

**BİTKİSEL YAĞ BAZLI POLYOL ÜRETİMİ ve ESNEK POLİÜRETAN
SÜNGER ÜRETİMİNDE KULLANILMASI**

Yasemin Karel (Üstün)

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos-2010

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Yasemin Karel'in "Bitkisel Yağ Bazlı Polyol Üretimi ve Esnek Poliüretan Sünger Üretiminde Kullanılması" başlıklı **Kimya Mühendisliği** Anabilim dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 09/07/2010 tarihinde, aşağıdaki Jüri üyeleri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. SÜLEYMAN KAYTAKOĞLU	
Üye :Prof. Dr. HAYRETTİN TÜRK	
Üye : Yard. Doç. Dr. LEVENT AKYALÇIN	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİTKİSEL YAĞ BAZLI POLYOL ÜRETİMİ ve ESNEK POLİÜRETAN SÜNGER ÜRETİMİNDE KULLANILMASI

Yasemin KAREL

Anadolu Üniversitesi

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU
2010, 96 sayfa**

Bu çalışmada yenilenebilir kaynaklardan olan pamuk yağı kullanılmıştır. Bu kapsamda, doğal pamuk yağı iki basamaklı bir proses ile poliüretan sanayinin ana hammaddesi olan bitkisel yağ bazlı polyole dönüştürülmüştür. İlk basamak olan epoksillemede, peroksi asit ve bitkisel yağ reaksiyonu ile maksimum epoksi oksijen değeri elde etmek amaçlanmıştır. Bu bağlamda belirlenen parametreler sıcaklık, reaksiyon süresi, çözücü, peroksit ve asit katalizör miktarlarıdır. Parametreler ve seviyeleri Taguchi deney tasarım yöntemiyle optimize edilmiştir.

Epoksillenmiş yağ alkol, su ve fluoroborik asit katalizörlüğü varlığında hidroksillenmiş ve bitkisel yağ bazlı polyole dönüştürülmüştür.. Elde edilen polyolün spesifikasyonu hidroksil değeri tayini ASTM D 4274 D standart metoduna göre yapılmıştır.

Elde edilen bitkisel yağ bazlı polyol ve petrol bazlı polyol poliüretan esnek sünger oluşturmak üzere izosiyanat ile reaksiyona sokulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Bitkisel Yağ Bazlı Polyol, Pamuk Yağı, Poliüretan, Epoksilleme, Hidroksilleme, Taguchi

M.Sc. Thesis

**VEGETABLE OIL BASED POLYOL PRODUCTION and FLEXIBLE
POLYURETHANE FOAM PRODUCTION MADE THEREFROM**

Yasemin KAREL

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Chemical Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU

2010, 96 pages

Cottonseed oil was used in this study. For this content, natural cotton seed oil was converted to vegetable oil base polyol that is raw material of polyurethane industry with two step processes. Maximum epoxy oxygen content was purposed with peroxy acid and vegetable oil reaction in epoxydation step. In this context, parameters were specified. These are temperature, reaction time, amount of solvent, peroxide and acid catalyst. Parameters and levels were optimized by using Taguchi experiment design method to obtaining maximum epoxy oxygen content.

Epoxy vegetable oil was reacted with alcohol and water in the presence of acid catalyst in hydroxylation step and vegetable oil based polioli was obtained. Specification of this vegetable oil based polyol was made with ASTM D 4274 D standard method– hydroxyl number measure.

Petroleum based polyol and obtained vegetable oil based polyol were reacted with isocyanate for made up the purpose of flexible polyurethane foam.

Keywords: Vegetable Oil Based Polyol, Cottonseed Oil, Polyurethane, Epoxidation, Hydroxylation, Taguchi Method.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında, desteğini, bilgisini ve yardımını eksik etmeyen ve bu çalışmalar süresince beni her zaman yönlendiren, motive eden değerli hocam Sayın Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU'na,

Bu çalışmaları yapacak seviyeye gelmemi sağlayan ve öğrenim hayatıma katkıları olan değerli hocalarıma,

Bu çalışmaları yapacak alt yapının oluşturulmasını sağlayan ve desteğini esirgemeyen Birlik Sünger Kimya Sanayi ve Tic. Ltd. Şti. Genel Müdürü Sayın Bekir ŞAHİN ve Fabrika Müdürü Sayın Abdurrahman Y. ŞAHİN'e,

Çalışmalarımın tamamlanmasında her türlü fedakarlığı yapan eşime teşekkürü bir borç biliyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
1.GİRİŞ VE AMAÇ	1
2.POLİÜRETAN KİMYASI	3
2.1. Poliüretan Tarihçesi.....	3
2.2. Poliüretan Uygulamaları.....	5
2.2.1. Otomotiv.....	5
2.2.2. Kaplama.....	5
2.2.3. İnşaat.....	6
2.2.4. Ayak giyim.....	6
2.2.5. Mobilya.....	7
2.2.6. Isıl yalıtım.....	7
2.3. Esnek Poliüretan Sünger.....	7
2.3.1. Polimerleşme reaksiyonu.....	10
2.3.2. Gaz üretme reaksiyonu (Şişme Reaksiyonu)	11
2.4. Ana Sünger Bileşenleri.....	12
2.4.1. Polyol.....	14
2.4.2. Polyol karakterizasyonu.....	16
2.4.2.1. Fonksiyonalite.....	16
2.4.2.2. Hidroksil sayısı.....	17
2.4.2.3. Eşdeğer ağırlık	17
2.4.2.4. Birincil hidroksil bileşimi.....	17
2.4.2.5. Doymamışlık değeri.....	18
2.4.2.6. Reaktivite.....	18
2.4.3. İzosiyanatlar.....	19

2.4.4 Su	20
2.4.5. Yüzey aktif maddeler (Silikonlar).....	20
2.4.6. Amin.....	22
2.4.7. Organometalik katalizörler (Kalay).....	24
2.4.8. Çapraz bağlama ajanları.....	26
2.4.9. Katkı maddeleri.....	26

3. BİTKİSEL YAĞ BAZLI POLYOLLER (OLEO KİMYASAL POLYOLLER)

27

3.1. Ester Gruplar İçeren Reaksiyonlar Kullanılarak Bitkisel Yağ Bazlı Polyollerin Sentezi.....	28
3.2. Doymamış Trigliseritlerin İçerdiği Çift Bağların Reaksiyonları ile Bitkisel Yağ Polyollerinin Sentezi.....	29
3.2.1. Asitler ile reaksiyon (organik yada inorganik).....	35
3.2.2. Hidroliz.....	36
3.2.3. Alkoliz (Hidroksilleme).....	37
3.2.4. Hidrojenleştirme.....	39
3.3. Bitkisel Yağ Çift Bağ Reaksiyonlarını İçeren Diğer Reaksiyonlar.....	40
3.3.1. Hidroformilleme reaksiyonları.....	40
3.3.2. Metatez reaksiyonları.....	41
3.3.3. Dimerik asitlere dayalı doymamış yağ asitleri-polyoller dimerizasyonu.....	43
3.3.4. Balık yağından türetilen polyoller.....	44

4. YAĞ KİMYASI

45

4.1. Yağın Tanımı.....	45
4.2. Yağın Kimyasal Kompozisyonu.....	45
4.2.1. Ana bileşen – trigliseritler.....	46
4.2.2. Minör bileşikler.....	46
4.3. Yağ Asitlerinin Genel Yapısı.....	47
4.4. Yağ Asitlerinin Sınıflandırılması.....	48
4.4.1. Doymuş yağ asitleri.....	48

4.4.2. Doymamış yağ asitleri.....	49
4.4.3. Çoklu doymamış yağ asitleri.....	51
4.4.4. Tipik kimyasal yapı gösteren yağ asitleri.....	52
4.5. Ticari Yağ Kaynakları.....	52
4.6. Pamuk Tohumu (Çiğit) Yağı.....	54
4.7. Dünyada ve Türkiye’de Pamuk Yağı.....	56
5. TAGUCHİ YÖNTEMİ	58
5.1. Taguchi Yönteminin Tarihi.....	58
5.2. Ortogonal Diziler.....	58
5.3. İşaret / Gürültü Oranı.....	60
5.4. Deneylerin Yapılması ve Kontrol Faktörlerinin En İyi Değerlerinin Bulunması.....	62
5.5. Doğrulama Deneyinin Yapılması.....	64
6. MATERYAL VE YÖNTEM	65
6.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Bitkisel, Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	65
6.1.1. Bitkisel ve kimyasal maddeler.....	65
6.1.2. Cihazlar.....	66
6.2. Yöntem.....	66
6.2.1. Pamuk yağının epoksillenmesi.....	66
6.2.2. Pamuk yağının alkolizi (hidroksillenmesi).....	69
7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN BULGULAR	72
7.1. Pamuk Yağı Epoksilleme Sonuçları.....	72
7.2. Pamuk Yağı Hidroksilleme (Alkoliz) Sonuçları.....	75
7.3. Bitkisel Yağ Bazlı Polyolden Esnek Sünger Üretimi.....	75
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	79
9. KAYNAKLAR	84

EK.A WIJS METODU ile İYOT SAYISI TAYİNİ.....	91
EK.B EPOKSİ OKSİJEN BİLEŞİMİ TAYİNİ.....	93
EK.C ASTM D 4274 D METODU – HİDROKSİL DEĞERİ TAYİNİ.....	95

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Açık hücreli Poliüretan Süngerin 50 defa büyütülmüş gözenek yapısı.....	8
2.2. İzosiyanat Grubun Ana Rezonans Yapısı.....	9
2.3. Poliüretan Polimer Oluşum Reaksiyonu.....	10
2.4. Üretan-İzosiyanat Allofon Oluşum Reaksiyonu.....	11
2.5. Gaz Üretme Reaksiyonu (Şişme Reaksiyonu)	11
2.6. Amin – İzosiyanat Reaksiyonu.....	12
2.7. Diol Oluşum Reaksiyonu.....	14
2.8. Birincil Hidroksil Grup Oluşum Reaksiyonu.....	15
2.9. Reaktiviteye Birincil Hidroksil Bileşimin Etkisi	18
2.10. 2,4 TDI İzomeri	19
2.11. 2,6 TDI İzomeri	19
2.12. İzosiyant Grup Reaktivite Sıralaması	20
2.13. Silikon Sentez Reaksiyonu 1. Basamak	21
2.14. Silikon Sentez Reaksiyonu 2. Basamak	22
2.15. Silikon Sentez Reaksiyonu 3. Basamak	22
2.16. Kalay-Polyol Kompleksi Oluşum Reaksiyonu	24
2.17. Kalay Yardımıyla Oluşan İlk Polimerleşme Reaksiyonu	24
2.18. İzosiyanat Moleküllerinin Kalay İle Aktivasyon Reaksiyonu	25
2.19. Amin ve Kalay Mekanizması	25
3.1. Hint Yağının Yapısı.....	28
3.2. Doymamış Trigliserit Transesterleştirme Reaksiyonu.....	29
3.3. Soya Yağı Epoksilleme Reaksiyonu.....	30
3.4. Organik yada Anorganik Asitler ile Epoksillenmiş Yağ Reaksiyonu.....	35
3.5. Epoksillenmiş Soya Yağı Hidroliz Reaksiyon Mekanizması.....	36
3.6. Epoksillenmiş Bitkisel Yağ ve Alkol Reaksiyonu.....	37
3.7. Epoksidik Grup Reaksiyonları.....	38
3.8. Hidrojenleştirme Reaksiyonu.....	39
3.9. Hidroformilleme Reaksiyonu (1. Basamak).....	40
3.10 Hidroformilleme Reaksiyonu (2. Basamak).....	41

3.11. Metatez Reaksiyonu 1.....	42
3.12. Metatez Reaksiyonu 2.....	42
3.13. Dimerik Asitin Şematik Yapısı.....	43
3.14. Dimerik Asitin Yapısı.....	44
3.15. Asit Trimeri Yapısı.....	44
4.1. Trigliserit Oluşum Reaksiyonu.....	46
4.2. Doymamış Yağ Asiti Molekülü.....	50
4.3. Araşhidonk Asit.....	52
4.4. Sterkulik Asit, $C_{19} H_{34} O_2$	54
6.1. Pamuk Yağı.....	65
6.2. Deney Düzenegi.....	69
7.1. Epoksillenmiş Yağ Örneği.....	72
7.2. Poliüretan Esnek Sünger Laboratuvar Numunesi.....	75
7.3. Hidroksillenmiş Epoksi Yağ Numuneleri	76
7.4. Bitkisel Yağ Bazlı Polyol ile Üretilen Poliüretan Esnek Sünger Deneme Numunesi.....	77
8.1. Maksimum Epoksi Oksijen Oransal Dönüşüm Değeri İçin Parametrelerin S/N Oranı Grafiği.....	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. İzosiyanat ile Azalan Reaktivite Sırasıyla Aktif Hidrojen Bileşikleri.....	9
2.2. Esnek Poliüretan Ana Formülasyonu.....	13
2.3. Esnek Poliüretan Sünger Yaygın Başlatıcıları.....	14
4.1. Doğada Bulunan Başlıca Yağ Asitleri.....	49
4.2. Doğada Bulunan Başlıca Tek Çift Bağlı Yağ Asitleri.....	51
4.3. Dünyada Yağlı Tohumlar Üretim Verileri.....	53
4.4. Türkiye’de Yağlı Tohumlar Ekiliş ve Üretim Verileri.....	54
4.5. Pamuk Tohumu Yağının Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	55
4.6. Dünyada Pamuk Tohumu Üretimi (Bin Ton).....	56
4.7. Türkiye Çiğit Üretim, Verim ve Ekiliş Alanları.....	57
6.1. Epoksilleme Basamağı İçin Parametreler ve Seviyeleri.....	67
6.2. $L_{25}(5^5)$ Orthogonal Dizinde Atanmış Parametre ve Seviyeleri.....	68
6.3. Alkoliz (Hidroksilleme) Reaksiyonu Koşulları.....	71
7.1. 1.Seri Epoksi (Oxirane) Oksijen Oransal Dönüşüm Sonuçları.....	73
7.2. 2.Seri Epoksi (Oxirane) Oksijen Oransal Dönüşüm Sonuçları.....	74
7.3. Epoksillenmiş Bitkisel Yağ Hidroksil Değerleri.....	75
7.4. Bitkisel Yağ Bazlı Polyoller ile Poliüretan Esnek Sünger Üretimi.....	78
8.1. S / N oranı grafiğindeki seviyeler.....	80
8.2. Maksimum Epoksi Oksijen Oransal Dönüşüm Değeri İçin Hesaplanan Varyans Analiz Değerleri.....	81
8.3. Doğrulama Deneyi ve Sonuçları.....	82

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ha	: Hektar
IS	: İyot sayısı
MDI	: Metilen difenil izosiyanat
NCO	: İzosiyanat grup
OCC	: Epoksi oksijen bileşimi
OO _{th}	: Teorik epoksi oksijen bileşimi
OO _{deney}	: Deneysel epoksi oksijen bileşimi
PHD	: Poliüre dağılımlı
PVC	: Polivinil klorür
PU	: Poliüretan
PTR	: Faz transfer ajanları
RIM	: Reaksiyon Enjeksiyon Kalıplama
S/N	: İşaret gürültü oranı
TDI	: Toluen diizosiyanat
Y	: Performans karakteristiği

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Esnek sünger, endüstride sonraki yıllarda ucuz maliyetli polyollerin bulunması ile birlikte özellikle otomotiv endüstrisinde büyük çapta tüketim alanı bulmuştur. O yıllardan bu tarafa bilim adamlarınca sürekli geliştirilen poliüretan formülasyonları sayesinde artık günlük yaşantımızın her evresinde poliüretan içeren bir ürün yer almaktadır. Poliüretan tüketimi dünyada her yıl yaklaşık % 5 civarında artmaktadır. Bu oran gelişmekte olan ülkeler arasında yer alan Türkiye'de % 7-8'e ulaşmaktadır. Enerji maliyetinin sürekli artış gösterdiği her geçen gün, poliüretan gibi mükemmel bir yalıtım malzemesinin değerini yükseltmekte ve kullanım alanlarını çoğaltmaktadır.

Esnek ve esnemeyen köpükler, dayanıklı elastomerler ve yüksek performanslı yapıştırıcılar, sentetik fiberler, contalar, halıların alt kısmı ve sert plastik yapımında kullanılırlar. Esnek poliüretan köpükler, poliüretan süngerler olarak da bilinirler ve yataklarda, mobilyalarda konfor malzemesi olarak vazgeçilmezdirler. Poliüretan köpükler, ısı ve ses izolasyon maddesi olarak, mobilyaların, kırılacak maddelerin taşınmasında ve döşemelerde kullanılırlar. Sert poliüretan köpükler ise ince yapıya sahip uçak kanatlarının içine konulur. Poliüretan köpüğün kalitesi kullanılan hammaddelerin kalitesi ve kimyasal özellikleri ile doğru orantılıdır.

Poliüretan sert köpük, polyol ile izosiyanatın (MDI ya da TDI) reaksiyonu sonucunda meydana gelir. İzosiyanat gruplarının, (-NCO) grubu polyolun (OH-) gruplarıyla reaksiyona girmesi, poliüretan kimyasının esasını oluşturur. İzosiyanatlar, NCO yüzde içeriğine ve fonksiyonuna ya da bir moleküldeki NCO sayısına bakılarak adlandırılır. Polyoller, serbest OH sayısı (hidroksil) ya da molekül ağırlıklarına göre polieterler ve poliesterler olmak üzere iki çeşittir. Günümüzde kullanılan polyollerin %80-90'i polieter polyollerdir. Esnek poliüretan sünger üretiminde polieter polyoller kullanılmaktadır. Sünger oluşum prosesinde kullanılan toplam kimyasalın % 60-65'ini polyol oluşturmaktadır.

Polyoller genellikle petrolden üretilirler. Poliüretan endüstrisinin en ilgi çeken ürünü olan bu kimyasal madde monomerik epoksitlerin polimerizasyonu ile üretilmektedir. Ancakı dünyanın petrol kaynakları her geçen gün hızla azalmaktadır. Bu nedenle, poliüretan üreticileri petrol bazlı polyollerin yerini alabilecek yenilenebilir enerji kaynakları araştırmaktadırlar. Yaygın görüş ise en ideal alternatif hammadde kaynağının doğal bitkisel ve hayvansal yağlar olduğudur. Özellikle bitkisel yağların sahip oldukları doymuş ve doymamış trigliseritlerin çeşitli kimyasal reaksiyonlar ile diol fonksiyonel gruplara dönüştürülebildiği görülmüştür.

Yapılan bu çalışmada bitkisel yağların sahip olduğu çift bağların diol fonksiyonel gruplara dönüştürülmesinde en yaygın olarak kullanılan epoksilleme ve hidroksilleme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Bu reaksiyonlardan epoksilleme’de parametre ve seviyeleri, literatür bilgileri ve Taguchi deney tasarım metodu ile optimize edilerek en yüksek epoksi oksijen değeri elde edilmesi amaçlanmıştır. Epoksillenmiş bitkisel yağın hidroksillenmesi ile diol fonksiyonel grup olan polyol elde edilip edilemeyeceği araştırılmıştır.

Bu bitkisel yağ bazlı polyolun poliüretan esnek sünger üretiminde belirli oranlarda kullanılabilirliği, sünger formulasyonunda denenerek kontrol edilmiştir.

Böylece ithal etmek zorunda olduğumuz petrol bazlı polyol yerine alternatif bir ürün olan bitkisel yağ bazlı polyol geliştirilmeye çalışılmıştır.

2. POLİÜRETAN KİMYASI

2.1. Poliüretan Tarihçesi

Poliüretan organik bir polimerdir ve bu alandaki öncü çalışmalar, Otto Bayer tarafından yürütülmüştür. 1937’de Otto Bayer ve arkadaşları Almanyada Leverkusendeki I.G. Farben laboratuvarlarında yaptıkları çalışmalarda sıvı izosiyanatlar ile sıvı polieter ya da poliester diollerden, çoklu katma prensibi kullanarak poliüretan üretmişlerdir [1].

