PTMEG

3.1.2 Poliesterler

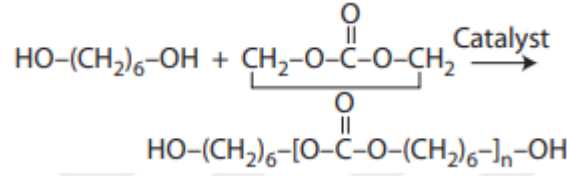
Poliesterler terim olarak kullanılırken burada bahsedilen polibütillen tereftalat veya adipat gibi polialkilen glikol esterleri veya kaprolakton poliyesterlerinden bahsedilir. Polialkilen glikol adipatlar, alkilen glikolün ve karşılık gelen diester veya diasitin yoğunlaşma polimerizasyonu ile hazırlanırken; kaprolakton poliyesterleri, kaprolakton monomerinin dietilen glikol veya etilen glikol gibi bir glikol açma polimerizasyonu ile hazırlanır. 1,6 hexanediol, neopentil glikol, bütandiol (1,4 ve 1,3), etilen ve propilen glikol, sikloheksandimetanol poliesterin üretiminde kullanılan en önemli glikollerken; trimetilolpropan, gliserin, tris (hidroksietil) izosiyanürat ise poliesterin üretiminde kullanılan en önemli poliollerdir. Bunun yanında yine poliesterin üretiminde kullanılan en önemli asitler; adipik asitler, azelaik asitler, ftalik anhidrit, izoftalik asit ve dimetilolpropiyonik asittir (Szycher, 2012, s. 138).

3.1.3 Hidrokarbonlar

Daha düşük polarite, daha iyi elektriksel yalıtım ve hidrolize karşı daha yüksek direnç için, alifatik hidrokarbon polioller bazen hidroksi sonlandırılmış polibütadien glikoller ve bunların hidrojenlenmiş türevleri gibi yapılarda sentezlenir (Szycher, 2012, s. 48).

3.1.4 Polikarbonatlar

Poli(1,6-hekzandiol)karbonat gibi polikarbonatlar, fosgen veya alkilen glikol karbonatların yoğunlaştırılmasıyla hazırlanır. Bu duruma verilecek en güzel örnek ise dimetil karbonatın alkilen glikollerle yoğunlaştırılmasıdır. Ester kimyasında olduğu gibi polikarbonatların terminal hidroksil grupları içerdiğinden emin olmak için yapı kimyası kontrol edilmektedir. Ayrıca düşük sıcaklıkta yüksek performans özellikleri, yüksek hidrolitik, oksitlenme ve hava koşullarına dayanıklılıkları sayesinde polikarbonatlar ilgi çekici polioller olmuşlardır (Szycher, 2012, s. 139). Polikarbonatların kimyasal yapısı Şekil 3.4 üzerinde gösterilmiştir (Szycher, 2012, s. 140).

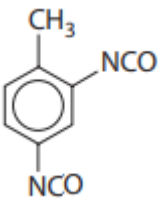
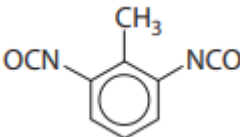
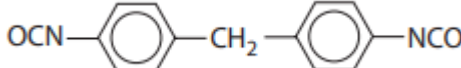
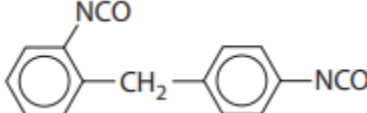


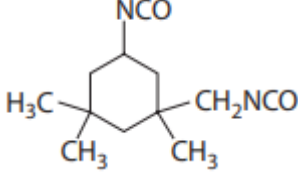
Şekil 3.4 Polikarbonat yapısı

3.2 İzosiyanat

İzosiyanatlar, poliüretanın bulunuşundan beri en çok üretilen özel organik kimyasallardan birisidir (Szycher, 2012, s. 88). Etilen diizosiyanat; 1,4-tetrametilen diizosiyanat; 1,6-hekzametilen diizosiyanat; 1,12-dodekan diizosiyanat; siklobutan-1,3-diizosiyanat; sikloheksan-1,3- ve -1,4-diizosiyanat ile birlikte bu izomerlerin karışımları, 1-izosiyanato-3,3,5-trimetil-5-izosiyanatometilsikloheksan; 2,4- ve 2,6-heksahidrotoluen diizosiyanat ile birlikte bu izomerlerin karışımları, heksahidro-1,3- ve/veya -1,4-fenilen diizosiyanat; perhidro-2,4'- ve/veya -4,4'-difenilmetan diizosiyanat (HMDI); 1,3- ve 1,4-fenilen diizosiyanat; 2,4- ve 2,6-toluen diizosiyanat ve bu izomerlerin karışımları (TDI), difenilmetan-2,4'- ve/veya -4,4'-diizosiyanat (MDI); naftilen-1,5-diizosiyanat; trifenilmetan-4,4',4''- triizosiyanat; anilinin formaldehit ile yoğunlaştırılması ve ardından fosgenasyon (ham MDI) ile elde edilebilen tipteki polifenil-polimetilen-poliizosiyanatlar, bahsedilen özel organik kimyasallardan bazılarıdır (Szycher, 2012, s. 89).

Tablo 3.1 Önemli aromatik ve alifatik poliollerin kimyasal yapısı

Aromatik İzosiyanatlar	Kimyasal Yapı
Toluen 2,4-diizosiyanat (TDI)	
Toluen 2,6-diizosiyanat (TDI)	
4,4'-metilen difenil diizosiyanat (MDI)	
2,4'-metilen difenil diizosiyanat	
Alifatik İzosiyanatlar	Kimyasal Yapı
1,6-hekzametilen diizosiyanat (HDI)	$\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$

İzoforon diizosiyanat (IPDI)	
------------------------------	--

İzosiyanatları üretim özellikleri açısından iki gruba ayrıldığı takdirde bunlardan ilki aromatik diğeri ise alifatik izosiyanatlar olmaktadır. Aromatik izosiyanatlar; TDI, MDI, pMDI, PMDI, PDI ve NDI olarak söylenebilirken; HDI, IPDI, H12MDI, CHDI, TMXDI gibi izosiyanatlar alifatik izosiyanat kategorisindedir (Szycher, 2012, s. 89). Aromatik ve alifatik izosiyanatların yanında sikloalifatik, aralifatik ve heterosiklik poliizosiyanatlar ticari alanda kullanılmaktadır (Szycher, 2012, s. 89). Tablo 3.1 üzerinde bazı önemli aromatik ve alifatik poliollerin kimyasal yapısı gösterilmiştir (Szycher, 2012, s. 108).

Deneysel olarak polimerik malzemelerin sentezinde kullanılan birçok organik izosiyanat reaksiyonu bulunmuş olsada” bunların içerisinde endüstriyel anlamda değerli olan sadece birkaç tanesidir. İzosiyanatların reaksiyonları aktif hidrojen donörleri ve aktif olmayan hidrojen reaksiyonları olmak üzere iki kategoride incelenir. En önemlileri ise içerisinde aktif hidrojenleri barındıran reaksiyon olup reaksiyon sırasında değiştirilebilen bir veya daha fazla hidrojen içeren en az bir yardımcı etken gerektirmektedir. İzosiyanatların, poliollerle polikarbamat oluşturduğu reaksiyon aktif hidrojen kategorisindedir ve bu aktif hidrojen grupları ise polioller üzerindeki hidroksil gruplarını temsil etmektedir. Aktif olmayan hidrojen gruplarında ise sikloadisyon reaksiyonlarını ve yardımcı etken sahip olabilen ya da olmayan doğrusal polimerizasyonları içerirler (Szycher, 2012, s. 91). Reaksiyon başlatılması için seçilecek aktif ve aktif olmayan hidrojen kategorileri reaksiyon koşullarına ve ilgili kimyasal grupların kesin yapısına bağlı olarak değişmektedir. Bir kimyasal sistemde birden fazla türde reaksiyon yer alırken aktif hidrojen bileşikleri, aktif hidrojen kategorisine ait olmayan reaksiyonları katalize edebilir. Buradan yola çıkarak çok çeşitli olan izosiyanat kimyası seçici katalizörlerle birlikte istenilen işleme modlarına ve oralarına uygun reaksiyon seçilmesini mümkün kılmaktadır (Szycher, 2012, s. 92). Tablo 3.2 üzerinde poliüretan polimer parametreleri ve özellikleri etkisi gösterilmiştir (Szycher, 2012, s. 93).

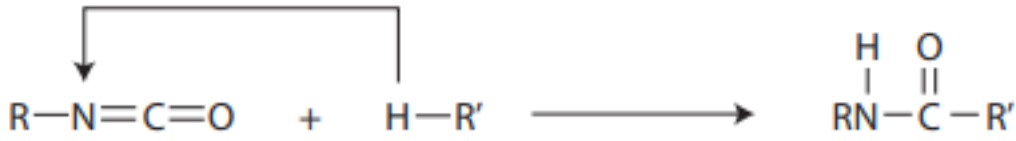
Tablo 3.2 Polimer parametrelerinin özelliklere etkisi

	Yoğunluk		Moleküler Ağırlık		Dağılım	
	Artış	Azalış	Artış	Azalış	Genişleme	Daralma
Çevresel Stres	▽	△	△	▽	△	▽
Darbe Dayanımı	▽	△	△	▽	▽	△
Rijitlik	△	▽	—	—	—	—
Sertlik	△	▽	—	—	—	—
Çekme Dayanımı	△	▽	△	▽	—	—
Geçirgenlik	▽	△	—	—	—	—
Eğilme	△	▽	—	—	△	▽
Aşınma Direnci	—	—	△	▽	—	—
Akış İşlenebilirliği	—	—	▽	△	△	▽
Eriyik Mukavemeti	—	—	△	▽	△	▽
Eriyik Viskozitesi	—	—	△	▽	▽	△
Yırtılma Dayanımı	—	—	△	▽	—	—

İzosiyanatlar, alkil ve aril gruplarının yanı sıra bir dizi başka substratın azot atomu aracılığıyla doğrudan $N=C=O$ kısmına bağlandığı izosiyanik asit ($H-N=C=O$) türevleridir. İzosiyanat işlevselliği $[-N=C=O]$ proton taşıyan nükleofillere karşı oldukça reaktiftir ve reaksiyon karbon-azot çift bağı boyunca nükleofilik ekleme ile meydana gelir (Szycher, 2012, s. 93, 94).

Aromatik izosiyanatların halkasında elektron çeken ikame edicilerin varlığı, reaktiviteyi arttırma eğilimindeyken elektron vericilerin varlığı reaktiviteyi azalttığından dolayı aromatik izosiyanatlar genellikle alifatik izosiyanatlardan daha reaktiftir. İzosiyanat gruplarına bitişik hacimli ikame ediciler, indüktif etkilere ek olarak sterik engel nedeniyle reaktiviteyi azaltma eğilimindedir (Szycher, 2012, s. 94). İzosiyanat molekülünde elektron çeken ikame edicilerin varlığı, izosiyanat karbonundaki kısmi pozitif yükü arttırarak negatif yükü daha uzağa taşır ve elektronun verici maddeden karbona transferini kolaylaştırır. Bu durum da daha hızlı reaksiyonun gerçekleşmesini sağlarken, elektron veren ikame edicilerin varlığı

reaksiyonu yavaşlatacaktır. Aromatik izosiyanatların orta pozisyonundaki hacimli ve alifatik izosiyanatlardaki hacimli, dallanmış gruplar çarpma engeli nedeniyle reaksiyonu geciktirmektedir. Diizosiyanat reaksiyonlarında ikinci izosiyanatın reaktivitesi birinci izosiyanat reaksiyona girdikten sonra önemli ölçüde azalmaktadır. İki izosiyanat farklı aromatik halkalara aitse veya bir alifatik zincir ile ayrılmışsa bu reaksiyondaki reaktivite farkı daha az olur (Szycher, 2012, s. 51). Reaksiyonlar hem Bronsted hem de Lewis karakterindeki asitler ve bazlar tarafından katalize edilmektedir. Reaksiyon normalde karbon-azot çift bağına ekleme ile ilerler. Klasik aktif hidrojen reaksiyonları yer değiştirebilir bir aktif hidrojen içerir ve sodyum ile hidrojen yer değiştirebilir. Aktif hidrojen reaksiyonu hidrojenin izosiyanat azotuna bağlanmasını mümkün kılarak aktif hidrojen radikalının geri kalanının kovalent olarak karbonil karbona bağlanmasını sağlar. Aktif hidrojen içermeyen diğer reaksiyonlar ise hassas karbon-azot bağı kırma sürecini de genelde barındırmaktadır. Şekil 3.5 üzerinde izosiyanatın aktif hidrojen bağı ile gerçekleştirdiği reaksiyon gösterilmiştir (Szycher, 2012, s. 94).



İzosiyanat işlevselliği + Aktif Hidrojen

Şekil 3.5 İzosiyanat ve aktif hidrojen reaksiyonu

İzosiyanatlar arasında yüksek oligomerleri ve çapraz bağlanmayı ve işlevselliklerinin yükselmeye meyilli olmasından kaynaklı olarak endüstride yaygın olarak toluen diizosiyanat (TDI) ve metilen difenilizosiyanat (MDI) en çok kullanılanlar izosiyanatlar olmuşlardır (Szycher, 2012, s. 50).

3.2.1 TDI

Toluen diizosiyanatın üretimdeki en önemli karışımı 80'e 20 orandaki 2,4-TDI ve 2,6-TDI birleşiminden oluşur. Aynı karışımın 65'e 35 orandaki hali de yine ticari olarak üretilmektedir. TDI üretimindeki süreç sülfürik asitteki toluenin nitrasyonuna bağlıdır. Nitrotoulenler daha sonra ilgili aminlere hidrojenlenir ve daha sonra diaminler onlara tekamül eden diizosiyanatlara fosgenlenir (Szycher, 2012, s. 115).

3.2.2 MDI

TDI ile kıyaslandığında 38 °C dolaylarında bir erime noktasına sahiptir ve TDI kadar uçucu değildir. Yüksek işlevselliğe sahip olduğundan yüksek performans gerektiren elastomerlerin üretimi için oldukça uygundur. Üretimi TDI ile kıyasla oldukça karmaşık olmakla birlikte MDI üretiminde başlangıç reaktanı olarak nitrobenzene kullanılmaktadır. Nitrobenzen, karbon monoksit ve metanol; asil metal katalizörlerin varlığında sırayla reaksiyona girerek N-fenilkarbamat ürettikten sonra formaldehit ile birleştirilerek elde edilen metilen, metilen difenil diizosiyanat yani MDI üretmek üzere piroliz edilir. Böylelikle MDI üretimi gerçekleştirilmiş olur (Szycher, 2012, s. 116).

3.2.3 pMDI

Polimerik metilen difenil diizosiyanatlar, düşük işlevselliğe ve viskoziteye sahip geniş bir izosiyanat yelpazesini kapsar. Bu özellikleri sayesinde sert, yüksek dirençli, integral köpüklerin, yapıştırıcıların ve kaplamaların üretiminde büyük rol oynamaktadır (Szycher, 2012, s. 117).