Başlangıçta çalışmalar elyaf ve esnek sünger üretimi üzerine odaklanmıştır. II. Dünya savaşının başlamasıyla çalışmalar hızlanmıştır. 1952 yılında poliizosiyanatların ticari olarak kullanılmaya başlanmasından sonra esnek poliüretan sünger 1954 de ticari olarak üretilmiştir (toluen diizosiyanat ve poliester polyolle üretilen sünger). Hekzametilen diizosiyanat ve 1,4 bütandiol’dan lineer elyaflar üretilmiştir. İlk ticari polieter polyol (Poli tetrametilen eter glikol), 1956’da Dupont tarafından tetrahidrofuranın polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Bu polieter polyoller, düşük maliyetleri, kolay elde edilebilir olması, daha iyi hidrolaktik stabilitesi nedeniyle teknik ve ticari faydalara sahiptirler. Böylece poliüretan ürün üretiminde polieter polyoller poliester polyollerin hızlı bir şekilde yerini almaya başlamıştır [1].

Mobay 1960’da 45,000 ton’dan daha fazla esnek poliüretan sünger üretimini gerçekleştirmiştir. 10 sene sonrasında, Kloro-floro- alkenler (şişirme ajanı olarak) ucuz polieter polyoller ve metilen difenilizosiyanatın (MDI) keşfedilmesinden sonra, yüksek performanslı yalıtım materyali olarak kullanılan rijit süngerlerin kullanımı ve gelişimi hız kazanmıştır. Polimerik MDI bazlı rijit süngerler, TDI bazlı olanlara göre daha iyi termal stabilite ve yanma özellikleri sergilemektedir.

1967’de üretan modifiyeli rijit poliizosiyanurat süngerler elde edilmiştir. Düşük yoğunlukla bile bu ürünler çok iyi termal stabilite ve yanmaya karşı iyi direnç gösterebilmektedir. 1960 süresince, otomotiv iç güvenlik bileşenleri, örneğin kapı panelleri yarı rijit sünger ile arkası doldurulmuş termoplastik derilerden yapılmaya başlamıştır. Bayer AG 1969 da, Almanyada Dusseldorfda tümüyle plastik arabayı sergilemiştir. Bu arabanın parçaları, RIM (Reaction

Injection Molding- Reaksiyon Enjeksiyon Kalıplama) olarak adlandırılan yeni bir süreç kullanılarak üretilmiştir. RIM teknolojisinde, kalıp oyuğuna reaksiyon karışımının eğimli hızlı akışı ile sıvı bileşenlerin yüksek basınçta çarpması prensibi kullanılmaktadır. Örneğin otomotiv bantları ve ana paneller gibi büyük kısımlar bu yöntemle dökülebilmektedir.

Poliüretan RIM, farklı ürün ve proseslerin gelimesini sağlamıştır. İkincil amin zincir katkı maddeleri ve trimerleşme teknolojilerinin kullanılması poliüre (üretan üre), poli (üretan izosiyanat) ve poliüre RIM ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Örneğin dövülmüş silika, mika ve işlenmiş mineral elyafları gibi dolgu materyallerinin ilavesi RRIM (sağlamlaştırılmış RIM)'in ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Bu iyileştirmeler, bükülgen modülleri (sertlik) ve ısıl stabiliteyi iyileştirmiştir. Bu gelişme, 1983'de US'de ilk-plastik gövdeli otomobilin üretimine imkân vermiştir. Bükülgen modüldeki bu gelişmeler, RIM kalıp oyuğuna cam altlıkların yer değiştirilip birleştirilmesiyle elde edilmiştir. Bu teknik SRIM ya da yapısal RIM olarak bilinmektedir. 1980'lerin başında, su ile şişirilmiş mikrogözenekli esnek sünger otomotiv endüstrisinde radyal conta hava filtreleri ve paneller için contaların kalıplanmasında kullanılmıştır. Bundan sonra, enerji maliyetlerinin artması ve otomotiv endüstrisindeki PVC plastisolünün ortadan kaldırmak istenmesi sebebiyle esnek süngerin pazardaki payı hızlı bir şekilde artmıştır. Yüksek dolgulu poliüretan elastomerler ve çok yakın geçmişte dolgusuz poliüretan süngerler yüksek sıcaklık yağ filtre uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır.

Poliüretan sünger (sünger kauçuklarında içerir) şişirme ajanı olan uçucu bileşenlerin küçük miktarda reaksiyon karışımına katılmasıyla yapılabilir. Bu uçucu kimyasallar, ısıl yalıtım gibi önemli performans özellikleri sağlamaktadır.

1990 ların başında ozon tabakasına etkilerinden dolayı, Montrel Protokolü tarafından triklorometan (cfc-11) gibi çok fazla klor içeren şişirme ajanlarının kullanımının azaltılması şartı ortaya koyulmuştur. Bu gelişmeden sonra haloalkenler (örneğin 1,1 dikloro-1-floroeten (HCFC-141b) geçici olarak kullanılmıştır. 1990'ların sonlarında, Kuzey Amerika'da ve Avrupa'da karbondioksit, pentan, 1,1,1,2- tetrafloroetan (HFC-134a) ve 1,1,1,3,3-pentafloro propan gibi şişirme ajanları kullanımı giderek yaygınlaşmıştır. Ancak gelişmekte

olan ülkeler klorlu şişirme ajanı kullanmaya devam etmiştir. Gelişen poliüretan sprej kaplama teknolojisi ve polieteramin kimyasıyla, 1990’da iki bileşenli poliüre sprej elastomerlerde çok fazla ilerleme sağlanmıştır. Sprej elastomerlerinin hızlı reaktivitesi ve neme karşı nispi duyarsızlığı, geniş alanların yüzeylerini kaplama projelerinde kullanışlı duruma getirmiştir. Özellikle dış koruma kabı, kanalizasyon ve tünel kaplamaları ve tank astarlarında kullanılmıştır. Aynı dönem süresince, yeni iki bileşenli poliüretan ve hibrit poliüretan-poliüre elastomer teknolojisi pazara girmeye başlamıştır. Bitkisel yağlardan türetilen polyoller ise 2004 yılında poliüretan piyasasında dikkat çekmeye başlamıştır. Petrokimyasal hammaddedeki yükselen fiyatlar ve çevreyle arkadaş yeşil ürünlere olan talep bunun sebepleri arasındadır. İlk kez Ford Motor bitkisel yağ kullanılarak yapılan poliüretanları desteklemiştir [1].

2.2. Poliüretan Uygulamaları

2.2.1. Otomotiv

Poliüretan ürünler otomobil koltuklarında, kaplamalarda, iç aksam parçalarında, kontrol paneli, gösterge paneli, tamponlar, enerji absorplama parçaları, ses yalıtımı, üst örtü, elektro statik boyamalar, cilalama ve yenilemelerde kullanılmaktadırlar.

Otomobil koltuklarında kullanılan esnek poliüretan süngerler, slabstock ya da kalıp da şekillenir ve kesilirler. Sürücünün ağırlığını azaltacak şekilde tasarlanmaktadır [2].

2.2.2. Kaplama

Poliüretan kaplama endüstrisi geniş bir aralıkdaki ürünleri içermektedir. İki bileşenli sistemler, su bazlı ve toz kaplamalar çok yüksek bir gelişim hızı göstermekte ve bilinirlikleri ve kabul edilebilirlikleri giderek artmaktadır.

Piyasada ana pay ağaç ürün kaplamalarıdır ve öncelikle iki bileşenli sistemler mobilyalara uygulanmaktadır. Mimari kaplamalar, başlıca iç ağaç

işlerinde kullanılmaktadır. Solvent bazlı sistemlere artan yasal baskıdan dolayı su bazlı sistemlerde gelişmeler olmuştur [2].

Poliüretan anti – korozyon kaplamalar, yeniden dekore etme aralığını uzatarak, uzun yaşam ömrü ve üstün yeteneklerinden dolayı, geleneksel kaplamaların yerine kullanılmaya başlanmıştır [2].

2.2.3. İnşaat

Ağaç bağlayıcı alanına poliüretanın girmesi ile son 10 yılda poliüretan inşaat piyasa kesimindeki gelişme çok ilerlemiştir. Kompozit ağaç ürünlerin kullanımı Kuzey Amerika inşaat endüstrisinde çok yaygınlaşmıştır ve MDI bazlı reçineler geleneksel olarak ağaç kompozit üretiminde kullanılan fenolik reçineler ile yer değiştirmiştir.

MDI bazlı reçinelerin kullanılması Avrupa piyasasına son zamanlarda girmeye başlamıştır. Yeni üreticiler malzemenin dolgusu için poliüretan teknolojisi kullanılarak üretilen paneller yapmaya başlamışlardır.

Poliüretan izoasyon panellerinin kullanılması, yüksek enerji verimliliğine olan ihtiyaçtan dolayı ve sera gazı salınımının azaltılması doğrultusunda gelişmeye devam edecektir. Poliüretan paneller birim kalınlıkta en iyi yalıtım değeri sunmakta ve boşluk sınırlı olduğunda kullanışlı olan birimlerdir [2].

2.2.4. Ayak giyim

Ayak giyim endüstrisindeki gelişmede popülasyonun gelişmesi ve sosyal baskıların güdümü kuvvetlidir. Birçok insan korunma amaçlı basit ayakkabılara ihtiyaç duyar ve toplumdaki pozisyonu ifade etmek için artan sayıda ayakkabı alabilir.

Yapay deri ve poliüretan yapıştırıcıların üretimi için kaplamalar ve tabanlar için mikrogözenekli poliüretan elastomerler talebi bu yüzden giderek artmaktadır [2].

2.2.5. Mobilya

Mobilya sanayinde dolgu materyalleri, daha çok poliüretan esnek süngerden sağlanmaya başlanmıştır. Öyleki, kauçuk lateks sünger, geleneksel üretimde kullanılan pamuk, at saçı, polyester elyaf, metal yaylar, odun, genişletilmiş polistiren, propilen ve PVC ile rekabet edebilir duruma gelmiştir. Poliüretan sağlam, dirençli deriyle tamamlayıcı ve esnek olmasıyla idealdir. Rahatlığı ve sağlamlığı desteklemesi, esnek olması, enerjiyi apsorblaması sebebiyle daha çok tercih edilmektedir [1].

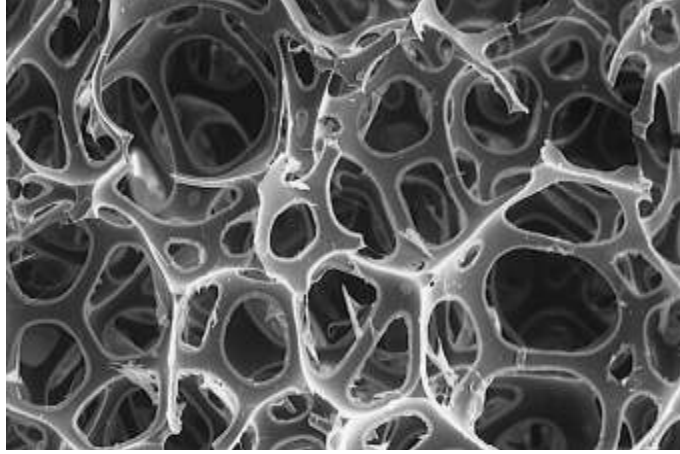
2.2.6. Isıl yalıtım

Rijit Poliüretan sünger, binaların buzdolapları ve diğer evsel cihazların ısı yalıtımında teknik yararları bakımından rakipsizdir. Mantar, cam elyafı, mineral yün, süngerleşmiş, genişletilmiş ve sıkıştırılmış polistiren ve fenol formaldehit ile rekabet edebilmektedir [1].

2.3. Esnek Poliüretan Sünger

Petrokimyasal kaynaklı hammaddelerden polimerleşme tepkimesiyle üretilen sünger, poliüretan yapısından dolayı poliüretan sünger olarak bilinmektedir. Otomobil, tekstil, mobilya ve yatak gibi birçok endüstrinin önemli bir girdisini oluşturan sünger, kullanım alanlarına göre, çeşitli yöntemlerle farklı özelliklerde üretilmektedir. Genel olarak sert ve esnek olmak üzere iki ayrı yapı ve özellikte sünger üretiminin gerçekleştirilmesi için kalıp sünger ve blok sünger olarak bilinen iki değişik yöntem kullanılmaktadır.

Üretim teknolojisinde, hammadde kullanımı ve süreç açısından bazı farklılıklar oluşturan kalıp ve blok sünger yöntemlerinin her ikisi de sert (rijit) ve esnek (flexible) sünger üretimi için kullanılabilmektedir [3].



Şekil 2.1. Açık hücreli Poliüretan Süngerin 50 defa büyütülmüş gözenek yapısı

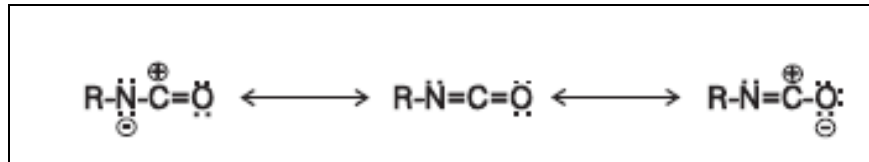
Poliüretan kimyası aktif hidrojen içeren bileşikler ile izosiyanatların reaksiyonuna dayanmaktadır. İzosiyanatlar bir ya da daha fazla yüksek reaktivitedeki izosiyanat grup($-N=C=O$) içeren bileşiklerdir.

Bu gruplar karbonda çok daha fazla elektro negatif atomlara saldırarak hidrojen atomları ile doğrudan reaksiyona girerler. Bu tanımlamaya uyan birçok bileşik Çizelge 2.1 de verilmiştir.

Çizelge 2.1. İzosiyanat ile Azalan Reaktivite Sırasıyla Aktif Hidrojen Bileşikleri

Aktif Hidrojen Bileşiği	Yapısı	Katalizlenmemiş Relatif Reaksiyon Hızı (25 °C)
Birincil Aliph Amin	R-NH ₂	100000
İkincil Aliph Amin	R ₂ -NH	20000-50000
Birincil Aromatik Amin	Ar-NH ₂	200-300
Birincil Hidroksil	R-CH ₂ -OH	100
Su	H ₂ O	100
KarboksilikAsit	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	40
İkincil Hidroksil	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{OH} \end{array}$	30
Üre	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}-\text{R} \end{array}$	15
Üçüncül Hidroksil	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	0,5
Üretan	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{NH}-\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$	0,3
Amid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	0,1

İzosiyanat grubun reaktivitesi şekil 2.2.'de gösterilen rezonans olasılığı ile açıklanabilir.



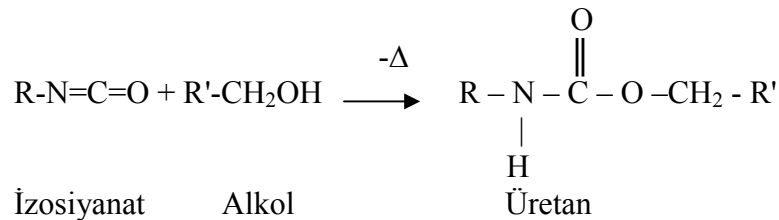
Şekil 2.2. İzosiyanat Grubun Rezonans Yapıları

Elektron yoğunluğu, en yüksek oksijen atomu ve en az karbon atomunda beklenmektedir. Bu oksijen atomunda en yüksek toplam negatif yük, karbon toplam pozitif yük ve nitrojen ara toplam negatif yük oluşturmaktadır. Normal reaksiyonlar genelde karbon – nitrojen çift bağlarını oluşturur. Aktif hidrojen içeren bileşiğin nükleofilik merkezi elektrofilik karbona etki eder. Aktif hidrojen atomu sonra nitrojen atomuna ilave olur. Elektron çeken gruplar, nükleofilik gruba doğru NCO grup reaktivitesini attıran izosiyanat molekülüne etki eder. Elektron veren grup reaktivitesini azaltır. Birçok reaksiyonda aromatik izosiyanatlar alifatik izosiyanatdan çok daha fazla reaktiftirler. Hem izosiyanat hemde aktif hidrojen bileşiğindeki sterik hidrans etkiler reaksiyonu etkilemektedir.

Esnek poliüretan sünger üretimi birçok bileşeni içeren ve en az iki reaksiyonunun yarıştığı karmaşık bir prosestir. Bu reaksiyonlar polimerleşme ve şişme reaksiyonudur.

2.3.1. Polimerleşme reaksiyonu

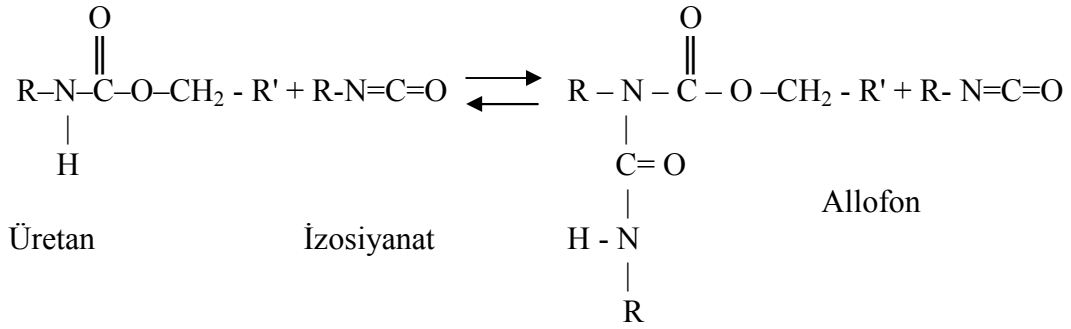
Poliüretan polimer oluşum reaksiyonu izosiyanat ve alkol arasındaki Şekil 2.3 de verilmiştir;



Şekil 2.3. Poliüretan Polimer Oluşum Reaksiyonu

Bu reaksiyon sonucu yaklaşık 24 kcal/mol ısı açığa çıkmaktadır [4]. Başlangıç materyallerinin seçimine bağlı olarak R ve R' grupları seçime bağlı olarak izosiyanat ve izosiyant reaktif grup içerebilir.

Üretan gruptaki nitrojen atomundaki hidrojen, uygun izosiyanat ile reaksiyona girerse, allofonlar oluşturabilir.



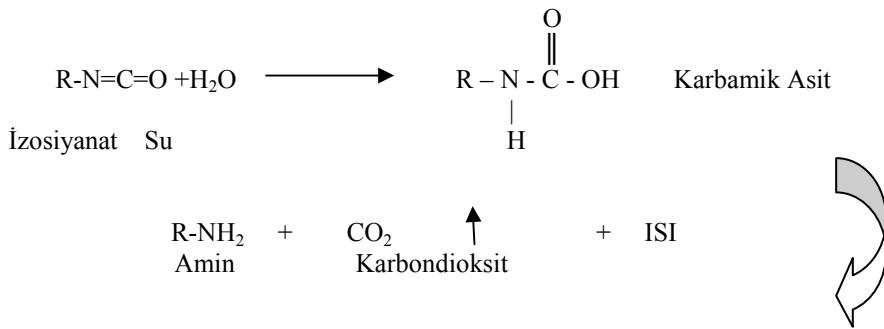
Şekil 2.4. Üretan-İzosiyanat Allofon Oluşum Reaksiyonu

Allofon oluşumda yüksek sıcaklık oluşur ve reaksiyon tersinirdir. Eğer gerçekte normal esnek sünger üretildiğinde, allofon bağları polimerin diğer kısımlarına çapraz bağlar ile bağlanacaktır.

Sünger formülasyonun'da genelde kullanılan katalizörler, bu reaksiyona izin vermezler ve önemli miktarda allofon oluşumu için 110 °C den daha fazla sıcaklıklar gerekmektedir.

2.3.2. Gaz üretme reaksiyonu (Şişme Reaksiyonu)

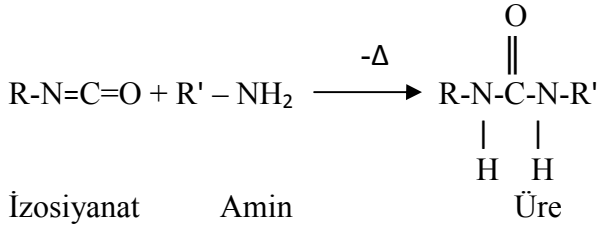
Sünger yapabilmek için, polüretan polimer, balıncuk ve gazların girişimi ile genişlemeli ya da şişmelidir. Yaygın gaz kaynağı, su ile izosiyanat reaksiyonu sonucu oluşan karbondioksittir.