Tablo 3.3 MDI ile pMDI arasındaki farklar

Özellik	MDI	pMDI
Fiziksel Form	Katı	Sıvı
Molekül Ağırlığı	250	=450
Eşdeğer Ağırlık	125	=225
Fonksiyonellik	2	2+

İzosiyanat üretmek için kullanılan en yaygın yöntem birincil aminlerin fosgenasyonu olsa da dezavantajları uzun yol, yoğun enerji ve hidrojen klorür, klor ve sülfürik asit gibi aşındırıcı malzemelerin işlenmesidir. MDI içerisindeki başlangıç reaksiyonu oligomerik aminlerin bir karışımını elde etmek için anilinin

formaldehit ile yoğunlaşmasını içerir. Polimerik MDI ya da farklı bir tabirle ham MDI, 133 izosiyanat eşdeğer ağırlığında ve ortalama 2,7 işlevselliğe sahip izomer ve oligomerlerin karışımıdır. Saf MDI'nın sıvı türevleri karıştırma ile aktive edilen sistemlerde kalıplanmış esnek köpük, otomobil dış parçaları için yüksek yoğunluklu elastomerler gibi elastomerik, elastoplastik ve özel ürünlerin üretiminde yaygın olarak kullanılır. MDI ve pMDI arasındaki farkların belirtildiği özellikler Tablo 3.3 üzerinde gösterilmiştir (Szycher, 2012, s. 119).

3.3 Zincir Uzaticılar

Zincir uzatıcı veya genişleticiler, poliüretanların elastomerik özelliklerinin üretilmesini sağlayan 40 Da ile 300 Da arasında değişen düşük molekül ağırlığına sahiptir. Hidroksillenmiş veya aminle sonlandırılmış olmak üzere sınıflandırılmaktadırlar ve bileşikler sadece iki işlevli ise zincir uzatıcı olarak adlandırılmaktadır. Daha yüksek işlevselliğe sahip bileşiklere ise çapraz bağlayıcı denilmektedir. Bu çapraz bağlayıcılardan bazıları gliserol, glikol ve diammin bileşikleridir ve her birinin işlevsellikleriyle birlikte reaktiflikleri de farklıdır (Szycher, 2012, s. 155).

Poliüretan ürenin omurgasındaki sert segmentin içeriği genellikle bitmiş poliüretanın termal ve hidrolik kararlılığına ek olarak nihai mukavemet gibi temel mekanik özelliklerin belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Omurgadaki sert segmenti ise zincir genişleticiler sağlamaktadır. Hidroksil grupları içeren zincir genişleticiler poliizosiyanatlarla yavaş reaksiyona girdikleri için dibütil kalay dilaurat gibi organometalik katalizörler kullanılarak reaksiyon hızlandırılır. Hızlandırma işleminde kullanılan metal içeren katalizörlerin kalıntıları termal kararsızlığa neden olurken hidroksil içeren zincir genişleticilerdeki diğer bir zorluk ise bazı hidroksil içeren genişleticilerin, bileşimin birincil aktif hidrojen içeren poliolden sınırlı olarak çözünmesi ve bundan dolayı formülasyonda kullanılacak zincir genişletici miktarının sınırlandırılmasıdır. Amin içeren zincir genişleticiler ise hidroksil içerenlere kıyasla daha hızlı tepki vermektedirler. Tablo 3.4 üzerinde en çok kullanılan 3 zincir genişleticinin isimleri ve kimyasal yapısı gösterilmiştir (Szycher, 2012, s. 156).

Tablo 3.4 En çok kullanılan zincir genişleticiler

Zincir Genişleticiler	Kimyasal Yapı
Doğrusal diol: 1,4-bütandiol	HO-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -OH
Doğrusal amin: Etilen diamin	H ₂ N-CH ₂ CH ₂ -NH ₂
Dallanmış diol: Trimetilol propan	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$

Zincir genişletici olarak kullanılabilen bir diğer ilgi çekici madde ise sudur. Bir ester ürean prepolimeri ile bol miktarda suyu reaksiyona sokularak poliüretan-üre bileşimi elde edilmiştir. Prepolimer; ksilen, benzen, toluen ve benzeri izosiyanata karşı inert bir çözücünde veya eriyik polimerizasyon teknikleri kullanılarak toplu olarak oluşturulabilir. İzosiyanatla birleştirilmiş prepolimer bileşimi zincir genişletme maddesi reaksiyon ısı değiştiricisi olarak görev alan su ile reaksiyona girerek zincir genişletilmiş olur. Çapraz bağlı poliüretan üre yerine çok büyük miktarda su kullanıldığında doğrusal poliüretan üreler ortaya çıkmaktadır ve reaksiyonun doğru gerçekleşmesi için prepolimer kalıntısının toplam NCO değerine oranla 3 katı su eklenmelidir. Zincir uzatma reaksiyonu normalde ekzotermik olsa da içerikteki büyük miktardaki su bu ısıyı uzaklaştırarak zincir genişletme reaksiyonunu 70°C dolaylarında gerçekleşmesini sağlar (Szycher, 2012, s. 179)

4

POLİÜRETAN TÜRLERİ

Poliüretan türleri kendisini oluşturan spesifik poliöl ve izosiyanatın türüne bağlı olarak büyük ölçüde değişmektedir ve poliüretanı oluşturmak için birçok kimyasal yapı ve fiziksel form mevcuttur. Bu geniş ve farklı yelpazeye kıyasla, poliüretanın üretim alanında en çok kullanılan türleri; esnek köpükler, sert (rijit köpükler) ve elastomerlerdir. Dikkat çeken kullanım alanlarından bir diğeri ise poliüretanın; ahşap, plastik, metal, deri ve tekstil gibi ürünlerin üzerinde koruma veya dekoratif kaplama olarak yer edinmesi olmuştur (Szycher, 2012, s. 6-9).

4.1 Esnek Köpükler

İlk olarak mobilyaların yastıklarında kullanılması için geliştirilen esnek köpükler, lateks köpüklerin yerini dayanımı yüksek, hafif ve kalıplama teknikleri gibi sunduğu üretim kolaylığı sayesinde almıştır. Ayrıca anti alerjik olması, koku salgılamıyor oluşu, kuru temizleme solventlerine, yağlara karşı dayanıklı olması ve özellikle terlemeye karşı antibakteriyel özellikler taşıması yatak malzemesi olarak da kullanılmasının önünü açmıştır. Bu özellikleri ve lateks köpüğe kıyasla üçte bir daha hafif, yatak içi kullanılan yaylara oranla ise dörtte bir daha hafif olması sayesinde her yıl sadece Amerika Birleşik Devletleri'nde milyonlarca yatak üretim kapasitesine sahip olmuştur. Esnek köpüğün ilk kullanım alanlarından bir diğeri ise hafifliği ve alev geciktirici özellikleri sayesinde uçak koltukları olmuştur. Ayrıca esnek köpüğün kullanıldığı bir diğeri önemli alan ise otomotiv sektöründeki koltuk süngerleri, güvenlik pedleri, gösterge paneli kaplamaları, kolçaklar, güneşlikler, tavan yalıtımları ve hava filtreleri gibi nesnelere. Hazır giyim endüstrisi ile birlikte ise esnek poliüretan köpük yapıştırma malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır ve burada polyester bazlı poliüretan köpük kullanılırken halı

altıklarında kullanımı yastıklama sağlayarak kayganlığı engellemektedir (Szycher, 2012, s. 7-8).

4.2 Sert Köpükler

Sert köpükler çok iyi yalıtım özelliklerinden dolayı en çok kullanıldığı sektör buzdolabı endüstrisidir. Üreticilerin çoğu yüksek yalıtım özelliklerinden dolayı sert köpükleri üretim hatlarında kullanmaktadır. Burada sert köpüklerin çok iyi yalıtım özelliği karakteristiğine sahip olmasının bir diğer sebebi ise fluorakarbon şişirici ajanının kullanılmasıdır. Bu yalıtım özellikleri aynı zamanda soğuk hava depolarında ve soğuk hava deposu kullanılan kamyonlarda oldukça yararlı bir kullanıma sahiptir. Düşük nem alma özelliği, mukavemet, yalıtım özellikleri ve buna bağlı olarak enerji verimliliğinin yüksek olması sert köpüklerin inşaat alanında kullanılma potansiyeli oldukça yükseltmektedir. Denizcilik sektöründe de sert köpük poliüretan malzemeler teknelerin suda yüzmeye destek olması için kullanılırken daha büyük gemilerde boşluk doldurucu olarak kullanılmaktadır. Soğuk hava deposu olan gemilerde de kullanımı yadsınamaz bir gerçektir (Szycher, 2012, s. 8-9).

4.3 Elastomerler

Elastomerler, oda sıcaklığında ne kadar esnetilse de tekrar kendi uzunluğuna geri dönen malzemelerdir. Doğal bir elastomer olan kauçuk, %400 ile %600 arasında yüzde uzama gibi çok iyi fiziksel özelliklere sahip olduğu için sentetik olarak üretilmiş olan elastomer malzemelere bir referans niteliği taşımaktadır. Bu özelliklere karşılık elastomerler sıcaklık düştükçe esnekliklerini önemli ölçüde kaybederek camsı geçiş sıcaklığının altında kırılğan bir yapıya bürünmektedir.

Poliüretan elastomerler, dökülebilir reçineler ve termoplastik poliüretan elastomerler (TPU) olarak ikiye ayrılmaktadır. Elastomerler için başka bir kıyaslama ise yapıştırıcılar / sızdırmazlık malzemeleri ve koruyucu / dekoratif kaplamalar şeklinde yapılabilmektedir. Elastomerler, poliüretan kıyaslaması içerisinde heterojen klasmanı temsil etmektedir (Szycher, 2012, s. 9).

5 SÜRDÜRÜLEBİLİR POLİMERLER

Polimerler; insanlığı günlük yaşantısında giydiği kıyafetten, yaşadığı eve, bindiği araba veya uçak gibi taşıtlara, tıp sektöründen, elektroniğe, içilen ya da kullanılan suların arıtılmasına kadar birçok farklı alanda sıklıkla kullanılmaktadır. Polimer üretiminde kullanılan petrol aslında dünya çapında üretilen ve kullanılan petrolün yaklaşık %6'sına tekabül etmektedir. Yine de sürdürülebilir bir yaklaşım ile doğaya bırakılan atıkların önüne geçerek küresel ısınmanın yavaşlatılması hatta bitirilmesi adına üretilen polimerlerin hammaddeleri ve kullanım ömürleri ile ilgili çevreci yöntemler geliştirilmelidir. Bu yöntemler ise temelde fosil hammaddelerin yenilenebilir alternatifleriyle değiştirilmesi ve biyolojik olarak parçalanmaya, geri dönüşüme uygun sonsuz yaşam döngüsü elde edilebilecek malzemeleri geliştirilmesidir. Bitkilerden elde edilen biyokütle ile yenilenebilir hammadde kullanılarak üretilen biyolojik türevli polimerlerin tamamı biyolojik olarak parçalanmamaktadır. Bunun yanı sıra bazı petrokimyasal polimerin biyolojik olarak parçalanabildiği bilinmektedir. Biyolojik türevli polimerler, her ne kadar çevresel açıdan ya da politik açıdan desteklense de ticari alanda kullanıldığında geleneksel polimerler gibi termal direnç, yüksek mukavemet, işlenebilirlik performanslarını verebilmesi gerekmektedir (Zhu vd., 2016).

Sürdürülebilir polimer üretiminde kullanılan polietilen tereftalat (PET) ve polietilen biyokütle kullanımı yaklaşımıyla burada yerini almıştır. Ayrıca polilaktit gibi yenilenebilir ham maddelerden oluşturulan yapılar ise sürdürülebilir polimer üretiminin diğer bir yöntemidir. Fransa'nın Paris ilinde düzenlenen iklim değişikliği üzerine yapılan konferansta CO₂ emisyonlarının azaltılması kararının ardından CO₂, sürdürülebilir polimerin üretiminde ciddi bir rol üstlenmiştir (Zhu vd., 2016).

Bu sistem ile rekabetçi ve uygun maliyetli polimerlerin üretilmesi adına endüstride baca gazı atığı olan CO₂ baca dumanlarından verimli bir şekilde yakalanmalıdır. Geleneksel metotlarla üretilen polimerlere karşı aynı hatta daha fazla performans değerlerine sahip olmalıdır. Ayrıca pazarı büyük ve değerli olan termoplastik, elastomer, sert plastik ve polioller gibi endüstrilerde kullanıldığı takdirde çok daha verimli olacaktır (Zhu vd., 2016).

5.1 CO₂ Geri Dönüşümü

Polimer malzemelerin geri dönüşümünün çevreye ve ekonomiye olan önemi ile birlikte aynı zamanda CO₂ salınımının iklim değişiklikleri gibi çevreye olan zararları ciddi bir önem arz etmektedir. Nüfus artışı ve enerjinin yoğun olarak günlük iş ve sosyal yaşantımızda giderek yükselmesi ile fosil yakıtların ısı ve güç kaynağı ya da ağır sanayinin gelecekte hala mecburi bir parçası olacağı bilindiği için CO₂ geri dönüşümü için ciddi çalışmalar yapılmaktadır (MacDowell vd., 2010). Enerji sistemlerindeki bu CO₂ salınımı CSS (Karbon Yakalama ve Depolama) teknolojileri sayesinde azaltılmaya çalışılmaktadır. CSS teknolojisine sahip olmanın önemli bir yanı ise bu şirketlerin tesislerinden çıkan CO₂ %90 ile %100 arasındaki bir oranla ayrılabilir. Böylelikle bu şirketler CO₂ yakalama kabiliyetine erişmektedir. Bazı özel durumlarda CCUS (Karbon Yakalama Kullanım ve Depolama) adı verilen yöntem uygulanarak, yakalanan CO₂ depolanmak yerine endüstriyel üretimlerde kullanılabilir. Bu uygulama, üzerinde kullanılan malzemeye bağlı olarak değişmekle birlikte spesifik CO₂ emisyonlarının azaltılmasına olanak sağlar. Ancak CO₂ yakalama ve kullanımının çevreci yönü CO₂'nin eklendiği malzemedeki kalıcı olarak tutulması ile ilgilidir (Gonzales vd., 2020).

Karbon yakalama yöntemleri; yanma sonrası, yanma öncesi ve oksijen-yakıt yakma ile karbon yakalama şeklinde üç ana başlıkta incelenir. Yanma sonra yakalama teknolojisinde çıkan gaz CO₂'den ayrıştırılır. Yanma öncesi yakalama sistemi yakıtın gazlaştırılması ve CO₂'nin ayrıştırılması prensibine dayanır. Her ne kadar ticari olarak endüstriyel sistemlerde kullanılabilir de enerji santralleri için bu sistemi kullanmak henüz mümkün değildir fakat geliştirme çalışmaları sürmektedir. Maliyet etkin olmamasından dolayı sadece yeni kurulan tesislerde yanma öncesi yakalama sistemleri kurulabilmektedir. Oksijen-yakıt yanma sisteminde ise yanma

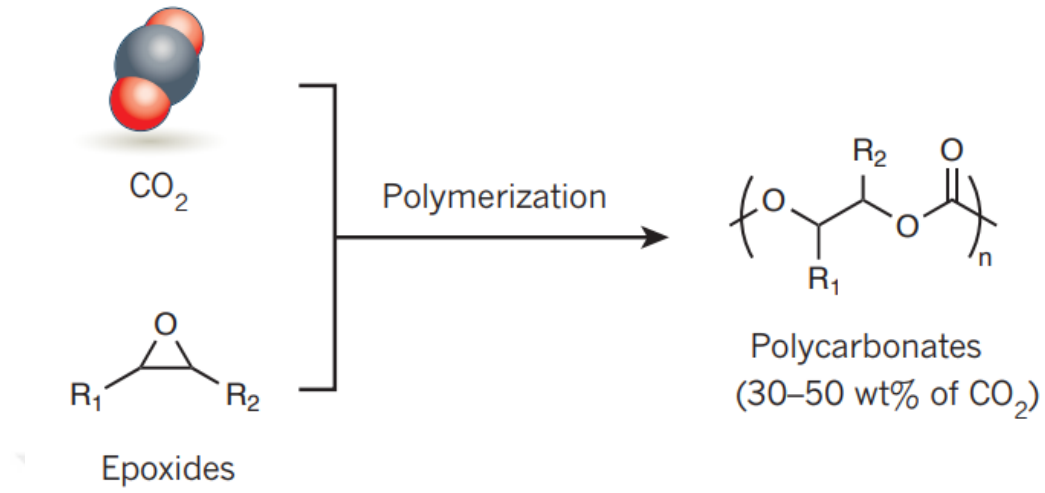
hava yerine saf oksijen ile gerçekleştirilerek daha kolay ve konsantre bir şekilde yakalanan CO₂ ile sonuçlanır (Gonzales vd., 2020; MacDowell vd., 2010).