Şekil 2.5. Gaz Üretme Reaksiyonu (Şişme Reaksiyonu)

Şekil 2.5.'deki reaksiyonun ara ürünü ısıl olarak stabil olmayan karbamik asittir ve doğrudan amin ve karbondioksite parçalanır. Reaksiyon ortamında önceden çekirdekleşmiş baloncuklara karbondioksitin difüzyonu ortamı genişleterek sünger oluşturur.

Daha sonra amin ile uygun izosiyanatların reaksiyonu ile iki veya daha fazla asıl bileşimdeki atomun yerini almış atom içeren üre oluşacaktır.



Şekil 2.6. Amin – İzosiyanat Reaksiyonu

Her su molüne yaklaşık toplam 47 kcal ısı açığa çıkmaktadır. İzosiyanat ve amin molekülleri polifonksiyoneldir. Çapraz bağlanmış polimer oluşacaktır. Polimerin çapraz bağlanmasında kabul edilen diğer metot oluşan üredeki hidrojenlerin serbest izosiyant grupları ile reaksiyonundan oluşan biüret bağlarıdır [5].

Bu reaksiyon tersinir olduğundan, son poliüretan süngerde gerçekten biüret ve allophanate lerin olup olmadığı tartışmalı bir konudur [6].

Şişme, sünger formülasyonuna düşük kaynama noktalı reaktif olmayan sıvının fiziksel ilavesi ile gerçekleştirilir. Tarihsel olarak en yaygın kullanılan şişirme ajanları kloro flor karbonlar, üretan derecesinde metilen klorit ve trikloro etandır. Ekzotermik reaksiyonlardan kaynaklanan ısı ile bu sıvıların buharlaşması, çekirdekleşmiş baloncuklara difüze olan gaz moleküllerini oluşturur ve süngerin genişlemesini sağlar.

2.4. Ana Sünger Bileşenleri

Esnek poliüretan sünger reçeteleri, istenilen sünger kalitesinin elde edilebileceği bileşenlerden oluşur [7].

Esnek poliüretan sünger üretiminde kullanılan en yaygın bileşenler ve genel kullanım aralıkları Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Esnek Poliüretan Sünger Ana Formülasyonu

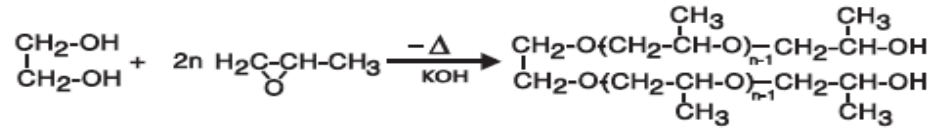
Bileşen	Ağırlıkdaki Oran
Polyol	100
İnorganik Katkı	0–150
Su	1,5–7,5
Silikon Yüzey Aktif Maddesi	0,5–2,5
Amin	0,1–1,0
Kalay	0–0,5
Bağ Açıcı	0–10
Çapraz Bağlayıcı	0–5,0
Additive	Değişken
Yardımcı Şişirme Ajanı	0–35
İzosiyanat	25–85

Polyol hidroksil kaynağı ya da izosiyanat reaktif grubu olarak bilinir. Polyol yapısı ve çeşidinin seçimi ile sünger özellikleri ve oluşum prosesinin özellikleri oldukça etkilidir. Tüm esnek süngerlerin %90 oranı polieter bazlı polyollerden elde edilir. Bu polyoller aşağıdaki kategorilerde gruplanabilirler;

- Polioksipropilen dioller,
- Polioksipropilen trioller,
- Polioksipropilen tetroller ve daha yüksek benzerleri,
- Etilen oksit başlıklı dioller, trioller ve daha yüksek benzerleri,
- Etilen oksit ve propilen oksitin ikisi kullanılarak yapılan rastgele ve blok polimer polyoller,
- Sıvı polyol fazında katı partikülün stabil dağılımını içeren aşılı ya da kopolimer polyoller,
- Başlangıç sünger stabilizasyonunu ve sünger yük taşıma kapasitesini arttırmak üzere kısa zincirli polifonksiyonel moleküllerin eklendiği çapraz bağlayıcılar.

2.4.1. Polyol

İki ya da daha çok aktif hidrojen atomu içeren başlatıcı ve organik oksitin reaksiyonu ile polieter polyoller elde edilir. Baz katalizörlüğünde, aktif hidrojen bileşiği zincir açılmasını ve aynı zamanda oksitlenmeyi başlatır. Bu istenilen molekül ağırlığı elde edilinceye kadar devam eder. Eğer başlatıcı iki aktif hidrojene sahip ise dioller oluşur.



Etilen Glikol

Propilen Oksit

Diol

Şekil 2.7. Diol Oluşum Reaksiyonu

Gliserin gibi 3 fonksiyonlu bir başlatıcı kullanıldığında, üç yönde zincir büyümesi ile trioller oluşur. Bu reaksiyonlar ekzotermiktir ve örneğin propilen oksitte 22 kkal/mol ısı açığa çıkar.

Esnek sünger üretiminde kullanılan başlatıcılar Çizelge 2.3’de gösterilmiştir [8].

Çizelge 2.3. Esnek Poliüretan Sünger Yaygın Başlatıcıları

İstenilen Fonksiyonalite	Örnek Başlatıcı	Başlatıcı Yapısı
2	Su	H ₂ O
2	Etilen Glikol	C ₂ H ₆ O ₂
2	1,2 Propilen Glikol	C ₃ H ₈ O ₂
3	Gliserin	C ₃ H ₈ O ₃
3	Trimetilolpropan	C ₆ H ₁₄ O ₃

Gerçek uygulamalarda, iki yan reaksiyon seçilen başlatıcı bileşikten polyolün üretimini engeller. İlk yan reaksiyon, oksit suya eklendiği zaman diol

oluşumunu kapsamaktadır. Başlatıcı bileşiğin içinde, katalizin içinde ve yeni gelişen oksit besininde az miktarda su genellikle bulunur. Yüzde iki mol diol gibi az bir oran içeren polyol içermek mümkündür. Bazı uygulamalar için, polyoller %25'e kadar diol içerebilirler. Alil alkol oluşturmak için reaktör koşullarında, propilenoksit izomerleştiği zaman polyol fonksiyonallitesi, azalır [9, 10].

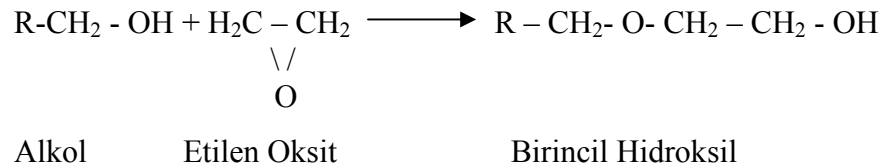
Bu polyol, monohidroksi molekül üretimi için başlatıcı kısım görevi görür. (2.1) eşitliği monol ve diol bilgisinden polyol net fonksiyonallitesini belirlemekte kullanılır.

$$\text{Fonksiyonallite} = \frac{(\% \text{ OH} / 1,7)}{(\text{UNSAT} + \frac{(\% \text{ OH} / 1,7) - \text{UNSAT}}{\text{NOMİNAL FONK} - \% \text{ DİOL MOLÜ}})} \quad (2.1)$$

Unsat: Son polyolün 1 gr örneğindeki, monol konsantrasyonudur. 0.XXX (örneğin 0.055 meg/gram) formunda ifade edilir [11].

Nominal (itibari) fonksiyonallite, başlatıcılardan tahmin edilir. Diol bileşimi ise, proses modelleme ve analizlerden gelmektedir.

Son polyolün özellikleri geniş oranda, oksit ya da oksit karışımlarına bağlıdır. En yaygın olarak etilen oksit ve propilen oksit kullanılır. Polimerizasyon propilen oksit kullanılarak yürütüldüğü zaman, ikincil terminal hidroksiller ile sonuçlanır. Eğer polimerizasyon etilen oksit yada propilen + etilen oksit ile yürütülürse birincil hidroksil gruplar oluşmaktadır.



Şekil 2.8. Birincil Hidroksil Grup Oluşum Reaksiyonu

Etilen oksit için reaksiyon ısısı 27 kcal/mol'dür. Belli koşullar altında, etilen oksit yan reaksiyonlara girerse, bulanık bir polyol oluşur [12, 13].

Birincil hidroksil gruplar izosiyanat ile reaksiyonlarında ikincillere göre 3 kez daha fazla reaktiftirler. Eğer oksit karışımı kullanılırsa, geliştirilmiş su ve izosiyanat uyumluluğu ile hetero polyol elde edilir. Bu slabstock sünger üretiminde çok kullanışlıdır. Etilen oksit propilen oksite göre çok daha yüksek polimerizasyon hızına sahip olmasına rağmen, birincil hidroksiller, ikincillerden daha reaktiftir, polimerizasyon temelde rastgele olur ve hetero polyol kompozisyonunda geniş değişim (varyasyon) mümkündür. Polyoller;

1. Propilen Oksit- Etilen Oksit Polieter Polyoller
2. Rijit Sünger Polieter Polyoller
3. Esnek Sünger Uygulamaları için Polieter Polyoller
4. Modifiye Polieter Polyoller (Graft Kopolimer Polyoller, Zincir-Gelişimli Kopolimer Polyoller, PHD Polyoller, Pıpa Polyoller)
5. Diğer Kopolimer Polyoller (Epoksi Dispersiyon Polyoller, Poliizosiyanurat Dispersiyon Polyoller, Melamin Dispersiyon Polyoller)
6. Polyester Polyoller

olarak gruplandırılabilir.

2.4.2. Polyol karakterizasyonu

2.4.2.1. Fonksiyonalite

Polyolün bir molekülündeki hidroksil grupların ortalama sayısıdır. 1 molekül polyoldeki izosiyanat reaktif kısımların ortalama sayısı olarak ifade edilir. Başlatıcının seçimine bağlıdır. Fonksiyonalitenin hesaplanırken, monol ve diol seviyeleri hesaba katılmalıdır.

$$\text{Fonksiyonalite} = \frac{(\% \text{ OH} / 1,7)}{(\text{UNSAT} + \frac{(\% \text{ OH} / 1,7) - \text{UNSAT}}{\text{NOMİNAL FONK} - \% \text{ DİOL MOLÜ}})} \quad (2.2)$$

2.4.2.2. Hidroksil sayısı

Hidroksil sayısı, reaksiyon için gerekli reaktif hidroksil grupların sayısı olarak ifade edilir. Islak analitik metot ile tayin edilir (ASTM D 4274-99) ve 1 gr polyoldeki mg KOH eşdeğeri olarak belirlenmektedir [14, 15].

$$\text{Hidroksil Sayısı} = \frac{56,1 * 1000}{\text{Eşdeğer Ağırlık}} \quad (2.3)$$

56,1 KOH'in atom ağırlığıdır. 1000 ise 1 gr=1000 mg,

$$\text{Hidroksil Sayısı} = 33 * \% \text{ OH} \quad (2.4)$$

Eşitlik (2.4)'deki gibi tanımlandığında ise, 33-sabitlerin azaltılması (indirgenmesi) ile bulunmaktadır.

2.4.2.3. Eşdeğer ağırlık

Reaktif kısımdaki bileşiklerin ağırlıklarıdır. Molekül ağırlığının fonksiyonalliteye bölünmesi ile elde edilir.

$$\text{Eşdeğer Ağırlık} = \frac{56,1 * 100}{\text{Hidroksil Sayısı}} \quad (2.5)$$

Propilen oksitlerin izomerizasyonundan kaynaklanan monoller ve su'dan türeyen diollerin varlığından dolayı eşdeğer ağırlık ve fonksiyonallite hesaplaması biraz kompleksdir. Hidroksil sayısından da bulunabilir.

2.4.2.4. Birincil hidroksil bileşimi

Birincil ve ikincil hidroksil grupların dağılımı izosiyanat ve polyol reaktivitesini doğrudan etkiler. Birincil hidroksil grup bileşimi artarsa reaktivite artmaktadır. NMR ile belirlenmektedir.. ASTM D 4273–88-detayları verilmiştir.

2.4.2.5. Doymamışlık değeri

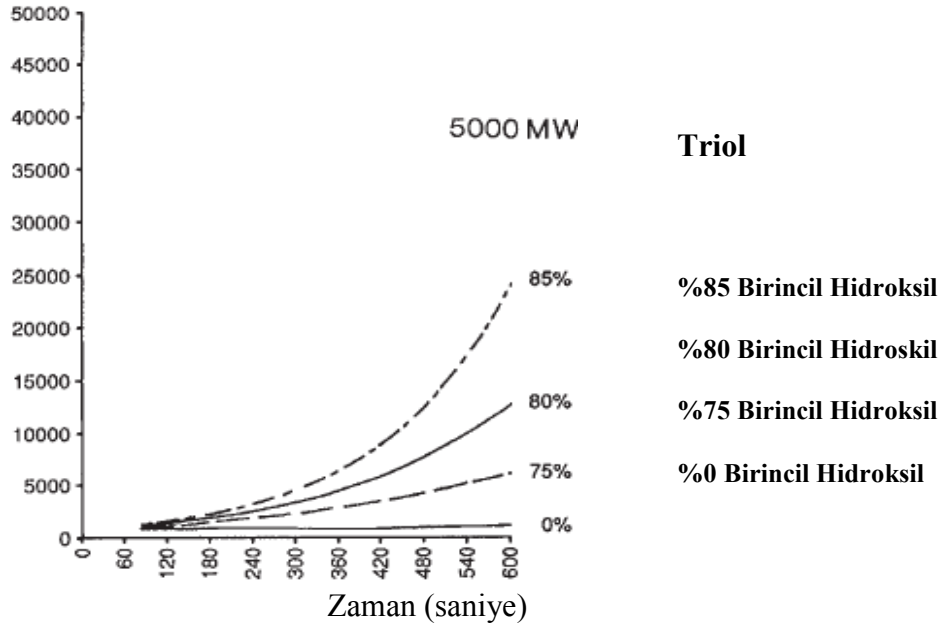
Polyoldeki doymamış sonlu grupların (alil ve propenil) konsantrasyonunun ölçümüdür. 1 gr polyoldeki doymamış türlerin mg-eşdeğeridir. Örneğin 50-100 ppm su içeren propilen oksit ile üretilmiş polyolün doymamışlık değeri 0,05 meq / g dır.

2.4.2.6. Reaktivite

Poliüretan polimer oluşturmak üzere reaksiyona giren polyolün hızının ölçümüdür. 1960 lardan beri izosiyanat ile model reaksiyonu test ölçüm viskozitesi ile yapılmaktadır [16,17]. Son yıllarda iyileştirilmiş Brookfield Viskozimetre testi, etilen oksit sonlu polyollerin reaktivitesinin belirlenmesi için kullanışlı olduğunu kanıtlanmıştır [18].

Şekil 2.9.'da, birincil hidroksil sayısının artması ile polyol reaktivitesinin nasıl değiştiği görülmektedir.

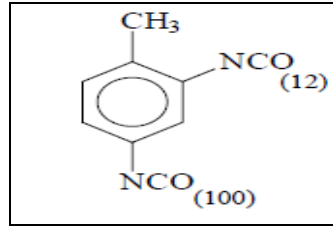
Viskozite(cP)



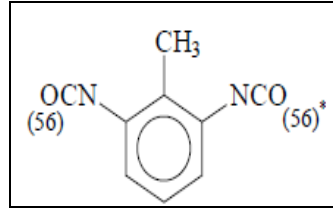
Şekil 2.9. Reaktiviteye Birincil Hidroksil Bileşimin Etkisi

2.4.3. İzosiyanatlar

Poliüretan endüstrisinde kullanılan izosiyanatların tümü en az iki izosiyanat grubu içerir. Poliüretanlarda en çok kullanım alanına sahip izosiyanatlar tolüen diizosiyanat (TDI), difenilmetan – 4 – 4' – diizosiyanat (MDI) ve MDI'nin polimer formudur. TDI genellikle elastik köpük ve polimerik MDI ise sert köpük imalatında kullanılır. En fazla ticari öneme sahip olan temel izosiyanatlar iki izomer halinde bulunurlar. Bunlar 2,4 – tolüendiizosiyanat (TDI) ve 2,6 – Tolüen diizosiyanattır. Tolüen diizosiyanatın 2,4 – tolüendiizosiyanat (TDI) ve 2,6 – tolüen diizosiyanat izomerlerinin karışımı esnek poliüretan sünger üretiminde kullanılabilir.

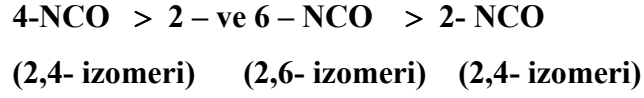


Şekil 2.10. 2,4 TDI İzomeri



Şekil 2.11. 2,6 TDI İzomeri

İzosiyanat grupların tepkimeye girme yetenekleri sünger ürününün niteliği açısından büyük önem taşır. Bu grupların reaktivlikleri Şekil 2.12'deki şekilde sıralanabilir [19, 20, 21].



Şekil 2.12. İzosiyant Grup Reaktivite Sıralaması

2,4 izomerindeki orto pozisyonu reaktivitesi, metal grubun sahip olduğu sterik yüke bağlı olan para pozisyonunun reaktivitesinin yaklaşık %12'sidir. Fakat reaksiyon sıcaklığı 100 °C'ye yaklaştığında, sterik yük etkileri üstün gelir ve iki pozisyon yaklaşık aynı hıza ulaşır.

2.4.4. Su

Su, aktif hidrojen kaynağıdır. Sünger üretiminde sadece mineralleri giderilmiş su kullanılmalıdır. İzosiyanat, karbon dioksit gazı ve poliüre molekülleri vermek üzere su ile reaksiyona girerler. Oluşan gaz çekirdekleşmeye başlayan baloncuklar içine difüze olur ve sünger genişlemesine yardım ederler. Poliüre molekülleri içine girer ve son polimer özelliklerine katkıda bulunur [22].

2.4.5. Yüzey aktif maddeler (Silikonlar)

Poliüretan esnek süngerlerin tamamı noniyonik silikon bazlı yüzey aktif maddeler ile yapılabilir. Silikonlar süngerin farklı fonksiyonlarında görev yapabilirler. Bunlar;

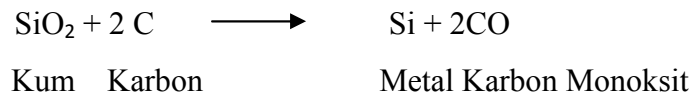
- Düşük yüzey gerilimi,
- Birbirine ulaşmayan formülasyon bileşenlerini emülsiyon haline getirmek,
- Karıştırma süresince kabarcıkların çekirdekleşmesini destekleyip, ilerletir,
- İncelen hücre duvarlarındaki gerilim konsantrasyonunu azaltarak yükselen stabil kalmasını sağlamak,
- Oluşan ya da ilave edilen herhangi bir katının sünger oluşmama etkisini ortadan kaldırır [23].

Bu fonksiyolar arasında, hücre duvarlarının stabilizasyonu en önemlisidir. Bunun yapılması ile, polimerizasyonun kendi kendini destekleyecek şekilde oluşması esnasında, bu hücreler yeterli kuvveti elde edinceye kadar, hızla gelişen hücrelerin birleşmesini önler. Bu etki olmazsa, hücre bütünleşmesi devam etmesi, tüm süngerin çökmesine izin verecektir. Silikonlar, kusursuz zamanlama ve hücre açıklığı derecesinde kontrol etmeye yararlar [24].

Silikon eksikliğinde, sünger sistemi, yoğun bir şekilde kaynayacaktır. Çok küçük miktarda silikon ilavesi ile çok mükemmel olmayan sünger üretilir. Silikon seviyesinin artırılması ile, sünger sistemi daha stabil ve hücre boyutu kontrol edilebilir seviyeye ulaşacaktır. Optimum konsantrasyonlarda ise stabil ve açık hücreli sünger elde edilebilir. Daha yüksek silikon seviyelerinde, hücre pencerelerinde aşırı stabilleşme oluşacak ve fiziksel özellikleri zarar görmüş çok sıkı sünger elde edilecektir. Bugün, esnek süngerlerin çoğu polisiloksan-polioksialkilen kopolimer olarak tanımlanan silikonlardan yapılır.

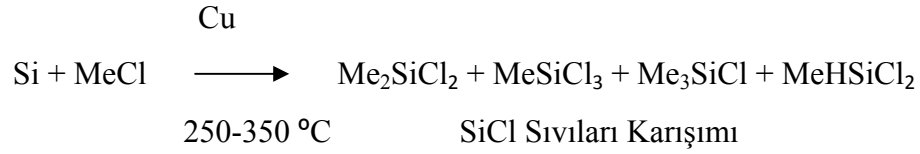
Silikonun polioksialkilen polimer (ya da polyol) oranı tüm emülsiyon etkisinde polyol ve iştirakçi kısmındaki silikon çözünürleştirme hedeflenir. Molekülün silikon sonu yığın yüzey gerilimini düşürür.

Tipik silikon sentezi kumun silikon metaline indirgenmesi ile başlar. Bu yüksek sıcaklıklarda elektirikli bir fırında gerçekleşir [25,26].



Şekil 2.13. Silikon Sentez Reaksiyonu 1. Basamak

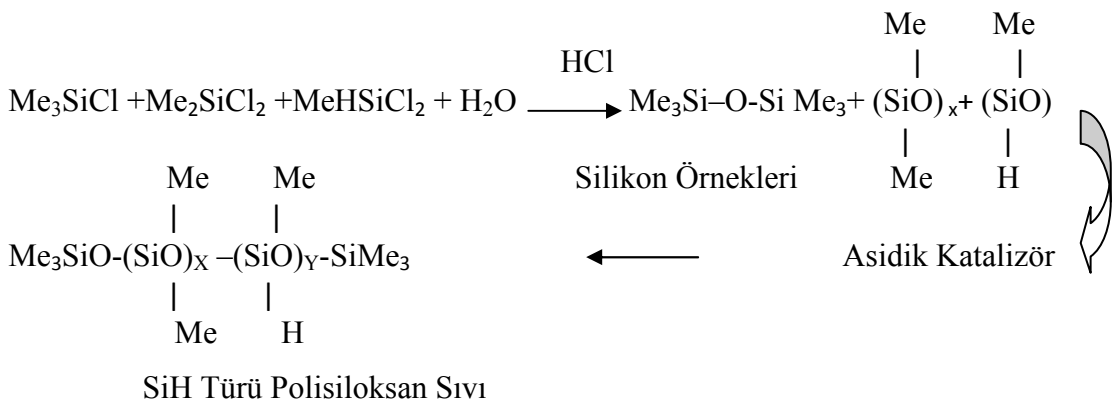
Soğutmadan sonra, silikon metali çok ince pudra haline dönüştürülür. Sonrasında metal klorür ile bakır katalizörü varlığında metal klorosilan karışımı (genellikle SiCl sıvıları olarak adlandırılır) oluşturmak üzere reaksiyona sokulur.



Me: Metil Grup

Şekil 2.14. Silikon Sentez Reaksiyonu 2. Basamak

Bu metal klorosilanlardan seçilen karışım hidrolize edilir ve aşağıdaki reaksiyonda gösterilen örnek silikon ürünleri elde edilir.



Şekil 2.15. Silikon Sentez Reaksiyonu 3. Basamak

Uygun proses ve asidik katalizör girişi ile SiH türü polisiloksan sıvı ürünü elde edilir [27].

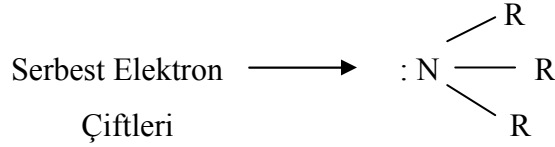
Slabstok süngerin her çeşidinde, silikonun silikon ve gliserol bağları arasında optimum bir denge olması gerekir [28]. Geleneksel silikon yüzey aktif maddeleri ile polioksi etilen / polioksi propilen blok kopolimerleri karışımları sünger gözenekliliğini geliştirmek amacıyla kullanılırlar [29].

2.4.6. Amin

Esnek poliüretan sünger üretiminde kullanılan en önemli katalizör amin katalizörüdür. Amin katalizörünün ilk fonksiyonu, kabartma tepkimesinin hızını kontrol ederek, jelleşme tepkimesiyle dengelenmesini sağlamaktır. Üretim için, amin katalizörünün miktarı kadar tipinin belirlenmesi de önemlidir. Özellikle

esnek sünger üretiminde, amin katalizörlerinin A-1 standartlarıyla değerlendirilmesinden dolayı, özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir. Amin katalizörlerinin tercih şekli, uygun süreç koşulları, yükselme zamanı, tepkime zamanları (kremleşme, yükselme, jelleşme zamanları gibi) ve hatta sünger yüzey yapısıyla ilişkilidir. Endüstriyel alanda kullanılan amin katalizörleri, birbirlerinden farklı amin yapılarına ve farklı aktifliklere sahiptir. Bu yüzden kullanılan amin katalizörünün yapısı, gerekli amin miktarını etkileyecektir.

Üçüncü derece aminler esnek sünger üretiminde yaygın olarak kullanılırlar. Aminlerin katalitik reaktiviteleri azot atomundaki serbest elektron çiftlerinin varlığına bağlıdır.



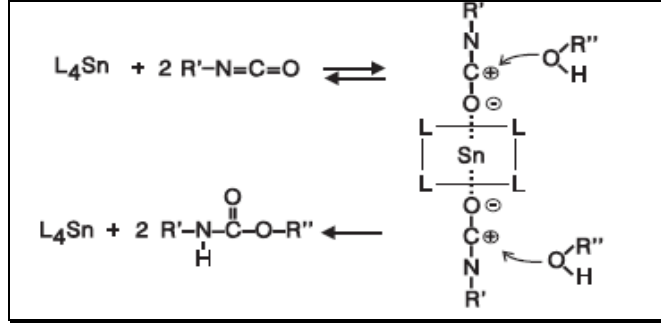
Azot atomu civarındaki sterik yükler ve yerine atom gruplarının elektronik etkileri çeşitli aminlerin katalitik aktivitelerini etkileyen ana faktörlerdir.

Amin katalizörünün çeşidi ve konsantrasyonu kremleşme zamanı, jelleşme zamanı ve dış yüzey derisinin kürleşme zamanı gibi proses gerekliliklerine göre değişebilir. Amin seçimi ayrıca, birincil ve ikincil sünger reaksiyonlarındaki etkisi yüzünden yük taşıma ve hava geçirgenliği özelliklerindeki etkilemektedir.

İyi katalitik aktivite için genel gereklilikler;

1. Katalizör, izosiyanat grubun karbonuna hücum edecek güçlü nükleofil kabiliyetinde olmalıdır,
2. Katalizör, kolayca aktif hidrojen – amin kompleksi oluşturma kabiliyetine sahip olmalıdır,
3. Katalizör, su ile stabil hidrojen bağları oluşturabilmeli ve suda çözünebilir olmasıdır.

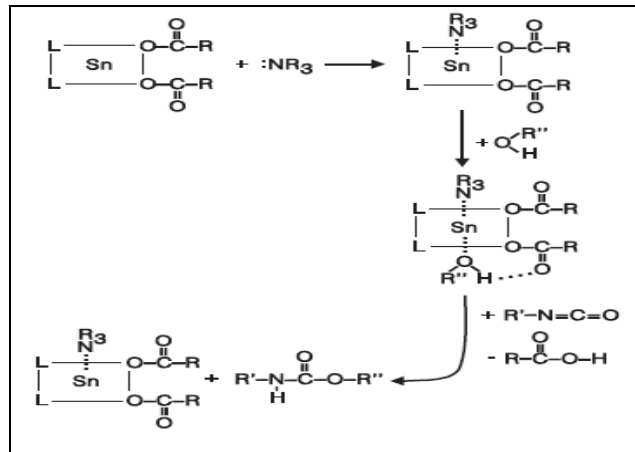
2.4.7. Organometalik katalizörler (Kalay)



Şekil 2.18. İzosiyanat Moleküllerinin Kalay İle Aktivasyon Reaksiyonu

Polyol bu bileşikdeki izosiyanat karbon atomuna etki ettiğinde, polimer gelişmeye başlar ve katalizör yeniden üretilir. Son mekanizma ise, amin ve kalay katalizörün birlikte çalışması ile oluşur. Amin ve metal bileşik bir kompleks oluşturur. Bu kompleks polyol bileşiğini Kabul edince ilave aktif kompleks oluşur ve kalay alkoksit oluşmaya başlar. Ayrılan karboksilit asit tuzu, proton alır ve izosiyanat bağlanması için uygun kısım yaratır.

Daha sonraki reaksiyonda bu kompleks polyol ile polimer oluşturur ve katalitik türleri tekrar oluştururlar [30, 31].



Şekil 2.19. Amin ve Kalay Mekanizması

2.4.8.Çapraz bağlanma ajanları

Esnek poliüretan süngerlerde çapraz bağlama ajanları, düşük moleküler ağırlıklı (hidroksil veya amin grup) ve fonksiyonalitesi 3 yada 3'den büyük olanlarda tercih edilir. En sık kullanılan dietanol amin olup, viskozite gelişimini hızlandırmaktadır. Sünger sertliğini azaltırlar.

2.4.9. Katkı maddeleri

Renklendiriciler, UV stabilizatörler, alev geciktiriciler, bakteri önleyiciler, plastikleştiriciler, hücre açıcılar, antistatik ajanlar vb katkı maddeleri poliüretan sünger uygulamalarında kullanılmaktadır.

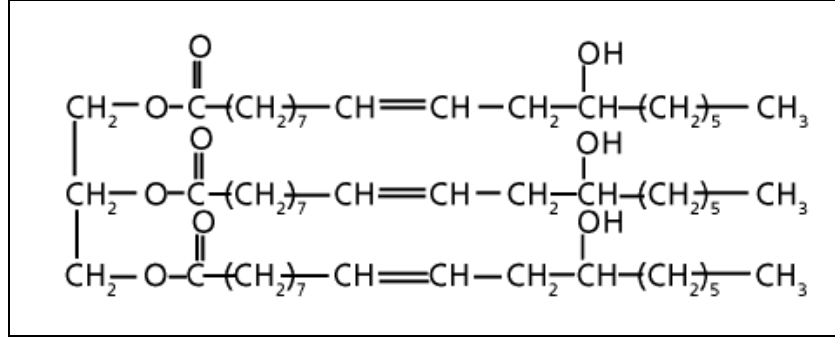
3. BİTKİSEL YAĞ BAZLI POLYOLLER (OLEOKİMYASAL POLYOLLER)

Bitkisel yağlar ve hayvansal yağlar polyoller için çok önemli kaynaklardır. Bitkisel yağlar, örneğin soyayağı, hint yağı, ayçiçeği yağı, palmiye yağı, kolza tohumu yağı, keten yağı ve buna benzer, 110 milyon ton/yıl (2000) civarında dünya çapında üretim miktarının %'76'sı insan besin uygulamalarında kullanılmaktadır [45-48]. %19,5'u teknik uygulamalarda (%7,5 sabuna dönüştürülür ve %10,5 yağ kimyasallarında kullanılır) ve %1,5 diğer uygulamalarda kullanılmaktadır. Soya yağı dünya çapında en çok üretilen bitkisel yağdır olup toplam yağ ve hayvansal yağların %25'ini oluşturmaktadır. Soya yağının %18 ile palmiye yağı izlemektedir [45-49].

PU (Poliüretanlar) endüstrisinde kullanılan bitkisel yağ bazlı polyollerde, en çok yüksek doymamışlık oranı olan yağlar tercih edilmektedir. Doymamışlık göstergesi çift bağlar, çeşitli kimyasal reaksiyonlar kullanılarak, hidroksil gruplara dönüştürülebilir. Yüksek doymamışlığa sahip bitkisel yağlar kategorisinde, soya yağı, ayçiçeği yağı, yalancı safran yağı, mısır yağı, keten yağı, zeytin yağı, tung yağı, hint yağı, pamuk yağı ve hayvansal yağlardan en iyi bilinen balık yağı bulunmaktadır [51-56].

Hint yağı, PU endüstrisinin özellikle ilk dönemlerinde, sentetik polyollerin bulunmasından önce, çok önemli rol oynamıştır. Tüm dünyada 1200000-1800000 t/yıl civarında üretilmektedir ve Hindistan üretimde dünya lideridir [61] (Hindistan %64, Çin % 23 ve Brezilya % 7).

Hint yağı 2,7 OH grup / mol fonksiyonalitesine sahiptir ve hidroksil sayısı 160 mg KOH / gr civarındadır. Daha çok kaplama, alçı sentetikleri, termoplastik sentetikler, sert süngerler, yarı-sert süngerler, dolgu macunları, yapıştırıcılar, esnek süngerler gibi PU uygulamalarında kullanılmaktadır [57, 59, 60, 62-64].



Şekil 3.1. Hint Yağının Yapısı

Sert PU Süngerlerde direk kullanımı ile ilgili olarak, hint yağı bazı dezavantajlara sahiptir. Bunlar, düşük fonksiyonallitesi, düşük hidroksil sayısı ve ikincil hidroksil grupların düşük reaktivite sağlamasıdır. Hint yağı tek olarak, yarı-sert ve yarı-esnek PU süngerlerde kullanılabilir. Hint yağını gliserin gibi polyoller ile karıştırarak yüksek hidroksil sayına sahip polyol elde edilebilir ve sert PU süngerler iyi mekanik ve fiziksel özellikli elde edilebilir [63].

Hint yağının esnek ve sert süngerde dezavantajları sebebiyle kullanılamaması, araştırmacıları diğer bitkisel yağlara yönlendirmiştir. Bu bitkisel yağların polyole dönüşümde;

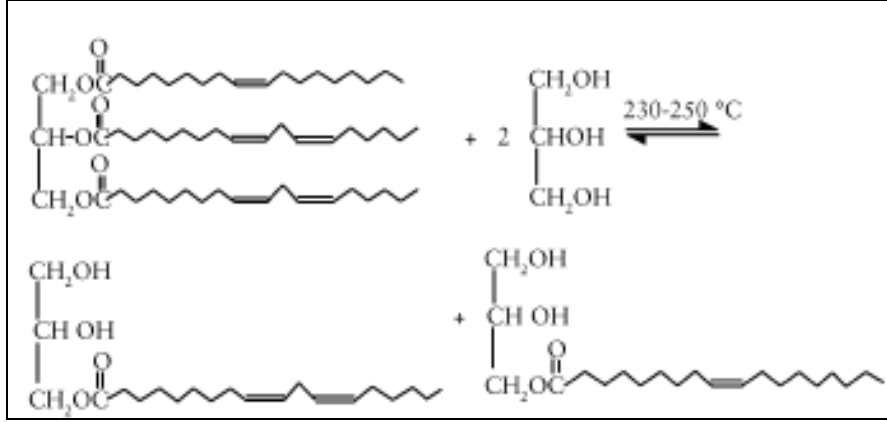
- 1) Gliserin ile doymamış trigliseritlerin trans esterleştirilmesi,
- 2) Doymamış trigliseritlerdeki çift bağların çeşitli reaksiyonları,

sentezleri kullanılmaktadır.

3.1. Ester Gruplar İçeren Reaksiyonlar Kullanılarak Yapılan Bitkisel Yağ Bazlı Polyol Sentezi

Bitkisel yağların polyole dönüşümünde başlıca yöntem, transesterleştirme ve transamitleme reaksiyonları gibi ester grupları kapsayan reaksiyonlar kullanmaktır.

Doymamış trigliseritin gliserol ile transesterleştirilmesi ile doymamış yağ asitlerinin trigliseritleri, digliseritleri ve monogliseritlerinin karışımı elde edilmektedir [68].



Şekil 3.2. Doymamış Trigliserit Transesterleştirme Reaksiyonu

Şekil 3.2.'deki reaksiyon sonucu oluşan doymamış dioller, 80–90 °C'de genellikle toluen, ksilen yada nafta gibi çözücülerde diizosiyanatlar ile reaksiyona girerler. Elde edilen doymamış PU, çapraz bağlanmış ağdaki, birçok çift bağın dönüşümü ile temel mekanizmalarla çaprazlanırlar. Bu reaksiyon genellikle ürethan alkid kaplama üretimlerinde kullanılmaktadır.

3.2. Doymamış Trigliseritlerin İçerdiği Çift Bağların Reaksiyonları İle Bitkisel Yağ Polyollerinin Sentezi

Doymamış trigliseritlerin polyole dönüşümü, çift bağların çeşitli reaksiyonlar kullanılarak hidroksil grupların yaratılması ile oluşur. En önemli yol, epoksi bileşiklerinin oluşturulmasından sonra bu bileşiğin hidroksil gruba dönüştürülmesidir [47-51,54-56,71,72].

Swern ve Greeanspan, perasitleri kullanarak bitkisel yağı epoksilleyen ilk araştırmacılar.

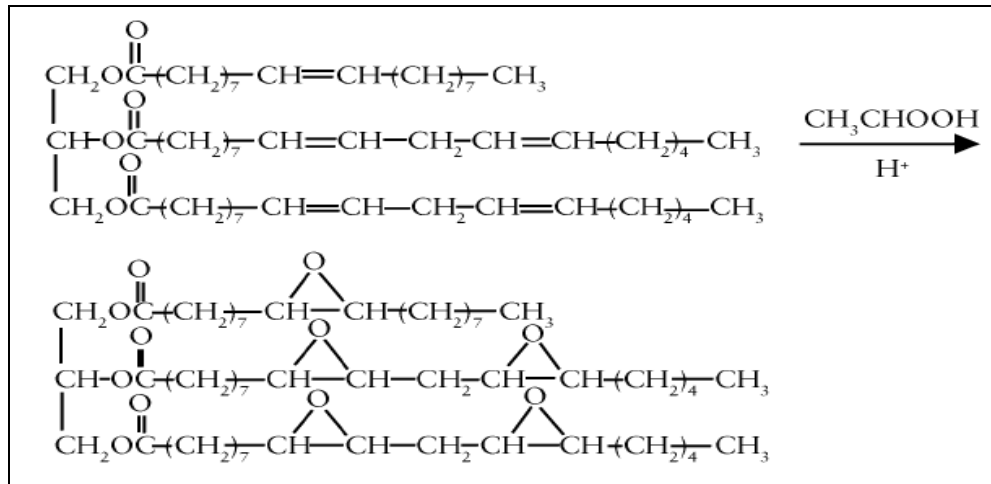
Bugün epoksillenmiş yağ üretmedeki en yaygın ticari prosesler hala aynı ilkelere dayanmaktadır. Doymamış karbon karbon bağlarının açılıp, tek bir oksijen atomunun her iki karbon atomuna bağlanması epoksilleme reaksiyonu olarak adlandırılır. Epoksilleme reaksiyonu ile oluşan ürün epoksi ya da oxirane olarak tanımlanmaktadır. Perasit ile olefinlerin reaksiyonunun Rus kimyacı Prileschajew tarafından keşfedildiği bilinmektedir. İlk olarak 1961'de Berthelot, Wurtz ve Reboul tarafından epoksillerin hazırlanması ve karakterizasyonu

gerçekleştirilmiştir. Yakın geçmişte de kullanışlı ve ara mamul olmalarından dolayı büyük önem kazanmışlardır. Gergin üç üyeli bağlarından dolayı oksitlerin en reaktifleri arasındadırlar ve sıradan eterlerden çok daha reaktiftirler. Açık zincir eter bağları birçok reaktife karşı inert iken, epoksiller hemen hemen tüm nükleofil bileşikler ile reaksiyona girebilirler. Halka açılması ilave bileşiklerin oluşumu ile gerçekleşir ve bu bileşikler halojen asitler, sülfonik asit, bisülfid, karboksilik asitler ve anhidritler, su, alkol, amimler, aldehitler gibi bileşiklerdir.