5.2 CO₂ Kullanılarak Üretilen Poliüretanlar

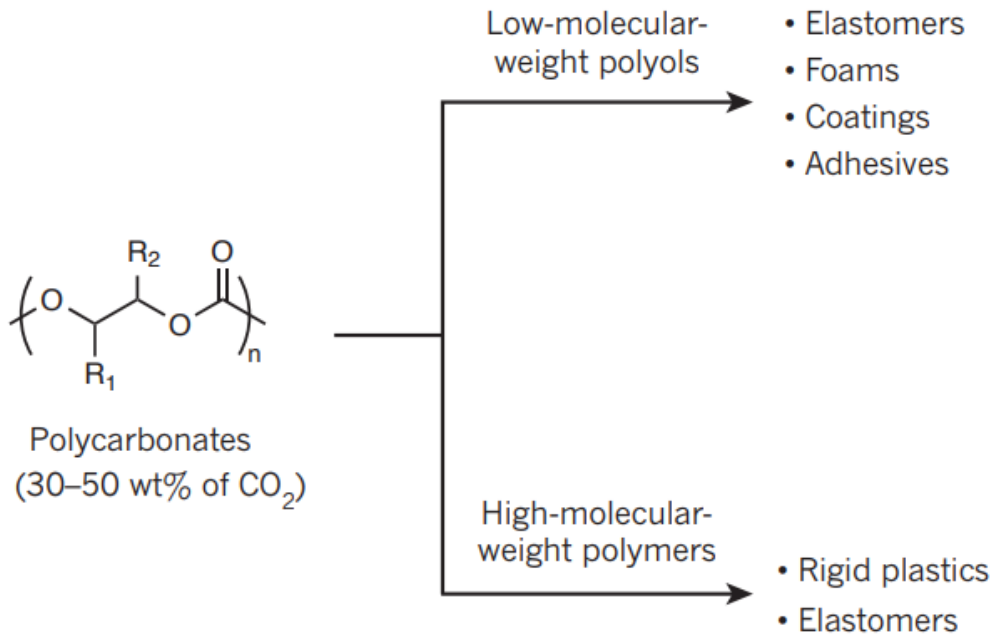
Karbondioksit gibi atık sera gazlarından değerli polimerler üretmek gibi karbondioksitin tüketildiği bir reaktif süreç ciddi anlamda nadirdir. Ayrıca bu yolla üretilen bir polimerin kütesinin %30 ile %50 arasındaki bir bölümü karbondioksitten sağlanabilir. Sürdürülebilir polimerlerin üretimi propilen oksit ve karbondioksitin dönüşümlü kopolimerizasyonuna bağlıdır. Bu kopolimerizasyon süreci homojen ve heterojen olmaz üzere iki farklı katalizör ile gerçekleşir. İşlemin verimliliği katalizörlere bağlı olarak değişmekle birlikte homojen olanlar heterojen katalizörlere kıyasla polimere daha fazla karbondioksit alımı sağlayabilmektedir. Homojen katalizörlerin polimerle yüksek karbon alımı özelliği epoksit-karbondioksit zincirlenmesine sebebiyet verir ve böylelikle alifatik polikarbonatlar üretilir. Polimerlere daha düşük seviyelerde karbondioksit alımı gerçekleştirebilen heterojen katalizörler yüksek basınca ihtiyaç duyar ve bu iki durum eter bağlarının ardışık epoksit zincirlenmesini sağlayarak polieter karbonatlarının üretilmesinin önünü açar. Tüm bunlara ek olarak ester, eter ve karbonat bloklarından oluşan blok kopolimerleri; karbondioksitin ve epoksitlerin dönüşümlü kopolimerizasyonu ile biyolojik olarak türetilmiş monomerlerin polimerizasyonunun seçici olarak birleştirilmesi sayesinde oluşturulabilir. Karbondioksit katkılı üretilen polimerler molekül ağırlıkları cinsinden ticari anlamda farklı endüstriyel ürünlerde kullanılabilir. Düşük moleküler ağırlıklı hidroksil uçlu polikarbonatlar veya polieter karbonatlar, polioller olarak poliüretan üretiminde yer alır. Özelliklerinin geliştirilebilmesi için ise petrokimyasal bazlı polimerler ile karıştırılarak kullanılabilirler. Bu tarz polimerleri üretmenin en avantajlı noktası ise petrokimyasal bazlı polimer üretimi için kullanılan alt yapının karbondioksit bazlı polimerleri üretmek için de kullanılabilir olmasıdır. Mevcut reaktörler, işleme ve saflaştırma yöntemleri bu süreçte de kullanılabilir gibi hammadde için tarıma veya monomerin karmaşık ön işlemleri gibi süreçlere ihtiyaç yoktur (Zhu vd., 2016).

Şekil 5.1 üzerinde karbondioksit ve epoksit polimerizasyonu ile üretilmiş %30 ile %50 arasında karbondioksit içeren polikarbonat reaksiyonu gösterilmiştir. Ayrıca

polimerizasyon sonrası elden edilen polikarbonat ile ortaya çıkabilecek ürünler ise Şekil 5.2 üzerinde gösterilmiştir (Zhu vd., 2016).



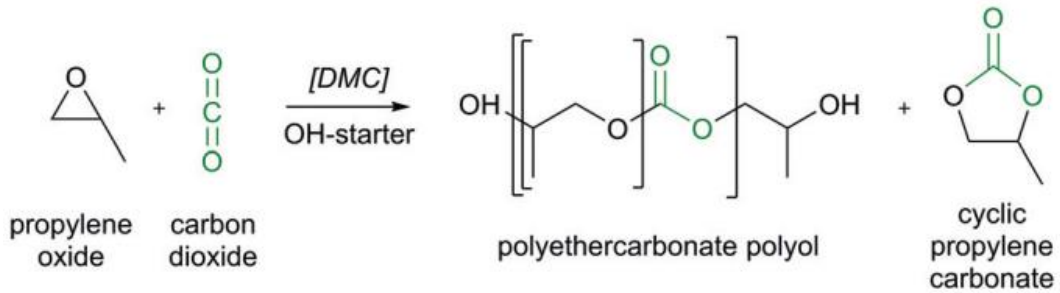
Şekil 5.1 Karbondioksit ve epoksit polimerizasyonu



Şekil 5.2 %30-50 oranında CO₂ içeren polikarbonatlardan ortaya çıkan ürünler

Karbondioksit hammaddesi ile elde edilen polieterkarbonat poliollerin endüstriyel ölçekteki sentezi büyük ölçekte poliüretan üretimini mümkün kılmaya başlamıştır.

Karbondioksitin hammadde olarak kullanılmasıyla beraber sera gazı emisyonları ve fosil yakıtların tüketimi azaltılarak yaşam döngüsü dengesi olumlu yönde geliştirilmeye başlanmıştır. Yaşam döngüsüne olan olumlu etkiler, geleneksel polieter poliollerin üretimiyle polieterkarbonat poliollerin üretimi kıyaslandığında açıkça görülmektedir. %20 CO₂ içeren poliollerin üretimi %11 ile %19 oranında sera gazının azaltılmasına yardımcı olur. Bu karbondioksit sera gazı ilişkisinden yola çıkarak her 1 kg CO₂ hammaddesi kullanıldığında geleneksel yöntemlere kıyasla 3 kg karbondioksitin yaydığı emisyon değerlerinden kaçınılmaktadır. Aynı zamanda bu yöntem ile fosil kaynakların kullanımı %13 ile %16 arasında azalma göstermektedir. Böylelikle karbon hammaddesi olarak karbondioksit kullanılarak üretilen polioller; ötrofikasyon, iyonlaştırıcı radyasyon, ozon tabakasının incilmesi, partikül madde oluşumu, fotokimyasal oksidasyon oluşumu ve karasal asitlenme gibi diğer çevresel etkilerin azaltılmasına da katkı sağlanmaktadır. Yeşil çevre düşüncesi, sera gazı emisyonlarını azaltma çabası ve fosil kaynakların korunmasına yönelik çalışmalar sonucu geliştirilen karbondioksit yakalama teknolojisi karbonun hammaddesi olarak polimer sentezinde kullanılabilir (Von Der Aßen & Bardow, 2014).



Şekil 5.3 Çift metal katalizör kullanılarak üretilen polieterkarbonat polioller

Propilen oksit (PO) ve CO₂ ile sentezlenen polipropilen karbonatlar (PPC) halihazırda ticarileşmiş ve endüstriyel alanda uygulamaları gerçekleşmesine rağmen camsı geçiş sıcaklığının 37°C olması nedeniyle özel polimerlere uygulanabilirliği sınırlıdır. Fakat son zamanlarda karbondioksit ve epoksitlerin kopolimerizasyonu sonucu polieterkarbonat polioller başarılı bir şekilde sentezlenmeye başlanmıştır. Çok daha uygun camsı geçiş sıcaklığı ve düşük viskozitesi sayesinde polieterkarbonat poliollerden poliüretan köpük üretimi mümkün olmaktadır. Çift metal katalizör kullanılarak ve alkol başlatıcısı ile polimerize edilmiş propilen oksit ve karbondioksit reaksiyonu ile üretilen

polieterkarbonat bazlı polioli şeması Şekil 5.3 üzerinde gösterilmiştir (Von Der Aßen & Bardow, 2014).



6 CO₂ KATKILI POLİMERLER İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Saini ve Williams endüstriyel polimer üretmek için kararlı yapısı nedeniyle kullanılması zor olan karbondioksitin hammadde olarak kullanılabilmesi hem de petrol bazlı alternatiflerine kıyasla daha uyguna üretebilmek adına dinükleer homojen katalizörler aracılığıyla epoksitlerin karbondioksit ile halka açma kopolimerizasyonu yani ROCOP reaksiyonları üzerine çalışmışlardır. Yapılan bu ROCOP çalışması ile polikarbonatların geleneksel yöntemle özgün olan fosgen kullanılmadan çevreci bir şekilde üretilmesini amaçlamışlardır. ROCOP işlemini gerçekleştirilebilmesi için çinko, magnezyum, kobalt gibi metaller içeren dinükleer kompleks katalizörler sentezlenmiştir. Katalizör yapısı ve reaksiyon mekanizması IR spektroskopisi ve DFT hesaplamalarıyla belirlenmiştir. Katalizörlerin yapısının kase şeklinde olduğu görülmüş ve mekanik analizler sonucunda reaksiyondaki en yavaş basamakta epoksitin halka açtığı belirlenmiştir. Çalışma sonucunda dinükleer katalizörlerin 27000 TON ve 9000 l/h'den daha yüksek TOF değerine ulaştığı görülmüştür. Ayrıca 1 bar CO₂ basıncında bile yüksek verimle çalışabilen katalizörlerin olduğuna ve Zn/Mg gibi heterodinükleer katalizörlerin homodinükleer olanlardan daha etkin olduğu tespit edilmiştir (Saini & Williams, 2016).

Kember ve Williams, yaptıkları çalışmada karbondioksit ve epoksitlerin kopolimerizasyonunda çift magnezyum katalizörünü verimliliğini ve polikarbonat sentezi için suyun kullanımını araştırmışlardır. Bu çalışmada sikloheksen oksit ve karbondioksitin kopolimerizasyonu 1 atm basınç altında 3 farklı oldukça aktif dimagnezyum katalizörünün sentezi ve karakterizasyonu üzerinde durulmuştur. Katalizörlerin devir sayıları 6000'e ve frekansları 750 1/s'ye kadar çıkarılmıştır. Bu

bilinen diğer magnezyum katalizörlerinden en iyisine oranla 75 daha verimli ve 20 daha yüksektir. Buna ek olarak bildirilmiş olan magnezyum katalizörlerinin 500 kat daha iyi performansta yükleme işlemi çalışmaktadır. Dimagnezyum bis(trifloroasetat) katalizörü ve yenilenebilir zincir transfer reaktifi olarak su kullanılan poli(sikloheksen karbonat) poliollerinin %99 karbonat tekrar birimleri ve kopolimer için %99'dan fazla yüksek seçicilikle sentezlendiği bu çalışmanın çıktısı olmuştur (Kember & Williams, 2012).

Deacy, Kilpatrick, Regoutz ve Williams polimer üretiminde sürdürülebilirliği artırmak ve atıkların geri dönüşümünü gerçekleştirmek adına yaptıkları çalışmada karbondioksit ve epoksit kopolimerizasyonunun daha verimli olması üzerinde durmuşlardır. Polikarbonatlar ve polieterkarbonatlar karbon yakalama ve depolama teknolojilerinde önemli bir tasarruf elde edebilecek değer ürünler oldukları için bunların verimliliği adına yeni katalizörlerin denenmesi bu çalışmanın asıl konusu olmuştur. Heteronükleer katalizörler, düşük basınçlarda yüksek verimlilik gösterdikleri için Mg ve Co çift metal katalizörünün verimliliğinin karbondioksit ve sikloheksen kopolimerizasyonu üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda ise 12.000 1/s'den daha büyük bir devir frekansı ve %99'un üzerinde karbondioksit kullanımı ile birlikte yüksek polikarbonat seçiciliği rapor edilmiştir. Mg ile birlikte azaltılmış geçiş durumu entropisi epoksit koordinasyonunu meydana getirirken, Co sayesinde ise geçiş durumu entalpisinin düşürerek karbonat saldırısını hızlandırdığı tespit edilmiştir (Deacy vd., 2020).

Poon ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada karbondioksit ve epoksitlerin halka açıcı kopolimerizasyonu yoluyla ürettikleri polikarbonatlarla ortaya çıkan malzemelerin özelliklerini arttırmayı hedeflemişlerdir. Kataliz çalışmalarındaki gelişmeler iyi tanımlanmış yapılara sahip polikarbonların önünü açsa da ve aynı zamanda biyokütle türevi monomerlerle kopolimerizasyon mümkün olsa da ortaya çıkan malzeme özellikleri yetersiz kalmaktadır. Çalışmada mevcut petrol türevli elastomerlerden daha iyi özelliklere sahip çevreci malzemeler için CO₂ türevli sert bloklar ve yumuşak bloklar ABA şeklinde blok polimer olarak sentezi yapılmıştır. Karbondioksit ile sağlanan polivinil sikloheksen karbonat zincirlerine karboksilik asit gruplarına eklenmiş sodyum, magnezyum, kalsiyum, çinko ve alüminyum iyonlarıyla koordine edilerek iyonomerler oluşturulmuştur. Yapılan bu çalışma sonucunda ortaya çıkarılan malzeme başlangıç bloğu polimerlere kıyasla 21 kat

daha yüksek çekme dayanımına ve 50 kat daha iyi elastisite modülüne sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca -20°C ile 200°C arasındaki geniş çalışma sıcaklıklarında yüksek sürünme direncine sahip olduğu belirlenmiştir (Poon vd., 2023).



DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE KARAKTERİZASYON

Econic* firması tarafından karbon yakalama depolama metodu ile üretilmiş %10 CO₂ içeren polieterkarbonat bazlı poliolden ve bu poliolden üretilen poliüretan parçaların karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Bu aşamadan sonra bir önceki cümlede karbon yakalama metodu ile elde edilen poliolden çevreci poliolden olarak isimlendirilecektir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sayesinde geleneksel yöntemlerle üretilen poliüretan parça, çevreci yöntem ile üretilmiş poliüretan parçaların kıyaslanmıştır. Bu çalışmada FTIR, TGA ve DSC analizi ile kimyasal yapı/özellik ilişkileri ölçülmüş, viskozite analizi ile poliolden akışkanlık değeri hesaplanmış, ASTM D3884 standardına göre sürtünme ve aşınma gibi mekanik özellikler her iki yöntemle üretilen parça için incelenmiş ve kıyaslaması yapılmıştır. Son olarak çevreci numune ile Ford* direksiyon parçası üretilerek seri üretim hattında kullanılabilirliği denenmiştir.

7.1 Reaksiyon Çalışmaları

İngiltere merkezli ECONIC* firmasının geliştirdiği ve patentlemiş olduğu katalizör ile üretilen %10 CO₂ hapseden geri dönüştürülmüş çevreci poliolden, firma ile iş birliği kurularak çalışmalar yapmak üzere getirilmiş ve ardından optimizasyon çalışmalarına başlanmıştır. Genellikle TDI izosiyanat kullanılarak mobilya ve yatak endüstrisi için pilot üretim yapan firma otomotiv sektörü trim parçaları için MDI izosiyanat ile çok fazla çalışma yapmamıştır.

Firma tarafından gönderilmiş olan %10 karbondioksit hapsedilmiş çevreci poliolden, izosiyanat ile reaksiyona girebilmesi için baz poliolden içerisine belirli miktarda çapraz bağlayıcılar, dolgu malzemeleri gibi kimyasal eklentilerin katılması adına çalışmalar yapılmıştır. Konu ile alakalı olarak Pimsa Otomotiv* kimyasal ürün

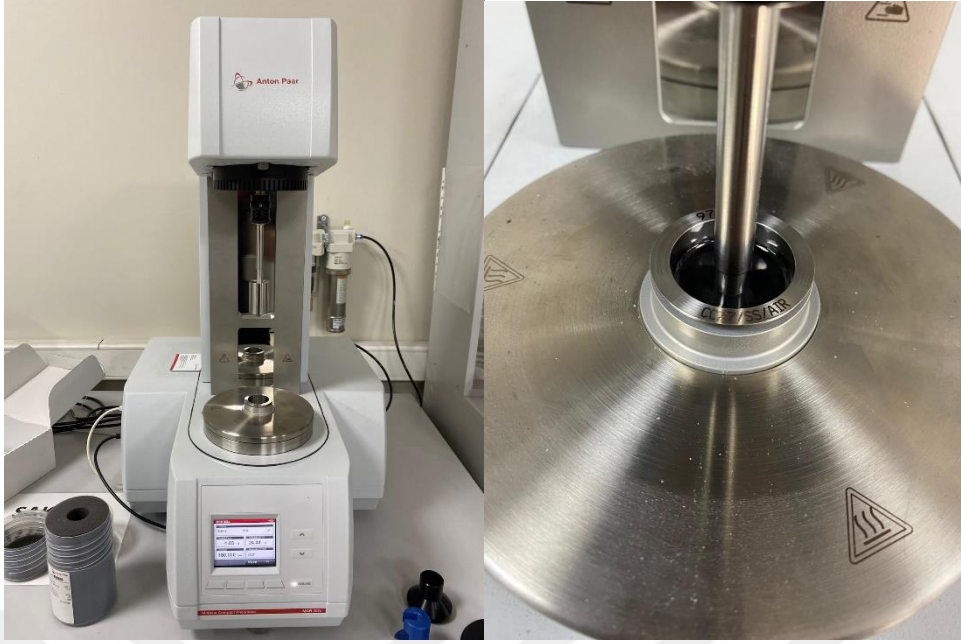
tedarikçisi Kimpur* firması ile ortak çalışmalar gerçekleştirilmiş ve baz poliöl, MDI izosiyanat ile reaksiyona girebilecek hale getirilmiştir. Burada Kimpur tarafından Econic* firmasının EC-3003-A ticari kodlu poliöl ilgili proje için Ravapol 4372-140 RD037 ticari kodlu Kimpur sistemine %3 oranında eklenmiştir. Ekleme sonucunda ortaya çıkan ürüne alınan kod EXP KIMFLEX-106 (O) olarak belirlenmiştir. Daha sonrasında ise seri üretim aşamalarında tanklar içerisinde sürekli karıştırılması gereken poliölün kayma gerilmesini belirlemek amacıyla geleneksel ve çevreci olan her iki ürünün de reometri cihazı ile viskozitesi ölçülmüştür. Bu aşamadan sonra ise geliştirilen iki ana komponent poliöl ve izosiyanat ile parça üretimi aşamasına geçilmiştir. Son ürün oluşumu için kullanılan izosiyanat ise yine Kimpur* firmasının geliştirdiği EXP KIMFLEX-106 (O) ürünü ile reaksiyona girebilen ve Ravapol 4372-140 RD037 kodlu ürünle de uyumlu kullanılan aynı izosiyanattır. Laboratuvar şartlarında plaka olarak basılan parça Şekil 7.9 üzerinde gösterilmiştir.

7.2 Viskozite Analizi

Reometri, akışkanların ve deforme olabilen malzemelerin gerilim, gerinim ve türevleri arasındaki ilişkiyi inceleyen deneysel yöntemdir. Reoloji; davranış ve viskozite, mekanik özellikler ve morfoloji, reolojik özellikler ve mikro yapı, polimerler ve nano parçacıklar, viskoelastik özellikler ve karışımlar şeklinde beş araştırma başlığında incelenebilmektedir. Reoloji, gerilim altındaki malzemelerin deformasyonu ve akışının incelenmesidir (Ghanbari vd., 2020).

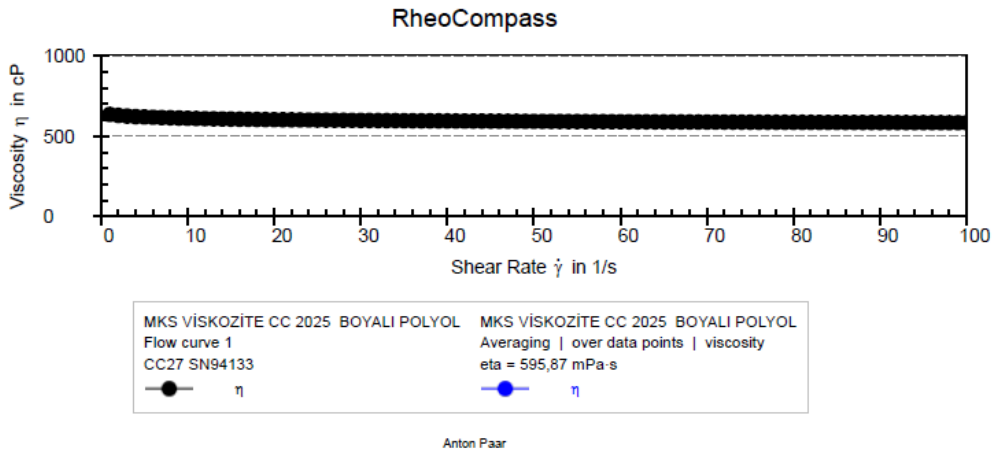
Seri üretim süreçlerinde kalıplara gönderilmek üzere bekleyen polioller homojen bir kıvamda kalmaları için bir karıştırma sürecine maruz kalmaktadır. Bu durum ise malzeme üzerinde bir kayma gerilimi doğurmakta ve deformasyona sebebiyet vererek üretim verimliliğini etkilemektedir. Dolayısıyla karşılaştırma yapılacak malzemelerin viskozitesi bu tez konusu için oldukça yüksek önem arz etmektedir.

Geleneksel ve çevreci olarak tabir edilen poliöl numuneleri Şekil 7.1 üzerinde gösterilen Anton Paar Modular Compact Rheometer MCR 302e cihazı ile viskozite ölçüm testlerine tabi tutulmuştur.



Şekil 7.1 Anton Paar Modular Compact Rheometer MCR 302e cihazı

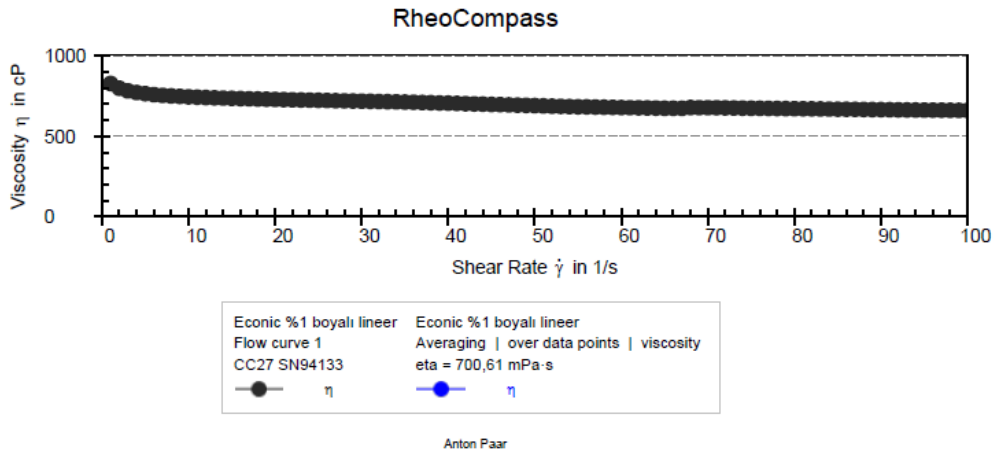
Yapılan viskozite ölçümleri cP cinsinden, karıştırma hızı 1/s artırılarak 1 ile 100 arasında kayma gerilmesinin ölçüldüğü yöntemle yapılmıştır. Yapılan ölçümlerde sıvı içerisinde saniyede 2 data noktası alınırken ölçüm hızı doğrusal olarak artırılmıştır.



Şekil 7.2 Geleneksel yöntemle üretilen poliölün viskozite analizi

Şekil 7.2 üzerinde geleneksel yöntemle üretilmiş poliölün viskozite analizi görülmektedir. Zamanla yükselen kesme hızına rağmen grafik doğrusal olarak ilerlemiştir. Bu doğrultuda viskozitenin belirlenmesi için ortalama değer hesaplanmıştır. Geleneksel yöntemle üretilen poliölün yaklaşık 595,87 cP olduğu belirlenmiştir. Şekil 7.3 üzerinde ise çevreci yöntem ile üretilen poliölün viskozite

analizi gösterilmiştir. Grafikten de görüldüğü üzere çevreci poliöl de yine geleneksel yöntem ile üretilen gibi doğrusal bir ilerleyişe sahiptir. Ortalama viskozite değeri ise yaklaşık 700,61 cP olduğu belirlenmiştir. Yine iki numune kıyaslaması yapıldığında aralarında büyük bir fark olmadığı görülerek viskozite değerlerini birbirlerine yakın olduğu anlaşılmıştır. Böylelikle geleneksel poliöl yerine çevreci poliölün üretimde kullanıldığı takdirde karıştırma kabinlerinden üretim hattına çekilen borularda aynı viskoz kalitede ürün çekilebileceği değerlendirilmiştir.



Şekil 7.3 Çevreci yöntemle üretilen poliölün viskozite analizi

7.3 FTIR Analizi

Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) ile doku veya hücrelerin en küçük moleküllerinden, en karmaşık moleküllerine kadar belirleme imkanı bulunmaktadır. Anormal hücreleri belirleyebilmek için karbonhidrat, lipit, protein gibi hücresel bileşenlerin haritalandırılması için bilakis proteinlerin yapısında kullanılmaktadır. Bu sayede reaksiyona bağlı olarak FTIR fark spektroskopisi kullanılarak enzim reaksiyonları sırasında protein konformasyonunun, protein katlanmasının ve protein aktif bölgelerinden moleküler detayların analizi gerçekleştirilirken, x-ışını kırınım hassasiyetinin ötesinde olan çok küçük yapısal değişiklikler, hidrojen bağlama etkileşimleri ve proton transfer reaksiyonları hakkında bilgi toplanabilir (Berthomieu & Hienerwadel, 2009).

FTIR analizinin iç yapı karakterize etme özelliği sayesinde test edilen numunenin nasıl bir polimer olduğu anlaşılabilir. Dolayısıyla geleneksel yöntemlerle

Üretilen ve direksiyon, kolçak gibi otomotiv endüstri için kullanılan poliüretan malzemeden örnekler alınarak FTIR analizi yapılmıştır. Burada Ford* için yedek parça olarak üretilen direksiyon parçasından numune alınması kararlaştırılmıştır. Bununla birlikte karbon yakalama yöntemi ile üretilmiş poliüretan parçalar alınarak FTIR analizi yapılmış ve bu ürünlerin poliüretan olduğu kanıtlanmıştır.

FTIR analizi Bruker marka Alpha model spektrometre cihaz ile gerçekleştirilmiş ve her iki yöntemle üretilen parçaların kimyasal yapısı çıkarılmıştır. Şekil 7.4 üzerinde analiz yapılan cihaz gösterilmektedir.



Şekil 7.4 Bruker Alpha FTIR Cihazı

Öncelikle Pimsa Otomotiv A.Ő. bünyesinde Ford* için üretilen direksiyon parçasının üç farklı yerinden numune alınarak FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.5 üzerinde geleneksel yöntemlerle üretilen poliüretan direksiyon ve üzerinden alınan 3 farklı numune görülmektedir.