Epoksi gruplar reaktivitelerinden dolayı, ticari bir öneme sahiptirler. Epoksiler doğal ürünlerde seyrek bulunmalarına rağmen doymamış kuru yağlar ve yağ asitlerinin oto-oksidasyonu ile üretilebilirler. Organik sentezlerde epoksiller, birçok kimyasal, aktif ajanlar, jel çözücüler, plastikleştiriciler, boyalar, kozmetikler, sentetik reçineler, çimento ve yapıştırıcıların üretiminde kimyasal reaktif olarak kullanılabilirler.

Epoksillenmiş soya yağı ya da epoksillenmiş ayçiçeği yağı, asit katalizör varlığında, peroksiasetik asit ya da peroksi formik asit ile bitkisel yağın epoksillenmesi (asetik asit yada formik asit ile hidrojen peroksit reaksiyonu ile eş zamanlı oluşan) sonucu elde edilen ticari ürünlerdir [42].

Örneğin Soya yağının epoksillenmesi ile 4- 4,2 epoksi grup / mol elde edilebilir. Şekil 3.3.'de reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 3.3. Soya Yağı Epoksilleme Reaksiyonu

Perasetik asit kolayca hazırlanması ve ucuz olması sebebiyle epoksillenme uygulamalarında tercih edilmiştir. Swern, Findley ve Scanlonun çalışmalarında etilenik bileşikler verimli dönüşümlerde epoksillemişler ve uygun reaksiyon koşullarını belirlemişlerdir. Hansen ve Sodgwick, US 3,051,729 no'lu patentede aynı alanda çalışmışlardır [99]. Epoksilleme reaksiyonlarında, perasetik asit hidrojen peroksit ve asetik asit ile (çok küçük miktarda asit katalizörlüğünde) daha önceden ya da reaksiyon sırasında oluşturulabilir. Eğer reaksiyon sırasında karıştırma olmazsa iki ayrı faz oluşabilir. Sülfürik asit gibi çok küçük miktarlarda katalizör katılarak hidrojen peroksitin %50'den fazla konsantrasyonlarında meydana gelebilecek tehlikeler ortadan kaldırılmış olur.

Yaygın bir teknikte olefinik bileşiğe sulu hidrojen peroksitin direk katılmasıdır. Asetik ve sülfürik asit ise belli bir zaman periyodunda katılabilir. Daha çok tercih edilen ticari bir yöntem olmasına karşılık, sıra dışı güvenlik durumları ile karşılaşılabilir.

Bir başka uygulamada asitler (asetik yada sülfürik asit) doymamış bileşiğe ilk olarak eklenir. Ardından hidrojen peroksit belirli bir sürede yavaş yavaş ilave edilir. Epoksilleme reaksiyonun ilk basamaklarında bile yan reaksiyonların meydana gelmesi ve reaksiyon karışımının renginin bozunması gibi durumlar ortaya çıkmaktadır.

Diğer bir uygulamada ise, perasetik asit önceden hazırlanır. Sonra olefinik bileşik ile epoksilleme reaksiyonu oluşturmak üzere reaksiyona girer. Bu prosedür perasetik asitin depolanması ve oda sıcaklığında tutulması (ayrıca patlama tehlikesi) gibi zorunluluklar getirmektedir. Eğer hidrojen peroksit ve asit katalizör (örneğin sülfürik asit)'den bir karışım oluşturulur (I), epoksillenecek bileşik ve asetik asit bileşenlerinden bir karışım (II) oluşturur (çözücülü yada değil) ve I numaralı karışım II numaralı karışıma belirli bir sürede ilave edilirse beklenilmeyen derecede yararlar sağlanmaktadır. Hidrojen peroksitin ilavesi istenildiği zaman durdurulabilir. Sülfürik asitin yavaş ilavesi rengin değişmesini önlerken, ayrıca yüksek konsantrasyonda hidrojen peroksitin kullanılmasına da izin vermektedir. Ayrıca sülfürik asit hidrojen peroksiti stabile etmektedir. Bu metot ile üretilen epoksillenmiş ürün yüksek epoksi oksijen (oxirane) bileşimine, düşük iyot sayısına ve güzel bir renge sahip olmaktadır. Minimum yan reaksiyon

meydana gelmektedir. Reaksiyon süresi kısalmakta ve ürün kalitesi artmaktadır. Reaksiyon süresi kullanılan hidrojen peroksitin konsantrasyonundan çok fazla etkilenmektedir. Örneğin U.S 3,051,729 numaralı patentte %70 olduğunda reaksiyon süresi 12 saat iken, %50 olduğunda 21 saat olduğu saptanmıştır [99].

Hidrojen peroksit miktarı, epoksillenecek bileşikteki etilenik doymamışlık molüne 0,7-1,3 mol olacak şekilde hesaplanabilir. Asit katalizörün ise (sülfürik asit) asetik asit miktarının (0,15-0,8 mol Asetik asit/ Doymamışlık molü) %2-10'u arasında tercih edildiği görülmüştür Yüksek epoksi oksijen (oxirane) bileşimi ve epoksi ürünün yüksek ısı stabilitesi reaksiyon sırasında çözücü kullanılması ile sağlanabilir. Örneğin %70'lik hidrojen peroksitle soya yağının epoksillenmesi ile % 6,68 epoksi oksijen (oxirane) bileşimi çözücü kullanılmadan elde edilirken, çözücünün (parafinik hidrokarbonlar, örneğin heptan) kullanılması ile bu oran %6,95 olarak gerçekleşmiştir. Bitkisel yağ bazlı polyol üzerine Zoran S. Petrovicin oldukça fazla araştırması bulunmaktadır. Zoran S. Petovic ve ark (US 2006/ 0041157 A1) yaklaşık 131 iyot değerine sahip soya yağının asetik ve sülfürik asit yardımıyla konsantrasyonu düşük (%35) hidrojen peroksit ile epoksillenmesini 70°C'de gerçekleştirmişler, fakat reaksiyon süresini maksimum 150 dakika olarak aldıklarında iyot değerini ancak 88'ye kadar düşürebilmişlerdir [100].

Epoksilleme reaksiyonunda kullanılacak olan çözücünün inert olmasına dikkat edilmelidir. Alifatik hidrokarbonlar (heptan ve oktan vb) aromatik ve sikloalifatik hidrokarbonlar (toluen, ksilen ve sikloksilen) kullanılabilir. Epoksillenecek bileşin miktarının % 5-30'u kadar çözücü kullanılabilir. W.H.FRENCH (1967) soya yağının çözücü olarak heptan ve heptansız epoksilleme reaksiyonunu, genellikle yüksek konsantrasyondaki hidrojen peroksit ile gerçekleştirmiş ve en yüksek verimi heptan kullandığı ve 1,1 fazla hidrojen peroksit ile sağlamıştır.

Asetik asit/Epoksillenecek bileşik karışımına sulu hidrojen peroksitin ilave hızı miktarına, reaksiyon kabının büyüklüğüne, karıştırma derecesine soğutma kapasitesine bağlı olarak değişmektedir. Bu ilave sürekli ve ilave hızı değiştirilebilir olmalıdır. Daha çok 1,5–2,5 saat arasında değişen limitlerde ilave edilmelidir. Epoksilleme reaksiyonu ekzotermik olmasından dolayı reaksiyon

sıcaklığı kontrol altında tutulmalıdır (50 – 70 °C). Karıştırma bu nedenle hem peroksit ilavesinde hem de ilave tamamlandıktan sonra homojen bir sıcaklık için devam ettirilmelidir. İyot değerinin istenilen değere inmesiyle epoksilleme reaksiyonu durdurulabilir [92].

Eğer reaksiyon süresi yeteri kadar uzun ise, çift bağların epoksiye dönüşümün verimi yüksek olabilir. Fakat, uzun reaksiyon süresinde yan reaksiyonların oluşması gerçekleşebilir. Yan reaksiyonlar, asetik asit yada su ile açık epoksi oksijenler (oxiraneler) arasında olabilir ve epoksi oksijenler ile oluşan hidroksil grupların daha ileri reaksiyonlarından polieter oluşumu da gerçekleşebilir. Bu, ürün viskozitesinde yükselmelere yada epoksi bileşiminin kaybolmasına sebep olabilir. Bu nedenle birçok epoksilleme reaksiyonu %75-90 epoksilleme verimine ulaşınca zamanından önce bitirilebilir [69]. Bu epoksi bileşimi ticari ürünler için yeterli iken- daha çok polivinil klorit için plastikçiler kullanır. Polyollerin hazırlanmasında maksimum epoksillenme tercih edilir.

Son yıllarda bazı katalizörler kullanılarak, basınç uygulayarak, faz transfer ajanları (PTR) yada diğer oksitleme ajanları kullanılarak epoksilleme reaksiyonu yavaşlatılmaya çalışılmıştır.

Bunların içinde iyon değiştirici reçineler, sülfürik asit, molibden yada tungsten oksit ve metiltrioksohennium/pridin içeren katalizör kullanılır. Tetraakis fosfatın dörtlü amonyum tuzları bitkisel yağların epoksillenmesindeki verimi raporlanmıştır. Bu reaktiflerin orta kuvvetteki hidrojen peroksit (%30) ile kullanılması ile sulu/organik ikili faz sistemi daha verimli, değişken ve olefin epoksillenmesi için sentetik katalitik metot geliştirir. Bu metot ile suda çözünmez, aktif olmayan çeşitlilikde alkenlerler (içteki ya da uçtaki, düz ya da halkalı, tek yada değişik fonksiyonallitede taşıyıcılı) kısa bir reaksiyon süresinden sonra hafif koşullar altında yüksek verimle epoksillenebilirler.

Proses genellikle çözücü gerektirmez ve orta kuvvetteki peroksit kullanımı ile çeşitli peroksitlerin patlama tehlikeleri ile ilgili güvenlik kaygılarını azaltacaktır. Crivello, son olarak PTR ya da sülfonik asit tuzu iyon değiştirici ile yüksek verimde bitkisel yağların epoksillenebildiğini kanıtlamıştır.

Metil trioksohennium / pridin, pridin toksinliğine rağmen soya yağının epoksillenmesi için çok verimli bir katalizördür. Yağ asitlerinin dihidroksillenmesi

birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Osmiyum, selenyum, titanyum ve diğer katalizörler denenmiştir. Farklı yağ asitleri türevleri için verimli olmalarına rağmen, prosedürlerin bazıları kuvvetli bazik koşullar oluşturur ve bu trigliseritleri hidrolize edebilir, bu nedenle de bitkisel yağlarda genellikle kullanılmazlar. Örneğin, H_2O_2/OsO_4 soya yağından düşük hidroksil sayılı gres yağı oluşturmaktadır. SeO_2 katkısız linoleik asite uygulandığında, karmaşık ürünler oluşturabilir, bundan dolayı dihidroksilleme prosedürleri dikkatlice yürütülmelidir [70]. 2007 yılında Srikanta Dinda, Anand V.Patwardhan ve ark, sıvı inorganik asit katalizörlüğünde sulu hidrojen peroksit ile pamukyağının epoksillenmesi üzerine çalışmışlardır. Karıştırma hızı, sıcaklık, Hidrojen peroksit molü/ etilenik doymamışlık oranının, asetik asit ve formik asit farkının, asitik asit molü/etilenik doymamışlık molü oranını ve sülfürik asit miktarının epoksilleme verimi üzerine etkilerini incelemişlerdir [101].

Sıcaklığın etkisinde, 30–45–60–75 °C sıcaklıklarda yaptığı çalışmışlarda, 60 °C'ye kadar sıcaklığın artması ile dönüşümün hızlı bir şekilde arttığını fakat sonrasında kademeli olarak azaldığını gözlemlemişlerdir. 75 °C'deki maksimum dönüşümün 60 °C'nin altında olduğu belirlemişlerdir. Sıcaklığın artmasının epoksilleme reaksiyonunu arttırmasına rağmen, istenmeyen hidrolizin (epoksi bileşiklerindeki yarılmalar) de artmasına sebep olmaktadır.

Hidrojen peroksit molü/etilenik doymamışlık molünü oranını, 1,1-2,5 arasında incelemişler ve en yüksek dönüşümün 2,5 mol oranında olmasına rağmen burada oluşan epoksi bileşiklerinin zincirlerinin stabilitesinin çok zayıf olduğunu gözlemişlerdir. 2,0 mol oranında optimum dönüşüm elde etmişlerdir. Formik asit ve asetik asit farkının incelenmesinde, asetik asit varlığında dönüşüm hızının yavaş olmasına karşılık son dönüşüm oranının formik asite göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Asetik asit molü/ Etilenik doymamışlık oranında optimum uygulanabilir oranın 0,5 olduğunu belirlemişlerdir. İnorganik asitlerin katalizör olarak kullanılmasında, nitrik asit, hidroklorik asin pamuk yağının epoksillenmesinde çok verimli olmadığı, fosforik asit ile dönüşümün monoton olarak arttığı, sülfürik asit ile de daha kısa zamanda maksimum dönüşüm elde etmişlerdir. Sülfürik asitin en uygun katalizör olduğunu belirlemişlerdir [101].

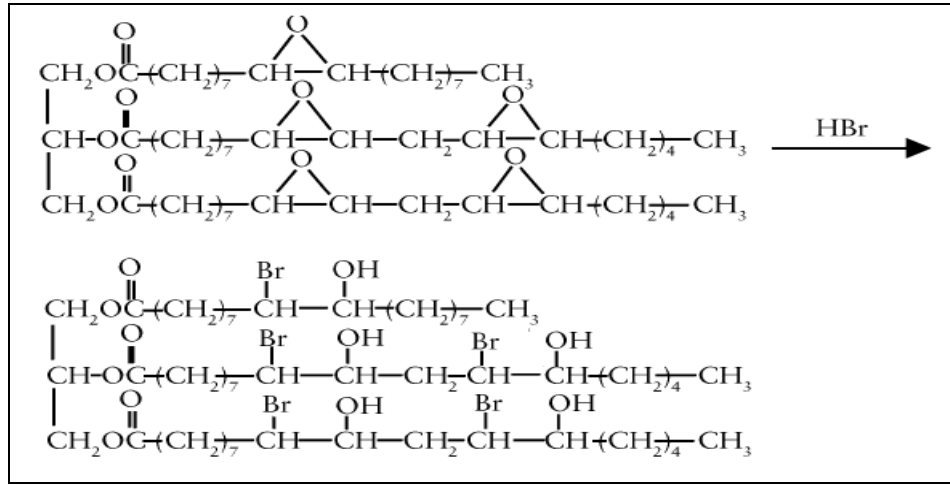
Epoksillenmiş bitkisel yağlar, çeşitli reaktifler kullanılarak, sahip oldukları epoksi gruplar bitkisel yağ polyollerini olarak bilinen hidroksil gruplara dönüştürülebilir.

Epoksi zincirlerinin açılması için en önemli reaksiyonlar,

- Asitler ile reaksiyon(organik ya da inorganik),
- Hidroliz,
- Alkoliz,
- Hidrojenleştirmedir.

3.2.1.Asitler ile reaksiyon (Organik ya da İnorganik)

Epoksillenmiş bitkisel yağların, HCL, HBr yada çeşitli organik asitler (R-COOH) ile reaksiyonu ile, klorohidrin, bromohidrin yada hidroksialkil ester yapılarına sahip polyollerin oluşması için epoksi zincirler açılır [71-73].

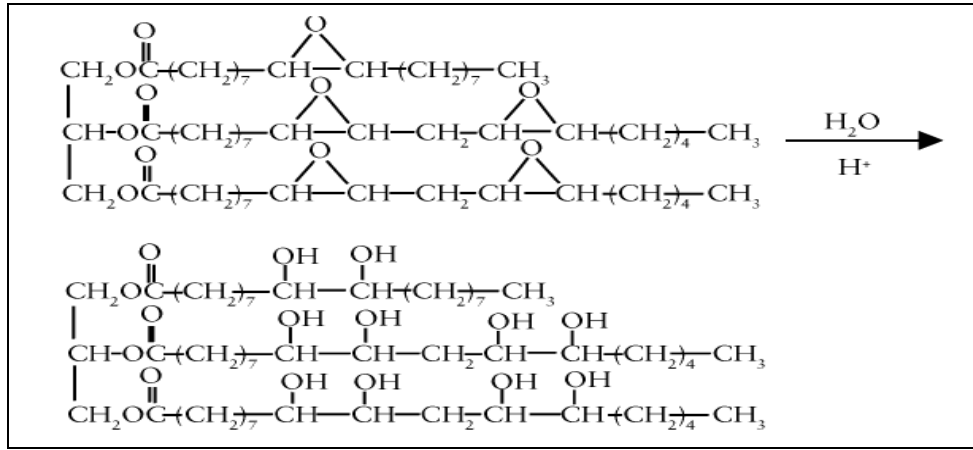


Şekil 3.4. Organik ya da İnorganik Asitler İle Epoksillenmiş Yağ Reaksiyonu

Elde edilen bitkisel polyoller, 180–220 mg KOH / g hidroksil sayısına ve 3,8–4,1 OH grup / mol fonksiyonalliteye sahiptirler. Reaksiyonlar genelde yüksek verimlerde (94- 100 %) ve makul sıcaklıklarda (40–50 °C) gerçekleşir. Düşük asitliklerinden dolayı, organik asitler ile reaksiyonda yüksek sıcaklıklara ve güçlü bir asit katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır (örneğin H₂SO₄).

3.2.2. Hidroliz

Epoksillenmiş soya yağının hidrolizi, asit katalizörler (sülfürik asit, p-toluen sülfonik asit, fosforik asit) varlığında incelenmiştir. Amaç, ester bağlarının minimum hidrolizi ile maksimum hidroksil sayısı elde etmektir [74]. Epoksillenmiş soya yağı hidrolizi için ideal reaksiyon Şekil 3.5.'de verilmiştir.



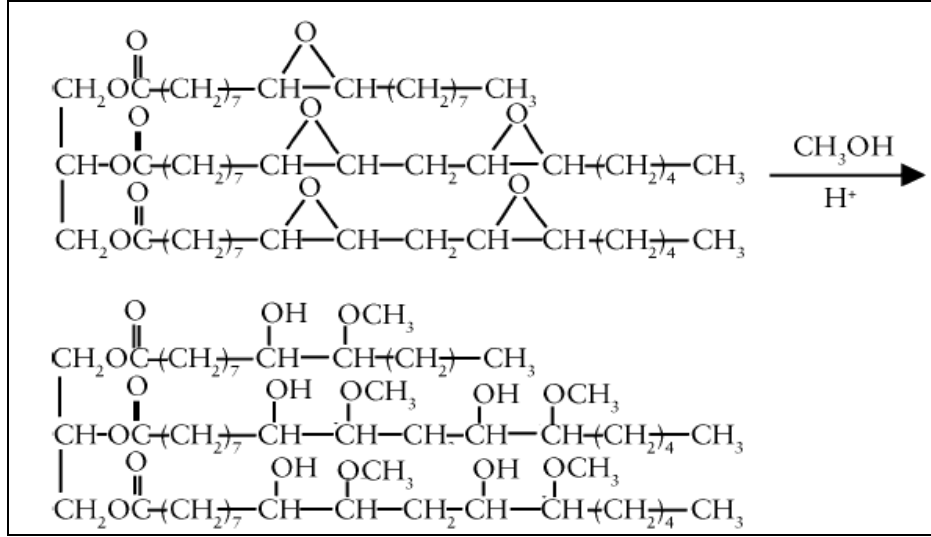
Şekil 3.5. Epoksillenmiş Soya Yağı Hidroliz Reaksiyon Mekanizması

Epoksillenmiş soya yağı hidrolizinden elde edilen polyollerin teorik hidroksil sayıları 440 – 450 mg KOH / g aralığındadır. Eğer epoksillenmiş soyayağı 1 molünde 4 epoksi grup içeriyorsa, hidroliz ile elde edilen polyolün fonksiyonallitesi 1 molünde 8 hidroksil grup olacaktır. Ne yazık ki, elde edilen hidroksil sayısı çok daha düşüktür, 200- 250 mg KOH / g aralığındadır. Bu düşük hidroksil sayısının açıklaması, reaksiyona girmemiş epoksillenmiş soya yağı ile hidroliz süresince oluşan hidroksil gruplar arasındaki reaksiyondur. Moleküller arası reaksiyonlar yüksek fonksiyonalliteli (≥ 8 OH grup / mol) dimerleri, trimerleri ve daha üstü oligomerleri oluşturur.

Oluşan hidroksil gruplar ile epoksi gruplar arasındaki moleküller arası reaksiyonlar ile yeni hidroksil gruplar üretilemez, fakat molekül ağırlığı artar ve kesinlikle hidroksil sayısı azalır. Prensipite, aynı çeşit molekülle arası reaksiyonlar, yine kesinlikle yeni hidroksil grup üretilmeksizin, halkalı bileşiklerin oluşumu ile de mümkündür.

3.2.3. Alkoliz (Hidroksilleme)

Katalizler gibi asitler varlığında, epoksillenmiş bitkisel yağlar ile alkollerin reaksiyonu ile sıvı polyoller oluşur (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Epoksillenmiş Bitkisel Yağ ve Alkol Reaksiyonu

Örneğin, metanol ile epoksillenmiş soya yağının alkolizinde, metanol kaynama sıcaklığında (metanol kaynama noktası $64,7^\circ\text{C}$), asit katalizörü varlığında (H_2SO_4 , p-toluen sülfonik asit, HBF_4) [71-74], katı asidik killer [63], destekleyici asidik katalizörler ile hidroksil sayısı 170–173 mgKOH/g, fonksiyonallitesi 3–4 OH grup / mol ve viskozitesi 25°C 'de 4,000 – 7,000 mPa. s olan sıvı soya yağı bazlı polyoller elde edilebilir. Asit katalizörler ile nötralize edildikten sonra ya da katı asit katalizörler ile filtrasyondan sonra, vakum altında methanolden distile edilirler ve metanol prosese geri kazandırılır. Kuşkusuz ki metanol yerine, etanol, 1- propanol, 2-propanol ve bütanol gibi diğer kimyasalların kullanılması da mümkündür. Düşük fiyatı, düşük molekül ağırlığı ve düşük kaynama noktasına sahip olmasından dolayı metanol tercih edilmektedir.

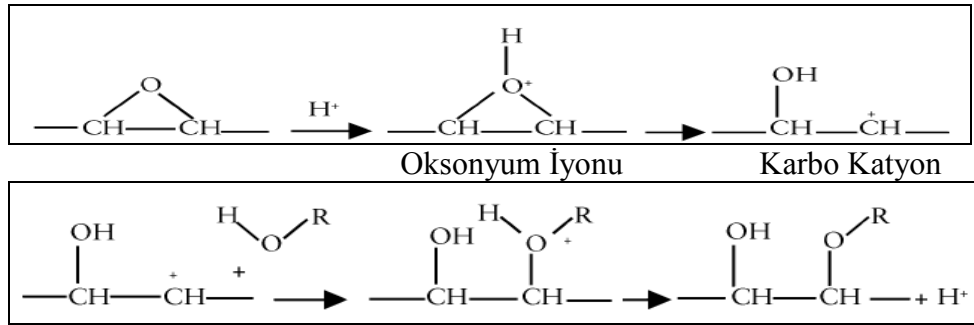
Epoksillenmiş bitkisel yağların hidrolizi ile alkoliz ile elde edilen hidroksil sayısı teorikten her zaman daha düşüktür. Açıklaması: oluşan hidroksil gruplar ve reaksiyona girmemiş epoksidik zincirler arasındaki moleküller arası ve molekül içi reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar, hidroksil grupların sayısını korur ve yeni

hidroksil gruplar yaratmaz. Dimer ve trimerlerin molekül içi reaksiyonları ile düşük hidroksil sayılı ve yüksek fonksiyonlile oluşmaktadır.

Alkolizin geliştirilmesi ile hidroksil sayısının arttırılması mümkündür – Hidroliz reaksiyonu.

Böylece, asit katalizör varlığında, metanol-su karışımı ile epoksillenmiş soya yağının reaksiyonu ile 200–210 mg KOH / g aralığında hidroksil sayısına ve 10,000- 16,000 mPa. s(25 °C) viskoziteye sahip polyoller elde edilebilir [77,78].

Alkolle ya da su ile epoksidik grupların tüm reaksiyonları, aşağıdaki reaksiyonda gösterilen SN–1 tipi, örneğin oksonyum ionları ve karbo katyonlar gibi ara organik katyonlara sahip reaksiyonlardır.



Şekil 3.7. Epoksidik Grup Reaksiyonları

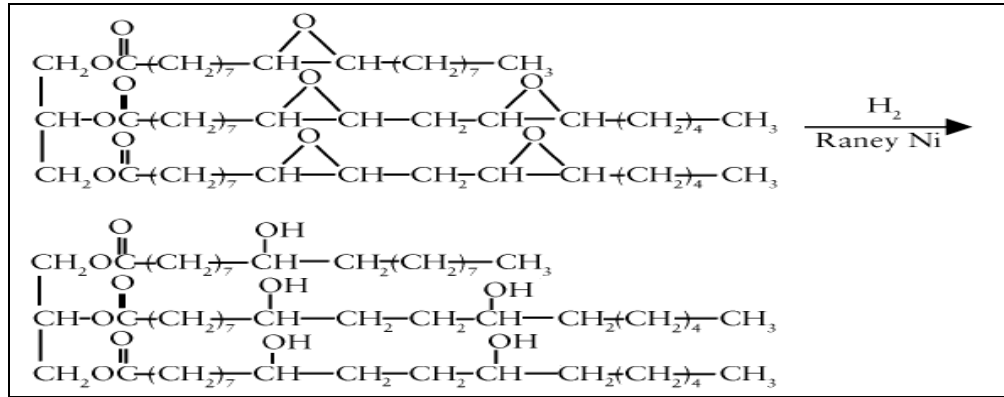
Zoran S. Petovic ve ark (US 2006/ 0041157 A1) kısmen epoksillenmiş soya yağı örneklerinin, methanol, su ve fluorobrorik asit varlığında alkoliz reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyonları, kullandıkları alkolün kaynama noktasında gerçekleştirmişler ve sıcaklığı sürekli kontrol etmişlerdir. Aynı çalışma kapsamında, paslanmaz çelik, yüksek basınç reaktöründe gerçekleştirdikleri epoksilleme ve alkoliz (hidroksilleme) reaksiyonlarında aktive olmuş karbon ve kobalt karbonil katalizörleri kullanılmıştır. 2000-4000 psig arasında, karbonmonoksit ve hidrojen gazı kullanarak gerçekleştirdiği reaksiyonlar sonucunda 147 mg KOH / g hidroksil sayısına sahip polyol elde etmişlerdir [101]. Hazimah Abu Hassan ve ark (US 2008/0293913 A1) palm çekirdeği ve soya yağı karışımını hidrojen peroksit, formic asit katalizörlüğünde epoksilleme reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri epoksillenmiş yağ

karışımını etilen glikol ve boron triflorid varlığında hidroksillemişlerdir. 70 -140 mg KOH / g aralığında hidroksil sayısına sahip polyol elde etmişlerdir [103].

3.2.4. Hidrojenleştirme

Hidrojenleştirme katalizör varlığında (örneğin Raney Nikel), basınç altında (4,1–6,9 MPa), gaz hidrojen ile epoksillenmiş bitkisel yağın hidrojenleştirilmesi ile katı polyoller elde edilir. Bu polyoller vaks katılığındadır. 25–50 °C civarında düşük erime noktasına sahip, hidroksil sayıları 200–215 ve fonksiyonallitesi 3,5 OH grup / mol civarındadır [73,79].

Hidrojenleştirilmiş epoksillenmiş soya yağının erimiş viskozitesi 38 °C’de 200 mPa.s dır. Bir epoksidik zincir bir hidroksil grup yaratır.



Şekil 3.8. Hidrojenleştirme Reaksiyonu

Son yıllarda çift bağların hidroksil gruplara dönüştürülmesinde birçok metot geliştirilmiştir. Bunlar bu noktada ikincil önemlidir, fakat sentetik potansiyele sahiptirler, örneğin;

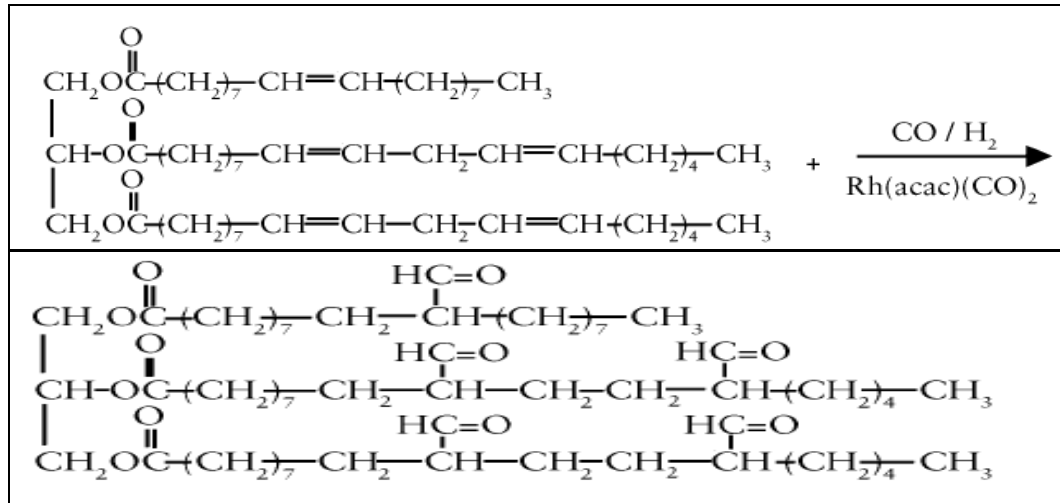
- Sulu potasyum permanganat ile reaksiyonlar,
- Katalizör olarak osmiyum varlığında hidroksilleme [80–81],
- Hetero poli asitler varlığında hidrojen peroksit ile hidroksilleme (örneğin fosfomolibdenik asit) [82],

- d) İndirgenme ajanı varlığında (bütiraldehit) oda sıcaklığında nikel kompleksleri varlığında (nikel asetil asetanat) moleküler oksijen ile bitkisel yağların oksidasyonu ile epoksi grupları başlatmak [83],
- e) Katı titanyum silikat katalizörleri varlığında hidrojen peroksit ile hidroksilleme [84,85],
- f) Enzimik epoksilleme ve hidroksillemeler.

3.3.Bitkisel Yağlar Çift Bağ Reaksiyonlarını İçeren Diğer Reaksiyonlar

3.3.1. Hidroformilleme reaksiyonları

Doymamış trigliseritleri doğrudan polyole dönüştüren çok verimli metot 70–130 °C’de Rodyum ya da kobalt katalizörleri varlığında [86,87], yüksek basınç altında (4,000 –11,000 kPa)’sin gazı’ (hidrojen / karbonmonoksit karışımı) ile hidroformülasyon reaksiyonu geliştirilmiştir. İlk basamakda, çift bağlar yüksek verim ile aldehit gruplara dönüştürülür.

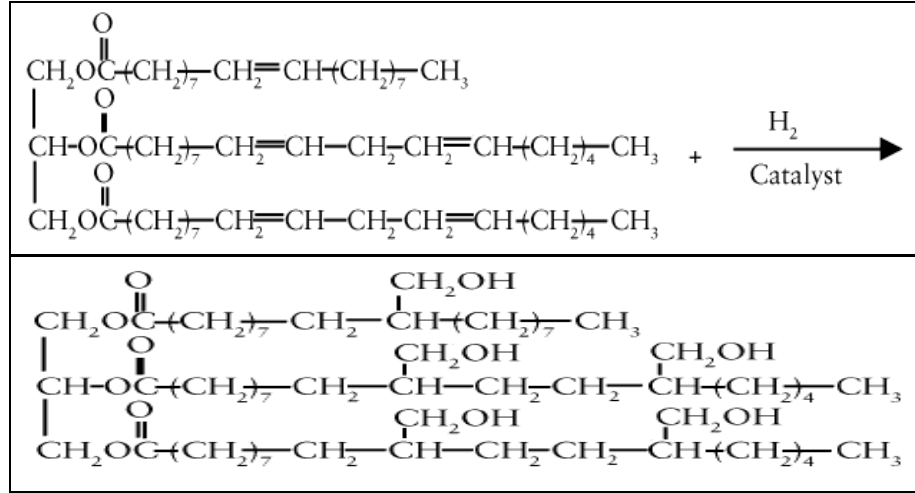


Şekil 3.9. Hidroformilleme Reaksiyonu (1.Basamak)

İkinci basamakda oluşan aldehit gruplar % 100 birincil hidroksil gruplara sahip olan polyollere hidrojenlenir. Bu hidroksil gruplar PU kimyasında çok reaktiftirler ve 200–400 mg KOH / g aralığında hidroksil sayısına sahiptirler [73,79].

Bu polyoller, yalnız ya da kalsik rigid polyester ya da polieter polyoller ile kombine edilerek özellikle çok reaktif sistemler (sprey süngerler) gibi imal edilen rigid PU süngerlerde iyi potansiyel kullanıma sahiptirler.

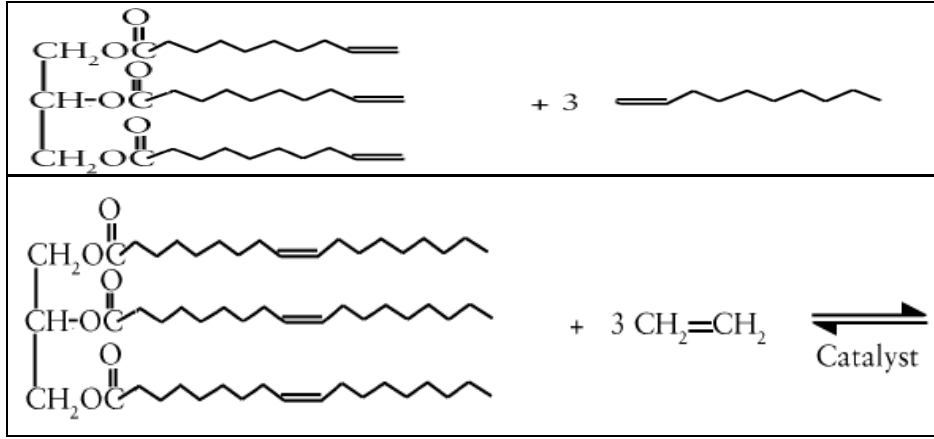
Hidroformilasyon, bitkisel yağların polyollere dönüşümünde çok önemli bir kimyasal dönüşümdür. Kullanılan ham materyal, epoksillenmiş bitkisel yağ kadar pahalı değildir fakat doğal bitkisel yağ kadarda ucuz değildir.



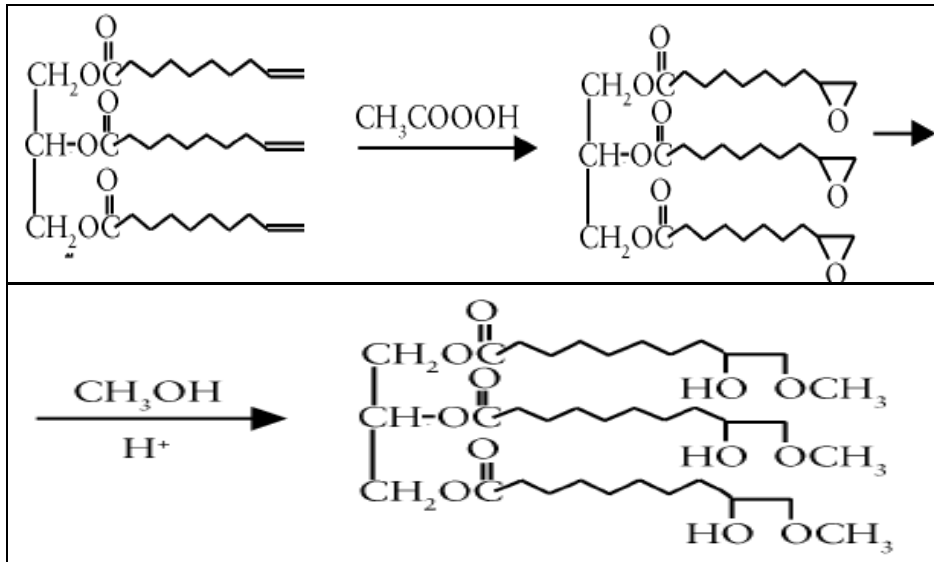
Şekil 3.10. Hidroformilleme Reaksiyonu (2.Basamak)

3.3.2. Metatez reaksiyonları

Etilen ile bitkisel yağların metasisi, epoksilleme-alkolleme rotası ile yeni doymamış yapılar elde edilip yeni polyollere dönüşümünde çok ilginç bir yöntemdir. Özel rutenyum katalizörü ile katalizlenmiş etilen ile metasis reaksiyonu ile triolein model bileşik olarak kullanılır (oleik asit ile gliserolün tri esteri) [88]. Elde edilen trigliserit, kutup çift bağlar ile 1 decene'nin (10 karbon 20 hidrojenli idrokarbon) ayrılmasından sonra oluşan, epoksilleme ile polyollere dönüşür, arkasından metanol ile alkolleme izlemektedir.



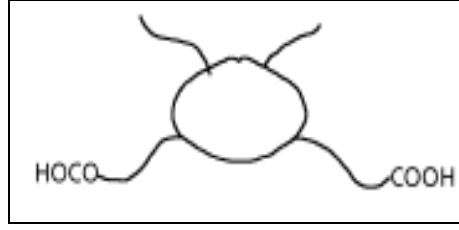
Şekil 3.11. Metatez Reaksiyonu 1



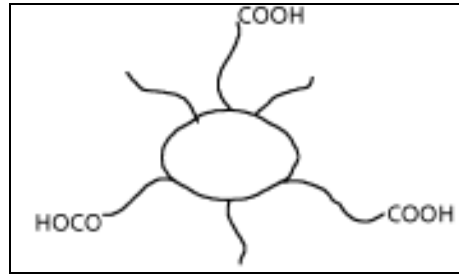
Şekil 3.12. Metatez Reaksiyonu 2

Elde edilen polyoller epoksillenmiş soya yağının metanolizi ile elde edilen üründen daha yüksek hidroksil sayısına sahiptir. Yaklaşık 230-235 mg KOH / g, eşdeğer ağırlığı yaklaşık 240 daltondur ve molekül ağırlıkları 756 dalton (Buhar basınç ozmometresi), viskoziteleri 1300 mPa. s (25 °C) ve fonksiyonallitesi 3,1-3,2 OH grup / mol dür [88].

Elde edilen polyol epoksillenmiş bitkisel yağlardan elde edilen ürüne benzerdir ve dimer ve trimerler içerir [88].



Şekil 3.14. Dimerik Asitin Yapısı



Şekil 3.15. Asit Trimeri Yapısı

Bu dimerik ve trimerik asitlerin hidrojenleştirilmesi ile diol ve trioller elde edilebilir. Dimer alkoller 202-212 mg KOH / g hidroksil sayısına ve 565 dalton molekül ağırlığına ve 3,500 mPa. s (25 ° C) viskoziteye sahiptirler [89,90]. Trimer alkoller 205 mg KOH / g hidroksil sayısına ve 9,500 mPa. s (25 ° C) civarında viskoziteye sahiptirler [90].

Dimer ve trimer alkoller, PU yapısına yüksek su sevmelik, su iticilik, esneklik ve kimyasal stabilite katarlar.