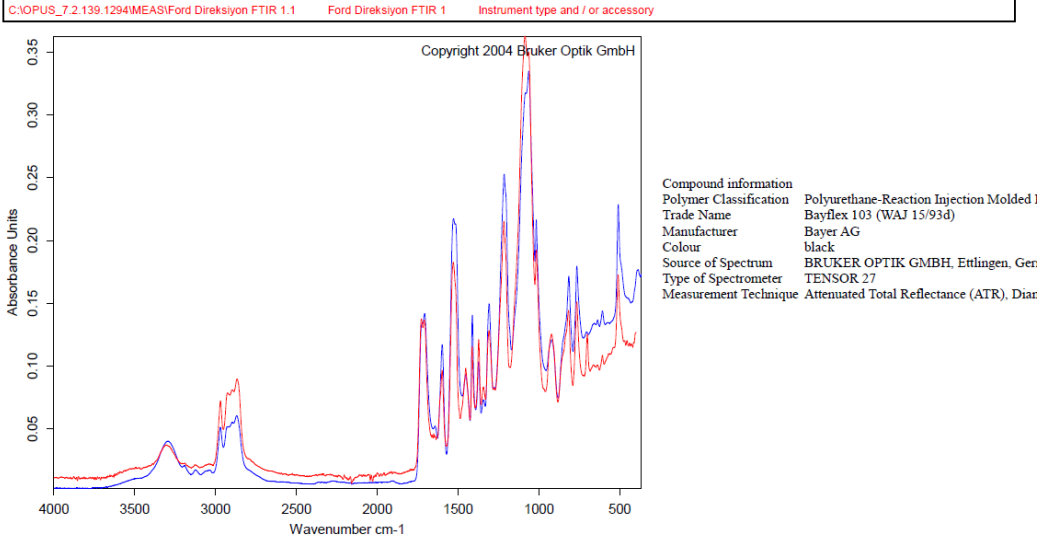


Şekil 7.5 Ford* Poliüretan Direksiyon

Yapılan analizler sonucunda elde edilen veriler Şekil 7.6, 7.7, 7.8 üzerinde gösterilmiştir ve kimyasal yapısının poliüretan olduğu belirlenmiştir. Grafik üzerindeki kırmızı çizgiler analiz sonucunu gösterirken, mavi çizgiler numunenin poliüretan olarak sayılabilmesi için gerekli dalgalanmayı temsil etmektedir.

OPUS/SEARCH

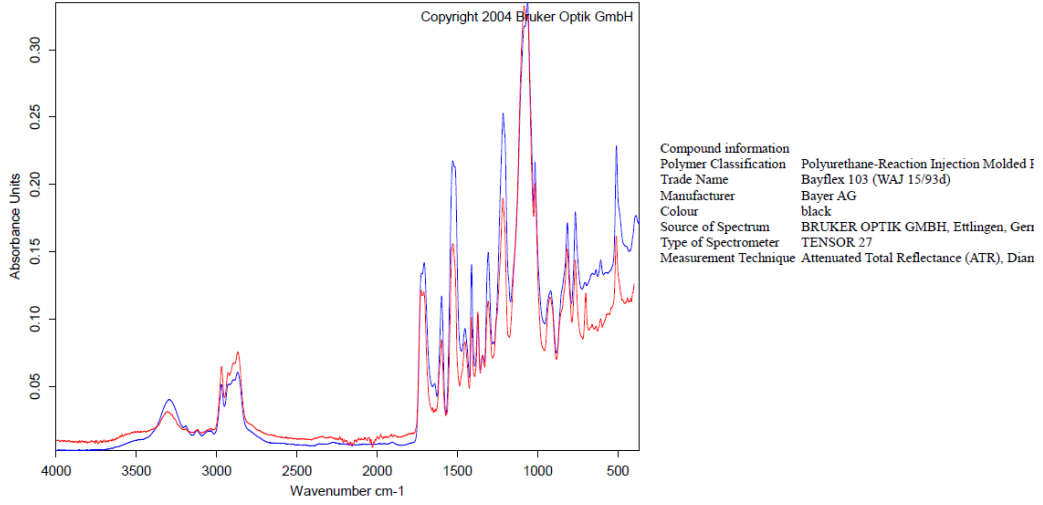
10.01.2025



Polyurethane-Reaction Injection Molded Polyurethane-Glycol (PUR-RIM-GLYCOL)

Şekil 7.6 Geleneksel yöntem ile üretilen poliüretan numunesi 1

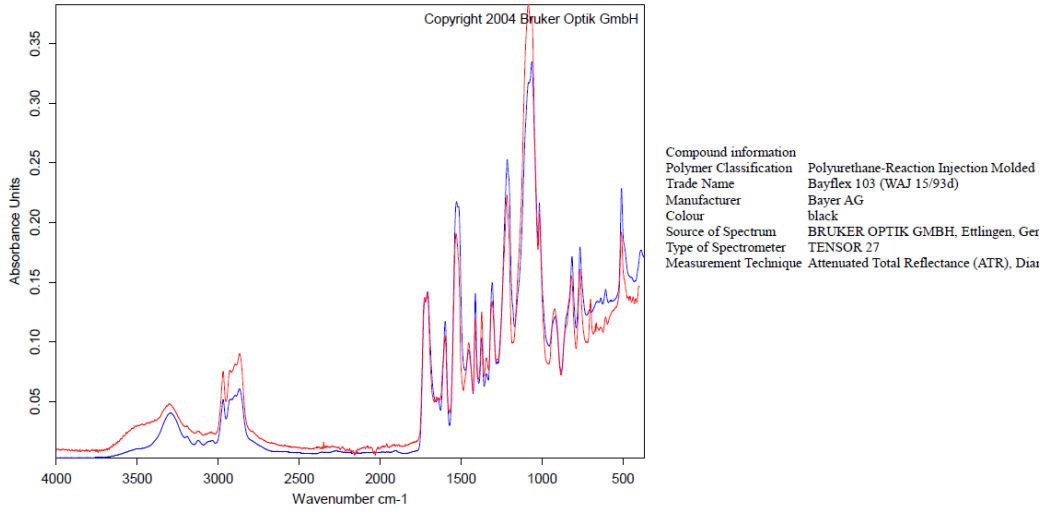
C:\OPUS_7.2.139.1294\MEAS\Ford Direksiyon FTIR 2.1 Ford Direksiyon FTIR 2 Instrument type and / or accessory



Polyurethane-Reaction Injection Molded Polyurethane-Glycol (PUR-RIM-GLYCOL)

Şekil 7.7 Geleneksel yöntem ile üretilen poliüretan numunesi 2

C:\OPUS_7.2.139.1294\MEAS\Ford Direksiyon FTIR 3.0 Ford Direksiyon FTIR 3 Instrument type and / or accessory



Polyurethane-Reaction Injection Molded Polyurethane-Glycol (PUR-RIM-GLYCOL)

Şekil 7.8 Geleneksel yöntem ile üretilen poliüretan numunesi 3

Direksiyon numunelerinin analizinin ardından %10 CO₂ hapsedilmiş poliöl ile üretilen poliüretan plakanın farklı bölgelerinden alınan 3 adet numune analiz edilmiştir. Şekil 7.9 üzerinde karbon yakalama depolama teknolojisi ile üretilen poliüretan plaka görülmektedir. Şekil 7.10 üzerinde ise bu plakanın farklı bölgelerinden çıkarılmış 3 farklı numune gösterilmektedir.



Şekil 7.9 %10 CO₂ hapsedilmiş poliöl ile üretilen poliüretan plaka



Şekil 7.10 Çevreci poliüretan plakadan çıkarılmış üç farklı numune

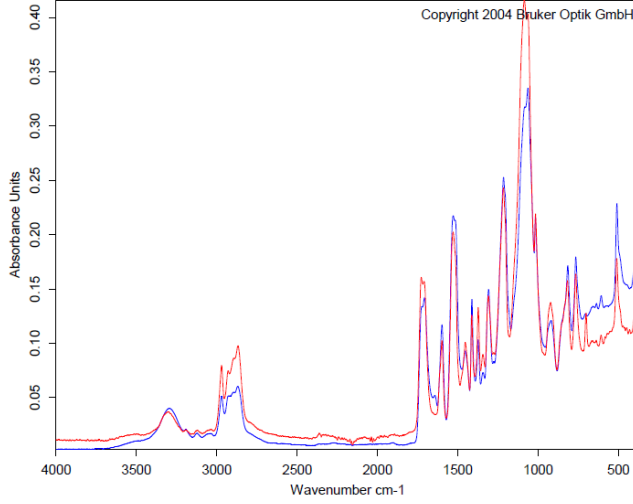
Plakadan alınan numuneler üzerinde yapılan analizler Şekil 7.11, 7.12, 7.13 üzerinde gösterilmiştir ve yine kimyasal yapısının poliüretan olduğu belirlenmiştir. Grafik dalgalarının bazı bölgelerde olması gerektiğinden biraz daha yüksek

olmasının sebebi poliöl içeriğinden gelen karbondioksit ile bağlantılı olduğu düşünölmektedir. Yine de analiz sonuçları kimyasal yapının poliöretan olduğunu göstermektedir.

OPUS/SEARCH

07.01.2025

C:\OPUS_7.2.139.1294\MEAS\Econic 45 oran FTIR 1.0 Econic 45 oran FTIR 1 Instrument type and / or accessory



Compound information
Polymer Classification Polyurethane-Reaction Injection Molded
Trade Name Bayflex 103 (WAJ 15/93d)
Manufacturer Bayer AG
Colour black
Source of Spectrum BRUKER OPTIK GMBH, Ettlingen, Ger
Type of Spectrometer TENSOR 27
Measurement Technique Attenuated Total Reflectance (ATR), Dia

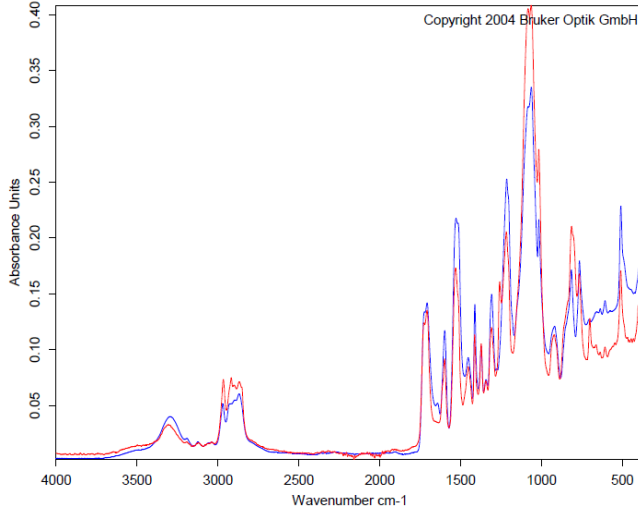
Polyurethane-Reaction Injection Molded Polyurethane-Glycol (PUR-RIM-GLYCOL)

Şekil 7.11 Çevreci yöntem ile üretilen poliöretan numunesi 1

OPUS/SEARCH

07.01.2025

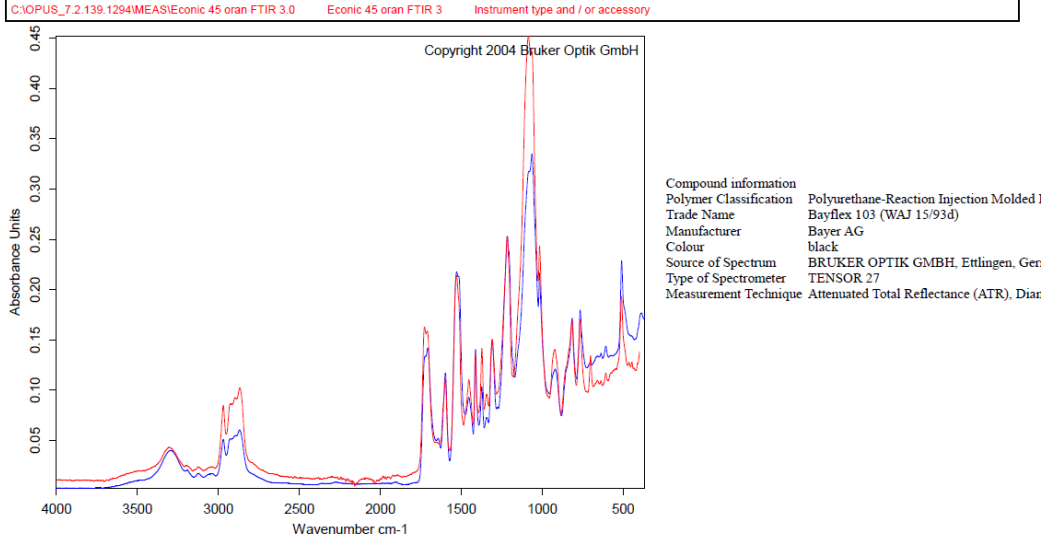
C:\OPUS_7.2.139.1294\MEAS\Econic 45 oran FTIR 2.0 Econic 45 oran FTIR 2 Instrument type and / or accessory



Compound information
Polymer Classification Polyurethane-Reaction Injection Molded
Trade Name Bayflex 103 (WAJ 15/93d)
Manufacturer Bayer AG
Colour black
Source of Spectrum BRUKER OPTIK GMBH, Ettlingen, Ger
Type of Spectrometer TENSOR 27
Measurement Technique Attenuated Total Reflectance (ATR), Dia

Polyurethane-Reaction Injection Molded Polyurethane-Glycol (PUR-RIM-GLYCOL)

Şekil 7.12 Çevreci yöntem ile üretilen poliöretan numunesi 2



Polyurethane-Reaction Injection Molded Polyurethane-Glycol (PUR-RIM-GLYCOL)

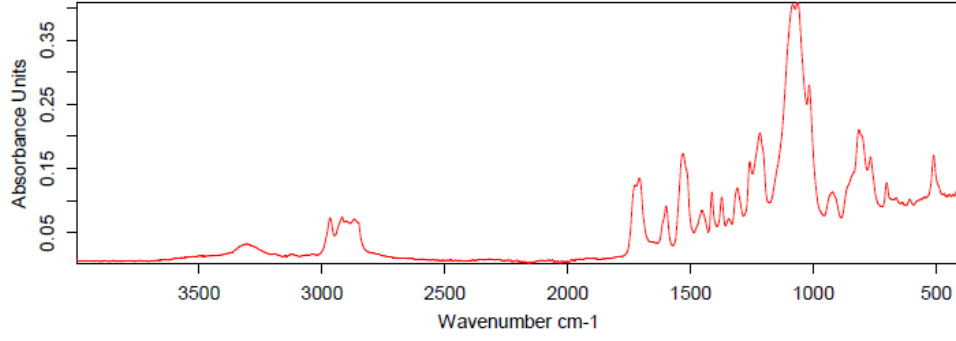
Şekil 7.13 Çevreci yöntem ile üretilen poliüretan numunesi 3

Her iki farklı içeriğe sahip poliöl ile üretilen parçalarının numune analizleri yapıldıktan sonra birbirleri ile olan kimyasal eşleşmeyi belirlemek adına iki farklı numunenin ölçümleri birbirleriyle kıyaslanmıştır. Bu kıyaslama yapılırken geleneksel poliöl ile üretilen direksiyon parçasının analiz sonuçlarının ortalaması referans alınarak %10 karbondioksit hapsedilmiş plakadan alınan numuneler tek tek kıyaslanarak kimyasal yapılarının birbirleriyle uyumu belirlenmiştir. Kıyaslama ve eşleşme oranları Şekil 7.14, 7.15, 7.16 üzerinde belirtilmiştir.

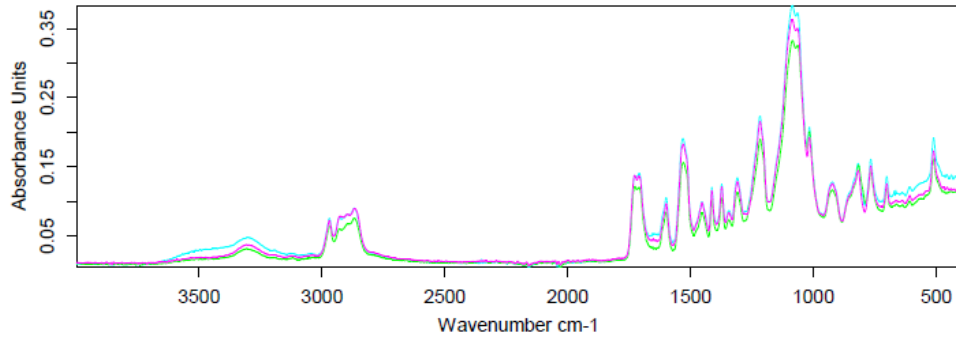
Spectra Comparison



Sample



Reference



Result: OK

Correlation: 98.42 %

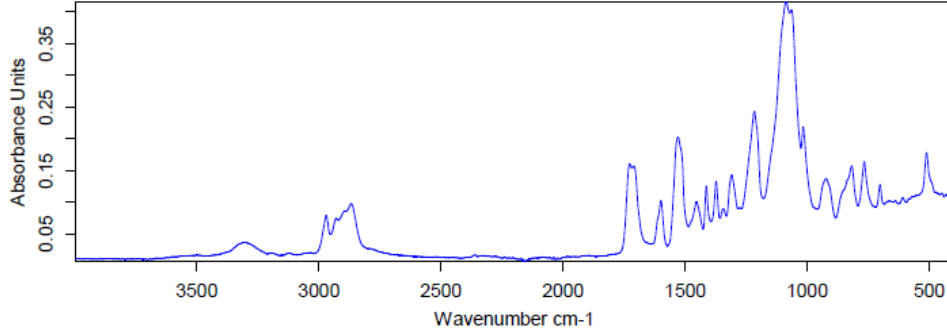
Threshold: 95.00 %

Şekil 7.14 Çevreci PU numune 1 ile geleneksel PU numune ortalamasının kıyası

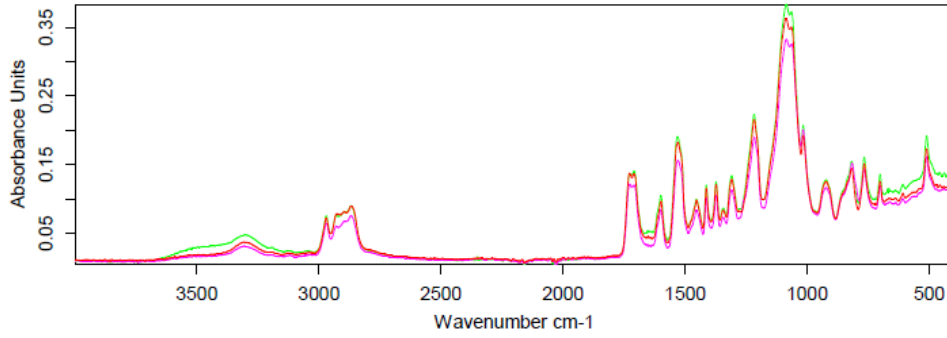
Spectra Comparison



Sample



Reference



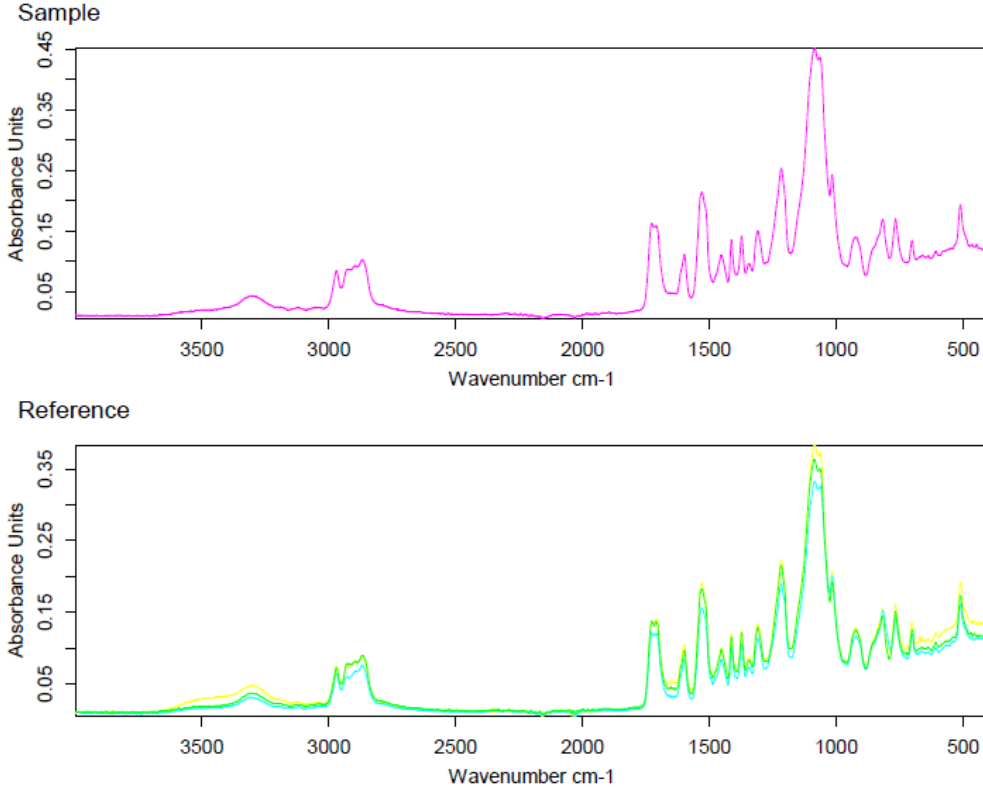
Result: OK

Correlation: 99.57 %

Threshold: 95.00 %

Şekil 7.15 Çevreci PU numune 2 ile geleneksel PU numune ortalamasının kıyası
Şekil 7.14, 7.15, 7.16 üzerinde referans direksiyon numunelerinin ortalamaları karbon yakalama metodu ile üretilen parçanın numunelerine kıyasla sırasıyla %98.42, %99.57 ve %99.68 oranla eşleşme sağlamıştır. Böylelikle referans olarak kabul edilen geleneksel metodu üretilmiş parçaların çevreci metodu üretilen parçalara kıyasla kimyasal bağ eşleşmesinin kanıtlandığı görülmüştür.

Spectra Comparison



Result: OK

Correlation: 99.68 %

Threshold: 95.00 %

Şekil 7.16 Çevreci PU numune 3 ile geleneksel PU numune ortalamasının kıyası

7.4 TGA Analizi

Termal analiz tekniklerinden olan termogravimetrik analiz ve diferansiyel termal analiz; element, bileşik veya karışım olabilen herhangi bir sistemi fizikokimyasal özelliklerindeki değişimleri yüksek sıcaklıklarda artan sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçmeye yarayan bir karakterizasyon metodudur. Termogravimetrik analiz ile su kaybı, organik madde uzaklaşması gibi ağırlıktaki değişim artan sıcaklığın fonksiyonu olarak zamana göre kaydedilerek ölçülmektedir (Coats & Redfern, 1963).

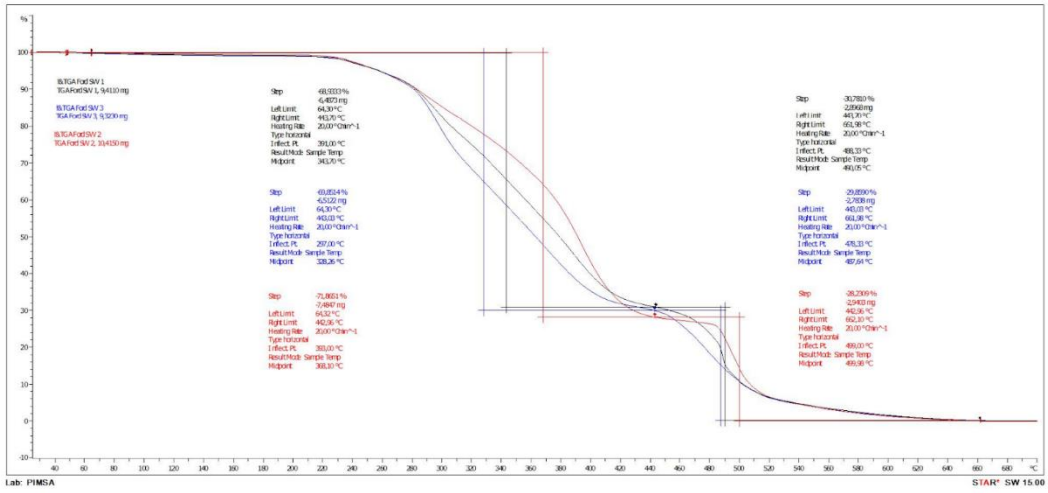
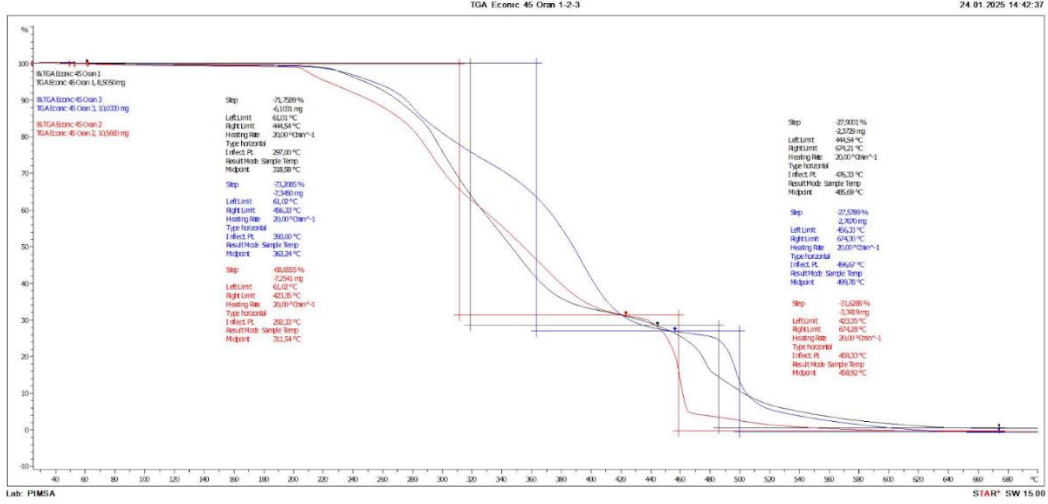
Kıyaslaması yapılacak malzemelerin TGA analizi ile hangi sıcaklıkta nasıl bir bozunuma uğradığı konusunda fikir sahibi olunması ve kimyasal yapının doğrulanması işlemleri gerçekleştirilmiştir. Belirli sürelerde artan sıcaklıklarla ve

değişken gazlarla numuneler yakılarak gramaj kaybı hesaplanmıştır. Hesaplanan kayıplardan numunenin bozulma sıcaklıklarına göre polimerik deformasyon ya da karbon siyahı kayıplarının hangi sıcaklıkta bozunduğu görüntülenmiştir. TGA analizinin gerçekleştirildiği Mettler Toledo TGA 2 cihazı Şekil 7.20 üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 7.17 Geleneksel ve çevreci poliüretan ile üretilen TGA numuneleri

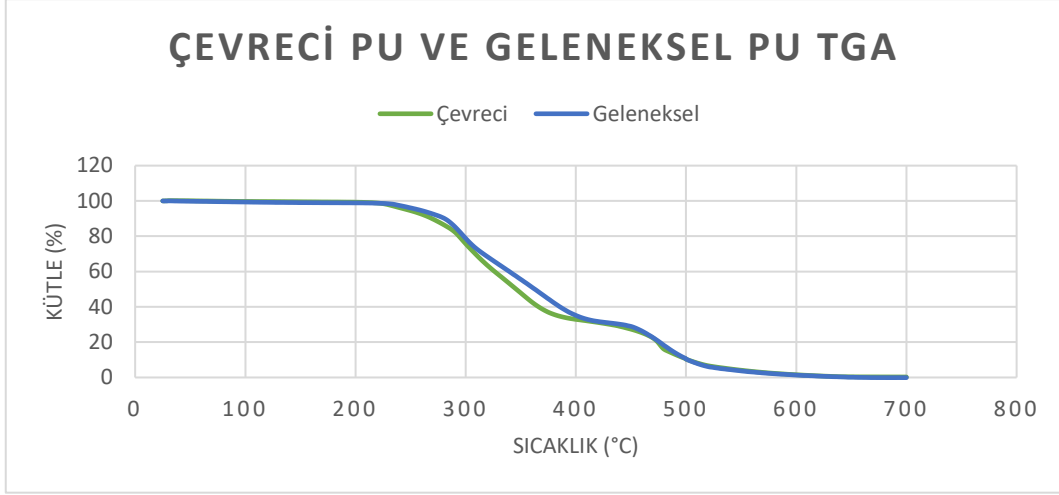
TGA analizlerini gerçekleştirmek için geleneksel yöntemle üretilmiş poliüretan parçasından ve çevreci yöntemle üretilmiş poliüretan parçasından üçer adet numune alınmıştır. TGA numuneleri Şekil 7.17 üzerinde gösterilmiştir. Numuneler ilk etapta 25°C'den 500°C sıcaklığa kadar dakika 20 Kelvin artacak şekilde yine dakikada 20 ml azot gazı verilerek bozunuma uğratılmıştır. İkinci etapta ise numuneler 500 °C ile 700 °C arasında dakikada 20 Kelvin arttırılmak üzere dakikada 20 ml oksijen gazı ile yakılmıştır. Grafikler üzerinde numune 1 siyah, numune 2 kırmızı ve numune 3 ise mavi renkte gösterilmiştir.



Şekil 7.18 3 farklı çevreci ve geleneksel PU numunenin TGA analizleri

Şekil 7.18 üzerindeki ilk grafikte çevreci yöntemle üretilmiş poliüretan plakadan alınan üç farklı numune ile yapılan TGA sonuçları gösterilmiştir. Numune 1, 2 ve 3'ün ilk bozunmaları ortalama 60°C ile 450 °C arasında gerçekleşmiştir. Bu aralıkta numunelerin ortalama %70'i kaybolmuştur. Diğer bozunma ise 3 numune baz alınarak 450 °C ile 670 °C arasında gerçekleştiği görülmüştür. Kalan numunelerin tamamı ise bu aralıkta yok olmuştur.

Şekil 7.18 üzerindeki ikinci grafikte geleneksel yöntemle üretilmiş poliüretan direksiyondan elde edilen numuneler ile yapılan TGA analizleri gösterilmiştir. Burada da yine 3 farklı numune ilk aşamada 64 °C ile 443 °C dolaylarında bozunuma uğramıştır. Yine numunelerin %70'e yakını bu aşamada kaybolmuştur. İkinci aşamada ise bozunma ortalama 443 °C ile 661 °C arasında gerçekleşmiştir.



Şekil 7.19 Çevreci ve geleneksel PU numunenin TGA kıyaslaması

Yapılan TGA sonuçlarının ardından çevreci numunelerden ve geleneksel numunelerden en optimal sonuca sahip olan veriler seçilerek kıyaslaması Şekil 7.19 üzerinde gösterilmiştir. Çevreci numunenin ilk bozulmasındaki tepe noktası sıcaklığı 318,58°C olarak belirlenirken geleneksel numunenin tepe noktası sıcaklığı 328,26°C olarak analiz edilmiştir. İkinci bozulmadaki tepe noktası sıcaklığı çevreci numune için 485,69°C olarak görülürken, geleneksel numune için bu değer 487,64°C olarak görülmüştür.