3.3.4. Balık Yağından Türetilen Polyoller

Balık yağı bitkisel değildir ve yüksek doymamış yağ asiti oranına sahiptir. Balık yağı, 4 çift bağ içeren (C₂₀) ve 6 çift bağ içeren (C₂₂) yüksek bileşimli yağ asiti olarak karakterize edilirler. Bu kadar yüksek orandaki doymamış yağ asitleri omega – yağ asitleri (yağ asiti zincirinin sonundan sayıldığında üçüncü karbon atomunda birinci çift bağın birinci karbon atomu pozisyonu vardır) olarak adlandırılmaktadır [76, 91].

4. YAĞ KİMYASI

Bu bölümde yağ kimyası ve yağ asitleri hakkında genel bilgiler ile pamuk yağının özellikleri, Türkiye'deki ve dünyadaki yayılışı hakkında bilgi verilmiştir.

4.1. Yağın Tanımı

Katı ve sıvı yağlar gliserol ve yağ asitlerinden oluşan trigliseritlerin (trimester) hakim olduğu bileşikler grubudur. Bu bileşikler suda çözünmediği halde pek çok organik çözücünde çözünürler. Sudan daha düşük yoğunluğa sahiptirler. Oda sıcaklığında katı formda iseler katı yağlar (fats), sıvı formda iseler sıvı yağlar (oils) olarak tanımlanırlar.

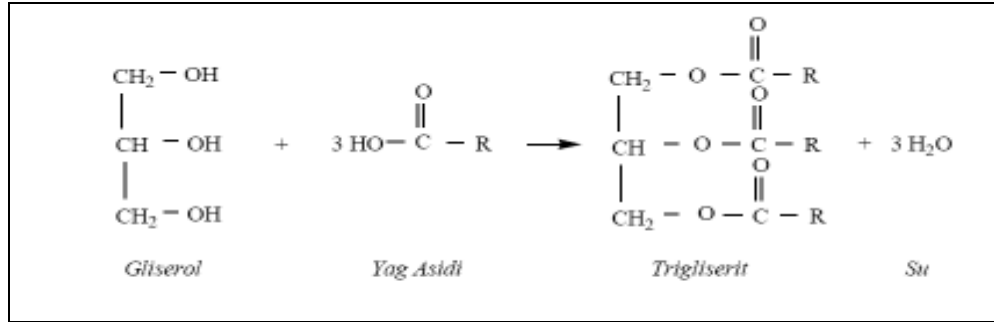
“Lipit” terimi farklı özellikteki kimyasal madde gruplarını kapsamakta olup trigliserid olarak bilinen kimyasal maddeleri veya günlük lisanda yağ olarak ifade edilen bileşikler de kapsayan bir terimdir. Lipitler, trigliseritlere ilaveten mono ve digliseritler, fosfolipitler, serebrosidler, steroller, terpenler, yağ alkoller, yağ asitleri, yağda çözünen vitaminler (A, D, E, K) ve diğer bazı bileşenleride içeren bileşikler topluluğudur. Katı ve sıvı yağlar ise soya, mısır, pamuk tohumu (çiğit), palm, fıstık, zeytin, düşük erüsk asitli kolza, aspir, ayçiçeği, büyük hindistan cevizi, palm çekirdeği, domuz yağı ve don yağı kaynaklı olabilirler [32].

4.2. Yağın Kimyasal Kompozisyonu

Gıda olarak kullanılan katı ve sıvı yağların kompozisyonları yağın işlem görme derecesine göre farklılık gösterir. Henüz işlem görmemiş ham bitkisel yağların %95'den fazlasını trigliseritler oluşturur. Diğer %5'lik kısmında minör bileşikler olarak bilinen mono ve digliseritler, serbest yağ asitleri, fosfolipitler, steroller, yağ alkoller, yağda çözünen vitaminler ve diğer maddeler oluşturur. Bu bileşiklere kısaca gliserit olmayan bileşikler denir. Rafine yağlarda gliserit olmayan bileşiklerin oranı %2'den daha azdır.

4.2.1. Ana bileşen – Trigliseritler

Bir gliserit, bir gliserol molekülü ile üç yağ asidi molekülünün esterleşmesi ile oluşur. Trigliseritler yapılarındaki yağ asitlerinin kompozisyonuna göre ikiye ayrılırlar. Trigliserit yapısındaki yağ asitlerinin üçüde aynı ise basit trigliserit olarak isimlendirilir. Basit trigliseritler, laboratuvarıda gliserol ile belirli bir yağ asidinin doğrudan esterifikasyonu ile elde edilebilirler.



Şekil 4.1. Trigliserit Oluşum Reaksiyonu

4.2.2. Minör bileşikler

✓ **Mono ve digliseritler**

Mono ve digliseritler yağ asitleri ile gliserolün oluşturduğu mono ve diesterlerdir.

✓ **Serbest Yağ Asitleri**

Yağ içerisinde gliserolle esterleşmemiş halde bulunan yağ asitleridir.

✓ **Fosfolipitler**

Yapısında polihidrik bir alkole (genellikle gliserol) bağlı olarak yağ asitleri, fosforik asit ve nitrojen içeren bileşiklerdir.

✓ **Steroller**

Steroid alkoller olarakda tarif edilebilirler. Kristal, nötral ve yüksek erime noktalı sabunlaşmayan alkollerdir.

✓ **Yağ Alkolleri**

✓ **Yağlarda stabiliteyi etkileyen bileşikler**

Yağlarda stabiliteyi etkileyen en önemli bileşikler antioksidan olarak bilinen tokoferol, sesamol, gossipo ve ferulik asit gibi bileşiklerdir.

✓ **Yağların görünüşünü etkileyen bileşikler**

Yağların renkli olmasına sebep olan en iyi biline bileşik karotenoidlerdir. α , β ve γ Karoten, likopen ve lutein en önemlisidir.

✓ **Vitaminler**

Yağda çözünen A, D, E ve K vitaminleridir.

✓ **Mineraller**

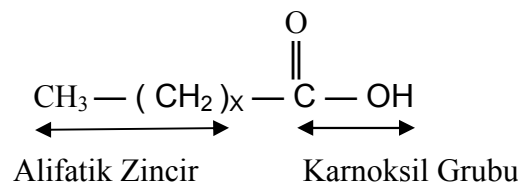
Kaliteli ve iyi rafine edilmiş ticari katı ve sıvı yağlar, fosfatid kalıntılarından dolayı iz düzeyde fosfor içerir. Ayrıca, alkali rafinasyon sonunda kalabilen sodyum sabunlarını 5-20 ppm oranlarında içerebilir [32].

4.3. Yağ Asitlerinin Genel Yapısı

Yağlar yapılarında, yağın saflığına göre değişmek üzere %95-99,5 oranında trigliserit ihtiva ederler. Trigliseritler, yağ asitlerinin gliserol ile oluşturduğu ester formunda bileşiklerdir. Yağların genel olarak her yüz gramının 95 gramını yağ asitleri teşkil etmektedir. Diğer %5'lik kısım gliserolden oluşmaktadır. Yağ asitlerinin gliserol'un aktif grupları üzerindeki pozisyonu önemlidir. Yağ asitlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılıklar yağların elde edildiği bitki ve hayvanın fizyolojik ihtiyaçlarının sonucunda ortaya çıkmaktadır.

Yağlardaki hakim yağ asitleri, çift karbon atomu sayılı ve bir karboksil grubu içeren yağ asitleridir. Bu yağ asitleri, genelde, doymuş veya doymamış alifatik yapıdaki düz bir zincire sahip karboksilik asitlerdir. Bu bileşiklere yağ asidi adı verilmesinin sebebi yağların yapısında çok yaygın bulunmalarındandır.

Bir yağ asidinin genel formülü;



Ayrıca, yemeklik yağlarda çok az miktarda dallanmış zincirli, düz zincir-tek karbon sayılı ve siklik yapıya sahip yağ asitleride bulunur.

4.4. Yağ Asitlerinin Sınıflandırılması

Yemeklik katı ve sıvı yağlarda bulunan yağ asitleri doymuşluk derecelerine göre sınıflandırılabilir.

4.4.1. Doymuş yağ asitleri

Karbon-karbon (-C-C-) bağları tek bir kovalent bağdan oluşan yağ asitleri doymuş yağ asitleir olarak isimlendirilir. Bunlar karboksil grubundan başka fonksiyonel grup içermediğinden yağ asitleri içerisinde kimyasal olarak en az reaktif yağ asitleridir. Yani kimyasal olarak daha inert ve doymamış yağ asitleri içeren lipitlere göre daha şiddetli kimyasal şartlara maruz kaldıklarında değişiklik meydana gelmez.

Doymuş yağ asitlerinin erime noktası zincir uzunluğu arttıkça artar. Dekanoik asit ve daha büyük zincir uzunluğuna sahip yağ asitleri normal oda sıcaklığında katı halde bulunur [33]. Çizelge 4.1’de doymuş yağ asitleri bulunmaktadır.

Çizelge 4.1. Doğada Bulunan Başlıca Doymuş Yağ Asitleri [34]

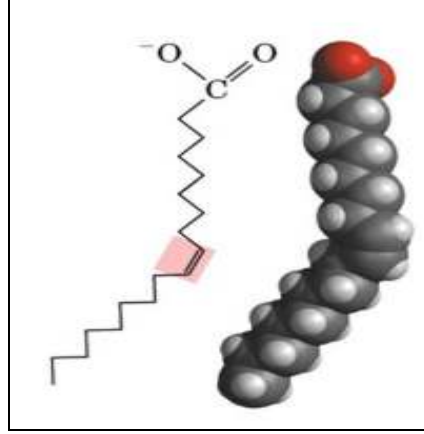
Yaygın Adı	Sistemik Adı	Kapalı Formülü	Doğada Bulunduğu Yerler
Bütirik asit	Tetranoik asit	C ₄ H ₈ O ₂	%2,5-4,5 inek sütünde
Kaproik asit	Heksanoik asit	C ₆ H ₁₂ O ₂	%1-2 inek sütü, eser palm çekirdeği yağı
Kaprilik asit	Oktanoik asit	C ₈ H ₁₆ O ₂	%1-2 inek sütü, %6-8 koko yağı
Kaprik asit	Dekanoik asit	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Memeli süt yağı ve palm yağı
Laurik asit	Dodekanoik asit	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Defne yağı, süt yağı ve palm yağı
Miristik asit	Tetradekanoik asit	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Pek çok bitkisel ve hayvansal yağda
Palmitik asit	Heksadekanoik asit	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Farklı oranlarda pek çok yağda
Stearik asit	Oktadekanoik asit	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Çoğunlukla hayvan depo yağlarında
Araşidik asit	Aykosanoik asit	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	Yaklaşık %3 yer fıstığı yağında

Doymuş yağ asitlerinden formik asit çok nadir olarak esterleşmiş formda yüksek moleküllü yağ asitleri ile birlikte bulunur. C₄'den C₁₂'ye kadar olan asitler süt yağlarında, C₁₀-C₁₂ asitleri bazı tohum yağlarında önemli miktarda bulunur. Miristik asit (14:0) çoğu hayvansal yağların minör bileşeni olup, bazı tohum yağlarında ise önemli miktarda bulunur. Palmitik asit en yaygın doymuş yağ asiti olup bütün bitkisel ve hayvansal katı-sıvı yağlarda bulunur. Stearik asitte nispeten yaygındır ve özellikle kompleks lipidlerde bazen palmitik asitten daha bol bulunmaktadır [33].

4.4.2. Doymamış yağ asitleri

Karbon zinciri üzerinde çeşitli konumlarda, karbon-karbon arasında bir veya daha fazla kovalent çift bağ içeren yağ asitleri doymamış yağ asitleri olarak isimlendirilir. Yapılarında bir çift bağ içeren yağ asitleri monosaturated (tekli

doymamış) veya monoenoik yağ asitleri olarak isimlendirilir. Birden fazla çift bağ içeren yağ asitleri ise polyunsaturated (çoklu doymamış) polyenoik yağ asitleri olarak isimlendirilmektedir.



Şekil 4.2. Doymamış Yağ Asiti Molekülü

Yağ asitlerinin isimlendirilmesi için Genova sisteminde yağ asidi zincirindeki karbonlar karboksil grubundan itibaren sırasıyla numaralandırılır. Zincir içindeki özel bağların belirtilmesinde iki karbondan daha küçük sayı ile ifade edilen dikkate alınarak belirtilir. Çift bağlar nedeniyle, doymamış yağ asitleri doymuş yağ asitlerinden kimyasal olarak daha reaktiftirler. Bu reaktivite yağ asiti zincirindeki çift bağ sayısına göre artmaktadır.

Doymamış yağ asitleri için kullanılan terminolojik diğer bir isimlendirme “omega” veya “n-“(n minus) sistemidir. Bu işaretlemeler genellikle enzim aktivitesi ve spesifikliğine sahip kısımları belirtmek için biyokimyacılar tarafından kullanılmaktadır. “Omega” veya “n-“terimleri molekülün sonundaki metile (CH₃) göre yağ asitindeki kapalı çift bağın pozisyonunu ifade eder.

Örneğin oleik asitte son metile göre çift bağ 9. karbondadır. Benzer olarak bitkisel sıvı yağlarda yaygın olan linoleik asit de omega – 6 (n-6) yağ asidi şeklinde isimlendirilir. Çünkü linoleik asitin ikinci çift bağı molekülün son metilinden önceki 6.karbondadır. Pek çok balık yağında bulunan eikosopentaenoik asit ise, omega 3 (n-3) yağ asiti olarak isimlendirilir.

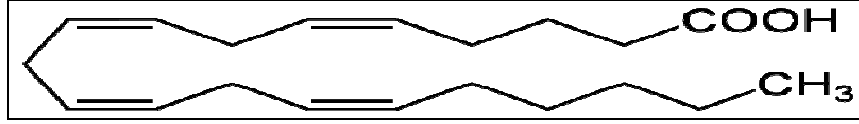
Alfa-linoleik asit, tabii bitkisel yağlarda bulunur ve omega-3 (n-3) yağ asididir [35]. Doğada bulunan başlıca tek çift bağlı yağ asitleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Doğada Bulunan Başlıca Tek Çift Bağlı Yağ Asitleri [34]

Yaygın Adı	Sistemik Adı	Kapalı Formülü	Bulunduğu Yerler
Miristoleik asit	9-tetradesenoik asit	C14H26O2	Balık ve balina yağında
Palmitoleik asit	9-heksadesenoik asit	C16H30O2	Balık, balina tereyağı ve bitkisel yağlar
Petroselinik asit	Tr-6-oktadesenoik asit	C18H34O2	Şemsiyegiller familyası tohum yağlarında (yaban havucu)
Oleik asit	9-oktadesenoik asit	C18H34O2	Tüm bitkisel ve hayvansal yağlarda
Erusik asit	13-dokosenoik asit	C22H42O2	Haçlıgiller familyası tohum yağlarında

4.4.3. Çoklu doymamış yağ asitleri

Linoleik, linolenik, araşhidonik, eikosapentaenoik ve dokosaheksaenoik asitler çoklu doymamış yağ asitlerinin en önemlileridir. Bunlar sırasıyla karbon zincirlerindeiki, üç, dört, beş ve altı adet çift bağ içerirler. Bitkisel sıvı yağlar, linoleik ve linolenik asidin temel kaynaklarıdır. Araşhidonik asit domuz yağında çok az miktarda, linoleik asit % 10 civarında bulunmuştur. Balık yağları ise eikosapentaenoik ve dokosaheksaenoik asitleri içerir. Ayrıca balık yağında üç veya daha fazla çift bağlara sahip daha uzun zincirli yağ asitleride bol miktarda bulunur. Bir yağ veya yağ asitleri karışımında doymamışlık derecesi iyot sayısı ile, ortalama molekül ağırlığı sabunlaşma sayısı ile ölçülür.



Şekil 4.3. Araşhidonik Asit

4.4.4. Tipik kimyasal yapı gösteren yağ asitleri

- ✓ Dallanmış ve Tek Karbon Sayılı Yağ Asitleri (İzovalerik asit, deniz hayvanları yağında bulunan dallanmış düz zincirli ve tek karbonlu bir yağ asididir),
- ✓ Hidroksi ve Dihidroksi Yağ Asitleri (Risinoleik asit en önemli hidroksi asittir),
- ✓ Asetilenik Yağ Asitleri (Karbonları arasında üçlü kovalent bağların olduğu taurik asit, 9,11-oktadesinenoik asit, isanik asit gibi yağ asitleridir),
- ✓ Siklopropenoid Yağ Asitleri,
- ✓ Epoksi Yağ Asitleri (vernolik veya epoksiolik asit (12,13-epoksi cis-9-oktadekenoik asit)),
- ✓ Keto Yağ Asitleri (2-3 keto yağ asitleri),
- ✓ Siklopentenoid Yağ Asitleri,
- ✓ Furanoid Yağ Asitleri,
- ✓ Yapay Üretilen Yağ Asitleri [36].

4.5. Ticari Yağ Kaynakları

Yağlar, bütün hayvan ve bitki türlerinin asli bileşenlerinden birisidir. Yaklaşık 250 000 bitki türünden 100 kadarının ticari açıdan uygun yağ içeriği oranına sahip olduğu ve yağlarının emniyetli olarak kullanılabileceği saptanmıştır. Bunlardan, bugün sadece 22 yağ bitkisi dünyada ticari olarak geniş bir alanda üretilmektedir.

Yağın en büyük kaynağı keten, soya fasulyesi, pamuk tohumu ve yer fıstığı gibi tek yıllık bitkilerin tohumlarıdır. Bu tip bitkiler içinde hintyağı ve yağlık keten varyeteleride sayılabilir. Soya fasulyesi, pamuk ve yer fıstığı gibi diğer bir

grup ise yalnız yağ kaynağı değil, zengin protein içerikleri ilede önem arz etmektedir. Pamuk ve mısır gibi yağ veren bitkilerin yağı tamamen yan üründür. Hindistan cevizi, yağ palmı, zeytin ve tung yağ içeren meyveleri olan ağaçlardır. Dünyanın değişik bölgelerinde tüketilen yağların hammadde orjinleri farklılık arz etmektedir. Bazı ülkelerde düşük erüsic asitli kolza, ayçiçeği yaygın olarak tüketilirken, diğer bazı ülkelerde soya fasulyesi, pamuk yağı tüketimi ağırlık kazanmaktadır [37].

Çizelge 4.3. de görülebileceği gibi dünyada son yıllarda kanola üretimi, özellikle yağ kalitesinin iyileştirilmesi ile artışa geçmiştir. Bu üretim sıralaması ve deseni ülkelerin iklim koşulları göz önüne alındığında değişiklik göstermektedir. ABD'de en önemli yağ bitkisi soya olurken, Fransa, Almanya, Polonya ve Avusturya gibi Avrupa ülkelerde kanolanın ilk sırada olduğu, buna karşılık soya fasulyesinin en alt sırayı aldığı, Rusya, Ukrayna, Arjantin, İspanya ve Türkiye gibi ülkelerde ise ayçiçeği üretiminin ilk sırayı aldığı görülmektedir.

Çizelge 4.3. Dünya Yağlı Tohumlar Üretim Verileri (2005)[38]

Ürünler	Hasat Alanı (ha)	Üretim (ton)
Soya	91.299.293	209.975.643
Kanola	26.950.718	46.409.830
Yerfıstığı	25.214.451	35.907.706
Ayçiçeği	23.397.543	31.065.709
Palm	12.600.170	173.361.199
Susam	7.561.200	3.321.458
Keten	3.146.438	2.710.986
Aspir	813.387	776.327
Mısır	147.170.849	694.575.552
Pamuk	35.085.742	67.335.376
Hindistancevizi	10.825.856	55.014.524

Çizelge 4.4.'de Türkiye'nin yağlı tohumlar üretimine ait veriler görülmektedir. Türkiye'nin yağlı tohumlar ekim alanı 1.282.000 ha, üretim miktarı ise 2.346.000 ton olarak gerçekleşmiştir

Çizelge 4.4. Türkiye Yağlı Tohumlar Ekiliş ve Üretim Verileri [39]

Ürünler	2005	
	Hasat Alanı (ha)	Üretim (ton)
Soya	10.000	30.000
Pamuk	630.000	1.250.000
Yerfıstığı	33.000	67.000
Ayçiçeği	560.000	975.000
Kanola	1.000	1.000
Susam	48.000	23.000
Toplam	1.282.000	2.346.000

Kaynak: Oil World Annual, 2006.