Şekil 7.20 Mettler Toledo TGA 2 Cihazı

Geleneksel ve yenilikçi yöntem ile üretilen ürünlerin TGA analizi kıyaslaması yapıldığında bozunma değerleri ve TGA grafiği bariz benzerliği ortaya koymuştur. Buradan yola çıkarak yenilikçi yöntemle üretilen poliüretanın geleneksel ile arasında bir kimyasal yapı farklılığı bulunmadığı görülmektedir.

7.5 DSC Analizi

Termal analiz yöntemleri ile malzemelerin sadece fiziksel özellikleri değil aynı zamanda onların termal ve mekanik geçmişlerini belirlemek ve üretimleri esnasındaki süreçleri karakterize etmekle birlikte çeşitli ortamlardaki ömürlerini tespit etmek için de kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden biri olan DSC ile doğrusal sıcaklık artışı sırasında numunedeki niceliksel kolorimetrik bilginin elde edilmesi sağlanır. Numune ve referans aynı sıcaklık kontrollü ortama konulurken bu maddelerdeki ısı akış hızı farkı ölçülür ve bu fark sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. DSC ile çeşitli karakteristik sıcaklıklar, ısı kapasitesi, erime ve kristalleşme sıcaklıkları, füzyon ısıyla birlikte kimyasal reaksiyonların çeşitli termal parametreleri sabit ısıtma veya soğutma hızlarında belirlenmektedir (Menczel & Prime, 2008).

TGA analizi ile elde edilen değerlerle DSC analizi tasarlanmıştır. Buradaki temel amaç ise TGA analizindeki ısıya bağlı olan kütle kaybından hangi sıcaklıkta malzemenin bozunuma uğradığının belirlenmesi olmuştur. Malzemenin bozunmadan önceki sıcaklık TGA analizinden tespit edilerek bu seviyeden önceki aralıkta faz değişimlerinin belirlenmesi adına DSC analizi yöntemi kullanılmıştır.

DSC analizi için de yine TGA analizinde olduğu gibi hem çevreci yöntemle üretilen malzemedan hem de geleneksel yöntemle üretilen direksiyon parçasından 3 er adet numune alınmıştır. Bu numuneler Şekil 7.21 üzerinde gösterilmiştir. DSC analizinin yapıldığı Mettler Toledo DSC 3 cihazı Şekil 7.22 üzerinde gösterilmiştir.

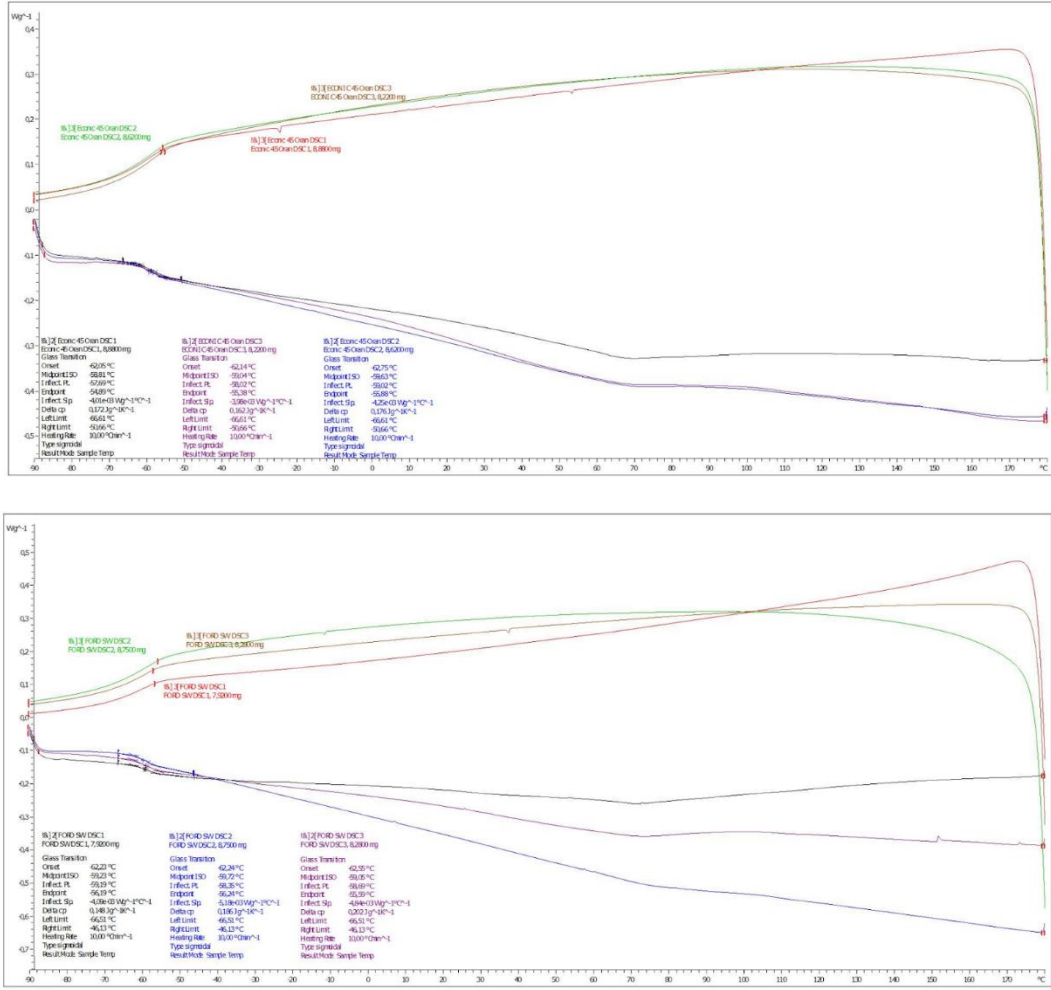


Şekil 7.21 Geleneksel ve çevreci poliöl ile üretilen DSC numuneleri



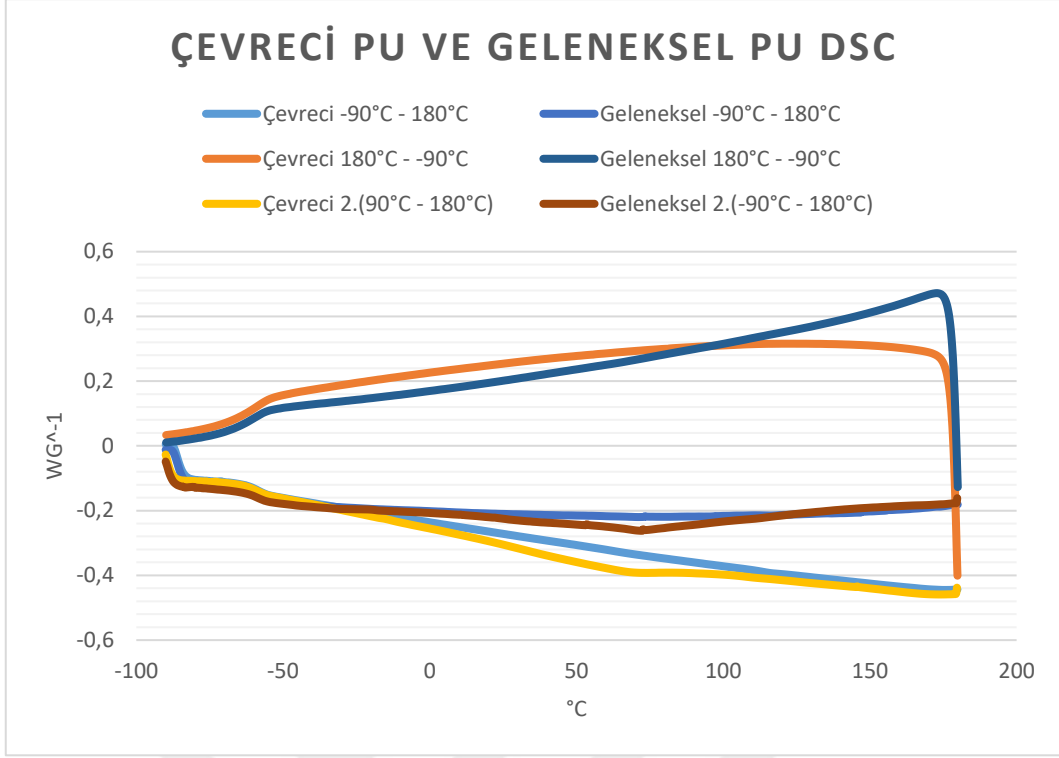
Şekil 7.22 Mettler Toledo DSC 3 Cihazı

DSC analizinde kullanılan yöntem 3 döngü üzerine kurulmuştur. Metot içerisinde yakma işlemi dakikada 50 ml verilen azot gazıyla gerçekleştirilmiştir. Döngü -90 derecede 10 dakika bekledikten sonra -90'dan 180 çıkarılmış ve ardından tekrar -90 dereceye düşürülerek 5 dakika beklenmiştir. Döngü son olarak -90 dereceden 180 derece çıkarılarak tamamlanmıştır. Dereceler yükseltilirken sıcaklık dakikada 10 K artırılarak ve alçaltılırken 10 K azaltılarak ilerlenmiştir.



Şekil 7.23 3 farklı çevreci ve geleneksel PU numunenin DSC analizleri

Şekil 7.23 üzerindeki birinci grafik çevreci olarak üretilen poliüretan parçadan alınan numuneler ile yapılan DSC analiz sonuçları gösterilmiştir. İşaretlenen bölgede numuneler için camısı geçiş sıcaklığı gösterilmiştir. Analizi yapılan üç numune siyah, mor ve mavi çizgilerle gösterilmiştir. Grafikteki 3 numunenin camısı geçiş sıcaklığı yaklaşık ortalama $-62,3^{\circ}\text{C}$ olduğu tespit edilmiştir. Şekil 7.23 üzerindeki ikinci grafik ise geleneksel yöntemle üretilmiş direksiyon parçasından alınan 3 farklı numunenin DSC grafiği gösterilmiştir. Bu grafikte de görüldüğü gibi camısı geçiş sıcaklığı çevreci yöntemle neredeyse aynı olup $-62,34^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.24 Çevreci ve geleneksel PU numunenin DSC kıyaslaması

Yapılan DSC sonuçlarının ardından çevreci numunelerden ve geleneksel numunelerden en optimal sonuca sahip olan veriler seçilerek kıyaslaması Şekil 7.24 üzerinde gösterilmiştir. Çevreci numunenin camsı geçiş sıcaklığı $-62,14^{\circ}\text{C}$ olarak bulunmuşken, geleneksel numunenin camsı geçiş sıcaklığı $-62,23^{\circ}\text{C}$ olarak analiz edilmiştir.

Grafikler incelendiğinde DSC analizi sonuçları her iki numunenin de oldukça yakın çıkmıştır. Buradan yola çıkarak hem çevreci malzemenin hem de geleneksel malzemenin faz değişimlerinin aynı olduğu ve birbirlerinin yerine kullanılabileceği görülmüştür.

7.6 Aşınma Testi

Aşınma testi, uygulanacak olan yüzeye kontrollü basınç ve aşındırıcı koşullar altında döner sürtünme kuvvetinin etkisi kullanılarak aşındırma gerçekleştirmeyi amaçlar. Test numunesi bu işlemde döner bir platform üzerine monte edilerek iki adet aşındırıcı tekerleğin kayma eksenine ters bir dönüşle karşılık vererek aşındırma gerçekleştirilir. Tekerleklerin montajı numune dönüşüne zıt yönde olduğu için aşındırıcı tekerleklerden biri numuneyi dışa diğeri ise merkeze doğru aşındırırken

vakumlu bir sistem ile test sırasında oluşan aşınma kalıntıları temizlenir. Aşınma direnci, belirli sayıda aşınma döngüsündeki ağırlık kaybı hesaplanarak ya da birim kaplama kalınlığını kaldırmak için gerekli olan döngü sayısı hesaplanarak bulunur (ASTM D4060-25, 2025).

Aşınma testi ile çevreci yöntemle üretilen poliüretan numunelerinin geleneksel yöntemle üretilen poliüretan numuneleri kadar iyi aşınma performansı gösterip göstermeyeceği belirlenmek istenmiştir. Kıyaslaması yapılan bu poliüretan parçaları otomotiv endüstrisinde direksiyon, kolçak gibi elle temasın yüksek olduğu ve zamanla aşınmaya maruz kaldığı bilinerek aşınma testine sokulmak istenmiştir. İlgili otomotiv firmalarının da parça kabul süreçleri değerlendirildiğinde direksiyon, kolçak gibi sürtünmenin yüksek olduğu parçalarda aşınma önde gelen kritik test isterlerinden biri olduğu bilinmektedir (Koleske & Slawson, 2012).

Aşınma testi numunesi oluşturmak üzere ASTM standardına göre 6.5 mm kalınlığından yüksek olmaması gereken test numuneleri için 5 mm kalınlığında hem geleneksel yöntem hem de çevreci yöntem ile iki adet plaka laboratuvar ortamında basılmıştır. Basılan plakalardan yine standarda uygun olacak şekilde 100 mm çapında 3'er adet numune çıkarılmıştır. ASTM D4060-25 standardına uygun olmak üzere aşındırma tekerleği olarak CS-10 seçilmiştir ve Şekil 7.25 üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 7.25 CS 10 Aşındırıcı sağ ve sol tekerlek

Aşınma testinin yapıldığı Gotech marka Taber Type Abrasion Tester GT-7012-T cihazı ise yine Şekil 7.26 üzerinde gösterilmiştir. Her numune tekerlek başına 250 gram ağırlık ile toplamda 500 gram ağırlık altında 60 rpm hız ile 1000 çevrim döngüsü ile test edilmiştir. Burada seçilen ağırlık hız ve çevrim özellikleri standardın gösterdiği çerçevede belirlenmiştir. Çevrim sırasında ise aşınan parçacıkların numuneyi etkilemesi engellemek için ise vakum mekanizması kurulmuştur (ASTM D4060-25, 2025).



Şekil 7.26 Gotech Taber Type Abrasion Tester GT-7012-T

Aşınma testi ASTM D4660-25 standardında belirtildiği gibi ağırlık kaybına yönelik yapılmıştır ve $I = ((A-B) \times 1000) / C$ formülü kullanılarak aşınma indeksi hesaplaması yapılmıştır. Hesaplama içerisinde I ile gösterilen simge aşınma indeksini, A ile gösterilen simge aşınmadan önce tartılan numune ağırlığını, B ile gösterilen simge aşınmadan sonra tartılan numune ağırlığını, C ise gösterilen simge

ise aşınmanın gerçekleştiği döngü sayısını temsil etmektedir (ASTM D4060-25, 2025).



Şekil 7.27 Test öncesi ve sonrası çevreci aşınma numunesi 1



Şekil 7.28 Test öncesi ve sonrası çevreci aşınma numunesi 2



Şekil 7.29 Test öncesi ve sonrası çevreci aşınma numunesi 3

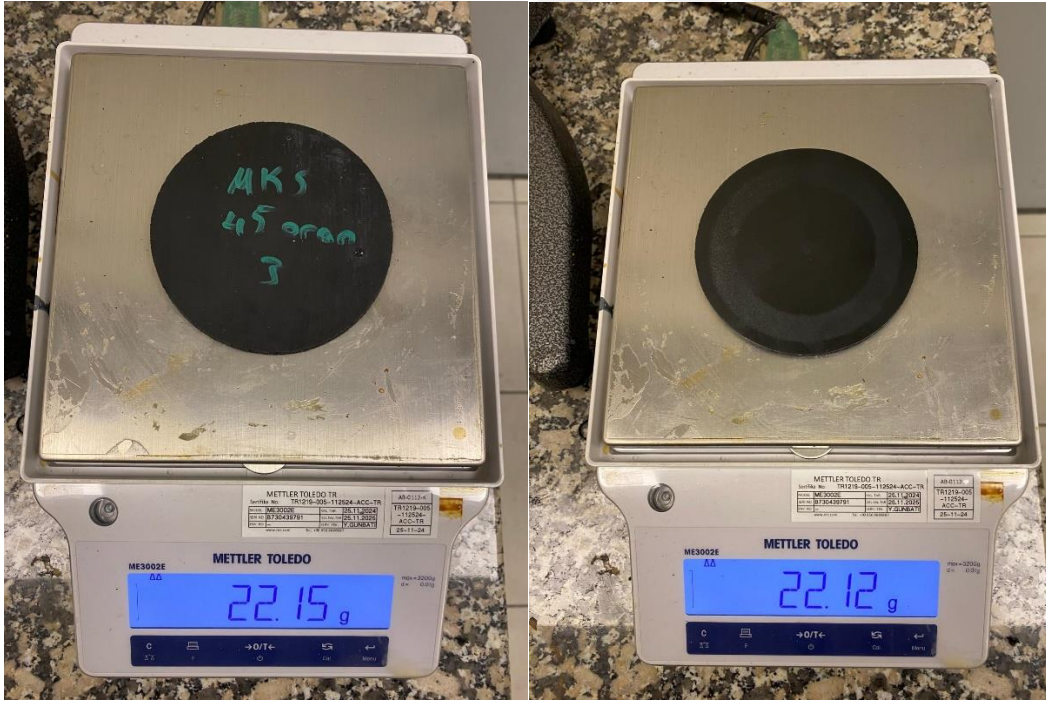
Şekil 7.27, 7.28 ve 7.29 üzerinde çevreci yöntem ile üretilen numunelerin aşınma testi öncesi ve sonrası ağırlıkları gösterilmiştir. Aşınma testi sonrası 3 numunenin ortalamasında 0.02 gram ile 0.03 gram arasında bir kayıp olduğu görülmüştür.



Şekil 7.30 Test öncesi ve sonrası geleneksel aşınma numunesi 1



Şekil 7.31 Test öncesi ve sonrası geleneksel aşınma numunesi 2



Şekil 7.32 Test öncesi ve sonrası geleneksel aşınma numunesi 3

Şekil 7.30, 7.31, 7.32 üzerinde ise geleneksel yöntem ile üretilen numunelerin aşınma testi öncesi ve sonrası ağırlıkları gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre 3 numunenin ortalamasına bakıldığında aşınma testi sonrası ağırlık kaybı 0.03 gram ile 0.04 gram arasında olduğu gözlemlenmiştir. Hem çevreci numune hem de geleneksel numune üzerinde yapılan aşınma testi sonuçlarına bakıldığında her iki

numunenin de birbirine yakın abrazif performans gösterdiği belirlenmiştir. Bu çerçevede abrazif direnç açısından bakıldığında çevreci üretimin geleneksel üretim yerini aldığı takdirde aşınma performansı açısından kayıp yaşanmayacağı görülmüştür.



8.1 Reaksiyon Çalışması Çıktıları

Kimpur* firmasını ile ortak yürütülen çalışmalarda Econic* patentli %10 CO₂ hapsedilmiş poliöl %3 oran ile Kimpur* tarafından üretilen poliöl hammaddesine katıldığından dolayı çevreci olarak adlandırılan poliölün içerdiği karbondioksit miktarı %0.3 olarak sağlanmışır. Bu durumda kaydedilen miktar azalsa da gelecekte daha fazla yüzdeli karbon hapsedebilen poliöl üretildikçe ana ürün üretimi için oluşturulacak olan poliölün karbondioksit hapsedme oranı artacaktır. Hatta günümüzde bu oran %20 ile %30 değerlerine kadar çıkarılabilmektedir. Bu oranlar ile ana üründe kullanılacak poliöl hazırlandığı takdirde poliöl içerisinde hapsedilen CO₂ oranı %0.9 seviyelerine çıkabilmektedir. Ayrıca gelecek yapılacak çalışmalarda %10 CO₂ hapsedilmiş poliölü başka bir poliöl içerisine yedirmek yerine yeni bir formülasyonla tamamen kullanabilir hale getirilebildiğinde hapsedilen CO₂ ciddi miktarında neredeyse %100 oranında artış gözlemlenebilecektir. Bu formülasyonun MDI sistemle çalışabilmesi için ise sentezlenen poliölün zincir uzunluğunun ve fonksiyonalitesinin artırılması gerekmektedir. Diğer yandan düşük oranlarda yapılan bu çalışmanın sonuçları ile gelecekte ciddi anlamda azaltılması hedeflenen karbon ayak izi için özellikle otomotiv firmaları adına önemli bir başlangıç verisi yakalanmıştır. Karbon yakalama ve hapsedme teknolojisi geliştirmeye açık ve sadece otomotiv açısından değil poliüretanın kullanıldığı tüm sektörler açısından oldukça önem arz etmektedir. Gelişim sağlandıkça hapsedilen karbon miktarı artacaktır.

8.2 Kimyasal Analiz Çıktıları

Çevreci hammadde ile üretilen poliüretan numunelerinin ve geleneksel hammadde ile üretilen poliüretan numunelerinin FTIR, TGA ve DSC analizine bakıldığında kıyaslama yapılarak çevreci poliüretanın yapıya nasıl bir katkı yaptığı gözlemlenmiştir. Sonuçlar ele alındığında tüm bu analizler çevreci poliüretan ile gelenekselin birbirine yakın olduğunu göstermiştir. FTIR ile testleri gerçekleştirilen ürünlerin poliüretan olduğu ve iki numunenin kıyaslamaları ile birbirilerine denk olduğu gösterilmiştir. TGA ve DSC analizindeki her iki numunenin çıktıları da birbirlerine oldukça yakın görülmüştür. Grafikler üzerindeki değişikliklerin ise çevreci numunenin içerdiği CO₂ nedeniyle oluştuğu söylenebilir. DSC analizinde ise camsı geçiş sıcaklığı neredeyse aynıdır. Buradan yapıda bir bozunma olmadığı görülmektedir.

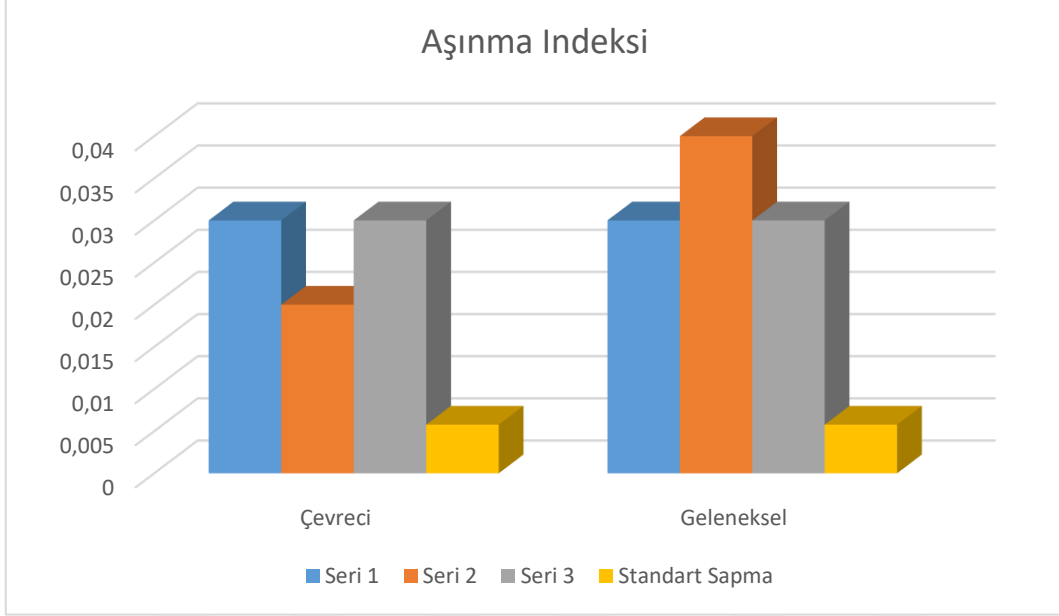
8.3 Mekanik Analiz Çıktıları

Mekanik analiz çalışmalarında poliüretan üretimine geçilmeden önce ilgili poliollerin viskozite analizi ve kıyaslaması yapılmıştır. Burada önemli olan husus seri üretim sırasında tanklarda karıştırılan poliölün borular vasıtası ile robota iletilmesinden dolayı viskozite değerlerinin belirlenmesine ihtiyaç duyulduğudur. Yapılan viskozite analizinde çevreci poliöl ve geleneksel poliöl arasında 104.74 cP fark olduğu görülmüştür. Diğer bir yandan poliüretan üretimini gerçekleştirdikten sonra aşınma testi gerçekleştirilmiştir. Aşınma testini önemli kılan nokta ise hedef ürün olarak belirlenen parçaların direksiyon ya da kolçak gibi sürekli kullanıcı tarafından temasa ve aşınmaya maruz kalmasıdır. Yapılan aşınma testi sonuçları Tablo 8.1 üzerinde gösterilmiştir.

Tablo 8.1 Aşınma test sonuçları

	Aşınma Öncesi	Aşınma Sonrası	Aşınma İndeksi
Çevreci 1	27.13 g	27.10 g	0.03
Çevreci 2	26.48 g	26.46 g	0.02
Çevreci 3	25.56 g	25.53 g	0.03

Geleneksel 1	22.20 g	22.17 g	0.03
Geleneksel 2	22.23 g	22.19 g	0.04
Geleneksel 3	22.15 g	22.12 g	0.03



Şekil 8.1 Çevreci ve geleneksel poliüretan parçaların aşınma indeksi

Şekil 8.1 üzerinde gösterildiği gibi çevreci ve geleneksel poliüretan numunesi arasındaki aşınma indeksi de birbirine oldukça yakın bulunmuştur. Ayrıca her iki numunenin de standart sapmalarının aynı olduğu hesaplanmıştır. Böylelikle çevreci poliüretan parçanın geleneksel hammadde ile üretilen parçaların yerini alabileceği ve otomotiv spesifikasyonlarına uygun aşınma performansı göstereceği belirlenmiştir.

8.4 Üretim Çalışması

Yapılan incelemeler sonucunda çevreci poliürol ile seri hatta üretilen Ford* firmasına ait direksiyon parçalarının üretilebileceği görülmüştür. Hem ortaya konulan tez içerisinde yapılan çalışmaların sonucunu görebilmek hem de çevreci ile geleneksel hammaddenin seri üretim hattındaki farkını görebilmek adına çevreci hammadde ile direksiyon parçası basılmıştır. Şekil 8.2 üzerinde çevreci hammadde ile üretilen Ford* direksiyon parçası gösterilmiştir ve üretim başarı ile gerçekleşmiştir.



Şekil 8.2 %10 CO₂ içeren poliöl ile üretilmiş Ford* poliüretan direksiyon

KAYNAKÇA

- ASTM International. (2025). *ASTM D4060-25: Standard test method for abrasion resistance of organic coatings by the Taber Abraser*. <https://doi.org/10.1520/D4060-25>
- Coats, A. W., & Redfern, J. P. (1963). Thermogravimetric analysis. A review. *Analyst (London. 1877. Online)/Analyst*, 88(1053), 906.
- Das, A., & Mahanwar, P. A. (2020). A brief discussion on advances in polyurethane applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 3(3), 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.07.002>
- Deacy, A. C., Kilpatrick, A. F. R., Regoutz, A., & Williams, C. K. (2020). Understanding metal synergy in heterodinuclear catalysts for the copolymerization of CO₂ and epoxides. *Nature Chemistry*, 12(4), 372–380. <https://doi.org/10.1038/s41557-020-0450-3>
- Ghanbari, A., Mousavi, Z., Heuzey, M., Patience, G. S., & Carreau, P. J. (2020). Experimental methods in chemical engineering: Rheometry. *Canadian Journal of Chemical Engineering the Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(7), 1456–1470. <https://doi.org/10.1002/cjce.23749>
- Gonzales V., Krupnick A., Dunlap L. (2020). Carbon capture and storage 101. *Resources for the Future*.
- Guo, L., Wang, Q., Guo, X., Hao, K., Liu, H., Yan, X., Liu, G., Guo, S., Bai, L., Ren, D., & Liu, F. (2022). Recycling of Flexible Polyurethane Foams by Regrinding Scraps into Powder to Replace Polyol for Re-Foaming. *Materials*, 15(17), 6047. <https://doi.org/10.3390/ma15176047>
- Kemona, A., & Piotrowska, M. (2020). Polyurethane recycling and disposal: Methods and Prospects. *Polymers*, 12(8), 1752. <https://doi.org/10.3390/polym12081752>
- Kember, M. R., & Williams, C. K. (2012). Efficient magnesium catalysts for the copolymerization of epoxides and CO₂; using water to synthesize polycarbonate polyols. *Journal of the American Chemical Society*, 134(38), 15676–15679. <https://doi.org/10.1021/ja307096m>
- Koleske, J. V., & Slawson, D. K. (2012). Abrasion resistance. In *ASTM International eBooks* (pp. 615–619). <https://doi.org/10.1520/mnl12228m>
- MacDowell, N., Florin, N., Buchard, A., Hallett, J., Galindo, A., Jackson, G., Adjiman, C. S., Williams, C. K., Shah, N., & Fennell, P. (2010). An overview of CO₂ capture technologies. *Energy & Environmental Science*, 3(11), 1645. <https://doi.org/10.1039/c004106h>

- Menczel, J. D., & Prime, R. B. (2008). Thermal analysis of polymers. In *Wiley eBooks*. <https://doi.org/10.1002/9780470423837>
- Poon, K. C., Gregory, G. L., Sulley, G. S., Vidal, F., & Williams, C. K. (2023). Toughening CO₂-Derived Copolymer elastomers through ionomer networking. *Advanced Materials*, 35(36). <https://doi.org/10.1002/adma.202302825>
- Saini, P. K., & Williams, C. K. (2016). Polymerisation catalysis using CO₂: dinuclear homogeneous catalysts. In *WORLD SCIENTIFIC (EUROPE) eBooks* (pp. 159–180). https://doi.org/10.1142/9781786341228_0005
- Simón, D., Borreguero, A. M., De Lucas, A., & Rodríguez, J. F. (2018). Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability. *Waste Management*, 76, 147–171. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.041>
- Szycher, M., PhD. (2012). *Szycher's Handbook of Polyurethanes*. CRC Press.
- Von Der Aßen, N., & Bardow, A. (2014). Life cycle assessment of polyols for polyurethane production using CO₂ as feedstock: insights from an industrial case study. *Green Chemistry*, 16(6), 3272–3280. <https://doi.org/10.1039/c4gc00513a>
- Zia, K. M., Bhatti, H. N., & Bhatti, I. A. (2007). Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *Reactive and Functional Polymers/Reactive & Functional Polymers*, 67(8), 675–692. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.05.004>
- Zhu, Y., Romain, C., & Williams, C. K. (2016). Sustainable polymers from renewable resources. *Nature*, 540(7633), 354–362. <https://doi.org/10.1038/nature21001>

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. CO₂ BAZLI POLİOL KULLANIMININ POLİÜRETAN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