4.6. Pamuk Tohumu (Çiğit) Yağı

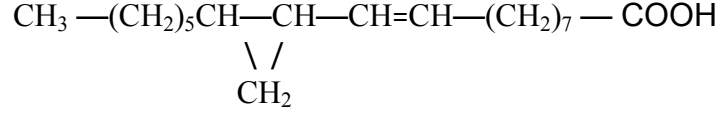
Pamuk Tohumu yağı pamuğun bir yan ürünü olup, dünyada yemeklik olarak kullanılan çok önemli yağlardan biridir. Bu yağ yemeklik olarak geniş kullanım alanına sahiptir. Distile yağ asitleri ve bunların sabun sanayisinde kullanımı açısından da önemli bir hammaddedir.

Ham pamuk tohumu yağı esas olarak *Gossypium hirsutum* (Amerikan) veya *Gossypium barbadense* (Mısır)'nın tohumlarından elde edilmektedir. Ham yağ, sert, özel aroma ve kokuya sahip olup, ekstraksiyon esnasında renk maddelerinin yağa önemli düzeyde geçmesinden dolayı koyu ve kırmızımsı bir renge sahiptir.

Bütün tohum % 15-24, tohum çekirdeği ise % 30-38 yağ içerir. Pamuk tohumu yağı presleme ile elde edilebildiği gibi, esas olarak çözücü ekstraksiyonu ile elde edilmektedir. Pamuk tohumu yağının genel kalitesi ve serbest yağ içeriği, olgunlaşmadan sonra pamuğun tarlada bekleme süresine ve bu esnadaki hava şartlarına göre değişebilmektedir. Normalde ham pamuk pamuk yağında serbest yağ asidi içeriği % 0,5-1,0 arasında değişmekle birlikte, olumsuz hava şartları, tohumun yaralanması, zarar görmesi halinde bu değer %5 veya daha yukarı seviyelere çıkabilmektedir.

Pamuk tohumu yağında oleik ve linoleik asidin toplam miktarı toplam yağ asitleri içerisinde % 65-70'i teşkil etmektedir. Bu yağdaki esas doymuş yağ asidi %25-30'luk oranla palmitik asittir. Trienoik asitlerden linolenik asit %0,2-0,4 civrındadır. C₂₀, C₂₂ ve C₂₄ karbon atomlu yağ asitlerinin doymuş ve doymamış olanlarının toplam miktarı çok azdır. Siklopropenoid yağ asitleri ise % 0,1-0,3

dolayında olup nadiren %1 düzeyinde olabilmektedir. Siklopropenoid asit olarak sterkulik ve malvalik asidin var olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 4.4. Sterkulik Asit, C₁₉ H₃₄ O₂

Pamuk yağında miristik asit % 0.5–1.5, palmitik asit % 20–23, stearik asit %1–3, araşhidik asit % 0.2–1.5, oleik asit % 23–25 ve linoleik asit % 42–54 arasında bulunabilmektedir. Rafine pamuk yağının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Pamuk Tohumu Yağının Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Özellik	Değer
Özgül Ağırlık(25/25 °C)	0.916-0.918
Refraktif İndeks (25 °C)	1.468-1.472
İyot Sayısı	99-113
Sabunlaşma Sayısı (%)	189-198
Sabunlaşmayan Madde (%)	1.5’den az
Serbest Yağ Asitleri (Oleik asit cinsinden %)	0.25’den az

Pamuk tohumu yağı ham yağa göre yağ olmayan bileşikleri az ve daha sınırlı düzeyde içerir. Serbest yağ asitleri dikkate alınmazsa, ham yağdaki yağ olmayan bileşikler % 2 veya daha fazladır. Bu bileşikler fosfolipidler, steroller, reçineler, karbonhidratlar ve pamuk tohumu ile ilgili pigmentlerdir. Fosfolipidler ve yağ olmayan bileşiklerin önemli miktarı alkali rafinasyonla yağdan uzaklaştırılır. Ayrıca ham pamuk yağı tabii tokoferollerce zengindir [40].

4.7. Dünyada ve Türkiye’de Pamuk Yağı

Pamuk tohumlarından lif elde edilen bir bitki olması ve üretiminde asıl amacın lif üretimi ve lif verimi olması ile birlikte, ortalama lif randımanının % 35–40 olması nedeniyle birim alandan elde edilen kütlenin % 60’ı çığittir. Çırcırlama sonrasında lifleri alınan tohumlarda (çığit) % 17–24 oranında yağ bulunmaktadır. Pamuk tohumu Türkiye için pamuğu önemli miktarda yağ elde edilen bir bitki konumuna getirmiştir. Çizelge 4.6. incelendiğinde dünya pamuk tohumu üretimi 2000/2001 yıllarında dünya toplamı 3,541milyon tondur. 2004/2005 yıllarında ise 4.742 milyon tona yükselmiştir. 2004/2005 yıllarında dünya pamuk üretiminde birinci sırayı Çin almaktadır. Türkiye son yıllarda üretimini azda olsa arttırmıştır. 2004/2005 yıllarında Türkiye’nin dünya toplam pamuk tohumu üretimi 228 bin tondur [41].

Çizelge 4.6. Dünyada Pamuk Tohumu Üretimi (Bin Ton) [42]

Ülke	2000/2001	2001/2002	2002/2003	2003/2004	2004/2005
Çin	900	1116	1010	1024	1284
Hindistan	530	550	488	619	822
Diğerleri	600	642	605	656	762
Pakistan	305	308	289	281	421
ABD	384	398	329	396	406
Brezilya	208	172	204	298	301
Özbekistan	210	228	210	203	277
Türkiye	194	208	218	220	228
EU-25	82	92	72	72	86
Meksika	78	70	55	59	80
Avustralya	50	75	50	39	75
Dünya Toplam	3541	3859	3530	3867	4742

Pamuk Türkiye’de, Çukurova, Ege, Antalya ve Güneydoğu Anadolu Bölgelerinde üretilmektedir. Sayılan bu bölgeler dışında az da olsa pamuk yetiştirilmektedir. Son yıllarda Çukurova Bölgesi ve Antalya’da pamuk üretim

alanlarında azalma görülürken, GAP projesine bağlı olarak Güneydoğu Anadolu Bölgesinde pamuk ekim alanlarında önemli artışlar meydana gelmektedir. Türkiye pamuk üretimini incelediğimizde, ekiliş alanlarındaki artışlar yavaş ilerlerken, üretim miktarındaki artışlar daha hızlı ilerlemiştir [43].

Çiğit, pamuğun bir yan ürünü olması nedeniyle ekim alanları pamuk ekim alanları ile aynı, üretimi ise pamuk üretimiyle doğru orantılıdır. Çizelge 4.7. incelendiğinde Türkiye’de son on yılda pamuk ekim alanları % 8 oranında artış göstermiş ve 2003 yılında 630 bin hektara ulaşmıştır. Çiğit verim miktarı da aynı dönemde sürekli artış göstererek, % 32’lik bir artışla 2.284 kg/ha çıkmıştır. Çiğit üretimi de ekim alanları ve verim miktarındaki artışa paralel olarak on yıllık dönemde % 43 oranında artmıştır. 2003 yılında ise kriz nedeniyle pamuk üretiminde yaşanan düşüş sonucunda, çiğit üretimi 2002 yılına göre % 10 oranında azalmıştır [43].

Çizelge 4.7. Türkiye Çiğit Üretim; Verim ve Ekiliş Alanları [44].

Yıllar	Ekiliş Alanı (ha)	Ekiliş Alanı İndeksi	Çiğit Üretimi (ton)	Üretim İndeksi	Çiğit Verimi (kg/ha)
1994	582	100	1005	100	1726
1995	757	131	1362	136	1800
1996	744	128	1254	125	1687
1997	719	124	1341	133	1864
1998	757	131	1411	140	1865
1999	719	124	1266	126	1760
2000	654	112	1408	140	2135
2001	697	120	1471	146	2110
2002	695	119	1542	153	2219
2003	630	108	1439	143	2284

Kaynak: Anonim, 2003a, İzmir Ticaret Borsası İktisadi Raporları ,Yayın No: 82, İzmir.

5. TAGUCHİ YÖNTEMİ

5.1. Taguchi Yönteminin Tarihi

Bir Japon mühendis olan Genichi Taguchi tarafından geliştirilen ve kendi adı ile anılan Taguchi yöntemi, araştırma ve geliştirme faaliyetleri içerisinde, üretim/işletim öncesinde veya üretim/işletim süreci içerisindeki etkin parametrelerin tespit edilmesinde kullanılan istatistiksel bir yöntemdir. Bu yöntem kullanılarak zamandan ve üretim faaliyetlerinden çok büyük tasarruflar sağlanmakta, böylelikle kalite, verimlilik, güvenilirlik ve kâr artmaktadır [93].

Taguchi, 1949 yılında Japon Nippon Telefon ve Telgraf şirketinin iletişim laboratuvarında ulusal iletişim sistemini geliştirmek için bir projeyi üstlenmiştir. Mühendislik becerilerini ve gelişen yöntemleri deney tasarımıyla en verimli şekilde uygulaması nedeni ile Taguchi'ye bu laboratuvarın Araştırma ve Geliştirme bölümünde verimlilik konusunda sorumluluk verilmiştir. Böylece, Taguchi kalite mühendisliğinin temelleri burada atılmıştır. Süreç gelişiminin gerçekleştiği yaklaşık 45 yıllık zaman diliminde de Taguchi yöntemi tüm dünya endüstri topluluklarından ve akademik topluluklardan büyük övgü almış ve saygı görmüştür [93].

Taguchi yönteminin dayandırıldığı kuramsal esaslardan; kayıp fonksiyonu, performans değişkenliği, değişkenlik ve varyans analizi, F testi ve katkı yüzeylerinin belirlenmesi, tam faktöriyel diziler ve kesirli faktöriyel diziler hakkında daha fazla bilgi ilgili literatürden edinilebilir [93, 94, 95, 96].

5.2. Ortogonal Diziler

Matematikte, aynı düzlemdeki A ve B vektörlerinin ortogonal olması, iki vektörün dik açı ile birleştiğini belirtir. Başka bir ifade ile B vektörünün A vektörüne izdüşümü ya da tam tersi sıfıra eşittir. Bu durumda iki vektör birbirinden bağımsızdır.

Deneyisel matris kapsamında ortogonal, istatistiksel açıdan bağımsız olmak demektir. Tipik bir ortogonal dizide bütün kolonlardaki düzeyler eşit sayıda

bulunur. İstatiksel bağımsızlık ile ilişkili olarak bu denge fikri daha da ileri giderek basit olarak her kolonda düzeylerin eşit sayıda olması anlamına gelir [93].

Taguchi yöntemiyle yapılan deney tasarımı temel, ortogonal dizilerdir. Taguchi yönteminde tam faktöriyel ve kesirli faktöriyel gibi klasik tasarım çeşitleri kullanılabilmesine rağmen, ortogonal diziler Taguchi deney tekniği ile gelenekselleşerek birleşmiştir. Ortogonal diziler, elde edilen az miktardaki veri ile anlamlı ve onaylanabilir sonuçlara ulaşmada çok verimlidir. Aynı zamanda, ortogonal dizilerin kullanıldığı deney tasarımları anlaşılır ve izlenecek yolları da kolaydır. Taguchi, ortogonal dizileri sadece bir faktörün çalışmadaki ortalama sonucu ne kadar etkilediğini hesaplamak için değil, aynı zamanda ortalama sonuçtaki değişkenliği yada sapmayı hesaplamak için de kullanmıştır. Ayrıca, ana etkenler denilen kontrol faktörlerini ve onların etkileşimlerini çizimle göstermek için doğrusal grafiği geliştirmiştir. Bunun sonucunda kontrol faktörleri ve onların etkileşimleri ayrıştırılabilmektedir [94].

Ortogonallığın kolonlar arasında ayrılması deneysel sonuçların yeniden yaratılabilmesindedir. Çünkü her kolon birbirine ortogonaldır ve eğer belirli bir faktörün bir düzeyindeki sonuçları ile diğer bir düzeyindeki sonuçları çok farklı ise bu durum, faktörün bir düzeyden diğerine değiştirilmesinin ölçülen performans karakteristiği üzerinde çok fazla etkisi olmasından dolayıdır. Etkili faktörün her bir düzeyi için diğer faktörlerin düzeyleri de eşit sayıda olduğu için, diğer faktörlerin etkisi yok edilmektedir. Böylece, belirli bir faktörün etkisi doğru tahmin edilebilmekte ve tahmin edilen etki, diğer faktörlerin etkisini içermemektedir.

Ortogonal dizilerin diğer bir avantajı da maliyetleridir. Ortogonal dizilerin tasarımı bütün faktör kombinasyonlarının test edilmesine gerek bırakmaz. Onüç tane üç düzeyli faktörün olduğu tam faktöriyel bir çalışmada toplam 1594323 (3^{13}) deney gerekmektedir. Daha fazla faktör ve düzey sayısı deney sayısını daha da arttıracaktır. Halbuki 27 deneyli bir ortogonal dizi ile de aynı önemli bilgilere sahip olunabilir. Bu nedenle, maliyetten kazancın yanında zamandan da kazanç vardır [95].

Tam faktöriyel ile tüm etkileşimler üzerinde çalışılmasına rağmen bu durum ortogonal diziler için söz konusu değildir. Ortogonal dizilerde tüm etkileşimlerle

çalışmak olası olmadığı için potansiyel olarak önemli olan etkileşimler planlama safhasında göz önüne alınarak, ortogonal dizilere katılır.

Genel olarak, ortogonal diziler faktörler arasında en az etkileşimin olduğu durumlarda daha iyi sonuç vermektedir. Taguchi, deneylerin tasarlanmasında faktörlere önem verilmesini önermiştir. Geçmiş teknik tecrübelerden faydalananak olası en az etkileşime neden olan faktörler kullanılmalıdır. L_{12} , L_{18} , L_{36} ve L_{54} ortogonal dizileri, tüm kolonlara az ya da çok etkileşimleri benzer şekilde dağıtan özel tasarlanmış bir grup diziye örnektir [94].

Ortogonal dizilerin anlaşılmasını kolaylaştırmak için, her bir ortogonal diziyi açıklayan standart sembollerin kullanılması önemlidir.

A: Yapılan deney sayısını,

B: Her kolondaki faktörlerin düzey sayısını,

C: Ortogonal dizideki kolon sayısını başka bir ifade ile toplam faktör ve etkileşim sayısını göstermek üzere her bir dizi $L_A (B^C)$ şeklinde gösterilebilir.

Ortogonal dizilerin hepsinde B sembolü tek olmayabilir. Örneğin, $L_{54} (2^1 \cdot 3^{25})$ ortogonal dizisinde 54 deney yapıldığını, 26 (25+1) faktör ve etkileşim olduğunu ve bu 26 faktörün 1 tanesinin 2 düzeyli, 25 tanesinin 3 düzeyli olduğunu göstermektedir. Kolonlardaki düzeyler, sayılarına bağlı olarak, 1, 2, 3... gibi gösterilebileceği gibi 0 ve X ya da + ve - ya da L, M, H gibi semboller de kullanılabilir [94].

5.3. İşaret/Gürültü Oranı

İşaret gürültü oranı genel olarak S/N ya da Z (θ) ile gösterilmektedir. Gürültü faktörlerine karşı duyarsızlığı sağlamada ölçüm aracı olarak kullanılan işaret gürültü oranı, parametre tasarımının temel taşlarından biridir. İşaret gürültü oranı analizi ile bütün sonuçlarda hem ortalama hem de değişkenlik hesaplamalara katılmaktadır. Böylece, bu analiz birçok analizin aksine iki boyutlu olmaktadır [95].

Sürekli, negatif olmayan ve sabit bir hedefi olan performans karakteristiği Y için, Taguchi, kayıp fonksiyonunun aşağıdaki üç durumuna göre üç işaret gürültü

oranı tanımlanmıştır: **daha küçük daha iyi, daha büyük daha iyi ve belirli bir hedef değer en iyi** [93].

Daha küçük daha iyi için;

$$S/N = -\log [(1/n) * \Sigma y_i^2] \quad (5.1)$$

Daha büyük daha iyi için;

$$S/N = -\log [(1/n) * \Sigma (1/y_i^2)] \quad (5.2)$$

Belirli bir hedef değer en iyi için;

$$\bar{y} = (1/n) * \Sigma y_i \quad (5.3)$$

ve

$$s^2 = [1/(n-1)] * \Sigma (y_i - \bar{y})^2 \quad (5.4)$$

olmak üzere

$$S/N = 10 \log [\bar{y}^2 / s^2] \quad (5.5)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Performans karakteristiği için ikili ayırım geçerli ise; geçer-geçmez, iyi-kötü gibi, iyi ürünlerin oranı p olmak üzere

$$S/N = 10 \log [p / (1-p)] \quad (5.6)$$

formülü kullanılmaktadır [93].

5.4. Deneylerin Yapılması ve Kontrol Faktörlerinin En İyi Değerlerinin Bulunması

Parametre tasarım deneyleri iki şekilde yapılabilir: Fiziksel deneyler ve bilgisayar ile benzetim [94].

İster fiziksel deneyler, isterse de bilgisayar ile benzetim yolu seçilsin izlenen yol hemen hemen benzerdir. Seçilen kontrol faktörleri ve gürültü faktörleri kombinasyonları tek tek deneye alınarak değerlendirilir ve sonuçları kaydedilir. Etkileşimler kontrol faktörlerinin düzeylerine bağlı oldukları için deneyin yapılması sırasında kontrol edilemezler. Bu nedenle, her deneyin yapılmasında test stratejisini gösteren belgelerde sadece kontrol faktörleri bulunur [96].

Değişik düzeylerde kontrol faktörleri kombinasyonundan oluşan her bir test, deney sırasında değişerek sonuçları etkileyen ve daha önceden bilinmeyen ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı korunabilmesi için, rassallaştırılır. Rassallaştırma birçok şekilde yapılabilmesine rağmen en çok şu üç yöntem kullanılmaktadır:

1. Tam rassallaştırma
2. Basit tekrarlama
3. Bloklar içinde tam rassallaştırma

Tüm seçeneklerin eşit seçilme hakkına sahip olmasına tam rassallaştırma denir. Deneylerin yapılma sırası rassal numara tablosu, rassal numara yaratıcısı yada çekilişle belirlenir. Tam rassallaştırmada da çeşitli stratejiler uygulanabilir. Her deneyin birden çok tekrarı varsa, bütün deneyler bir defa yapıldıktan sonra ikinci tekrarlar rassal olarak seçilebilir, ya da tüm deneyler tekrar sıralarına dikkat edilmeden seçilebilir.

Basit tekrarlama tüm deneyler eşit seçilme hakkına sahip olup seçildikten sonra bu deneyle ilgili tüm tekrarlar yapılmaktadır. Her bir deneyin kurulması ve değiştirilmesi zor ve çok maliyetli ise bu yöntem önerilir [94].

Herhangi bir kontrol faktörünün kurulması ve değiştirilmesi çok zor ya da maliyetli iken diğerininki kolay ve ucuz ise bloklar içinde tam rassallaştırma yapılır. Kurulması ve değiştirilmesi zor kontrol faktörünün düzey sayısına göre deney bloklara ayrılır. Bu faktörün her bir düzeyine bağlı deneyler rassal olarak

seçilir. Bu kontrol faktörünün ilk düzeyindeki deneyler tamamlandıktan sonra diğer düzeyindeki deneyler rassal olarak seçilir. Bu şekilde tüm deneyler bloklar halinde tamamlanır [95].

Pratik olarak, deneyin ortogonallığını korumak için her bir deneyin en az bir defa test edilmesi gerekir. Her deneyin birden fazla test edilmesi deneyin duyarlılığını arttırarak ana kütle ortalamasındaki küçük değişkenlerin belirlenmesine yardımcı olur. Yapılan deneyler çok maliyetli ve zor ise her bir deneyin tek testi yeterlidir, ancak deneyler kolay ve ucuz ise birden çok test yapılması deneyin güvenilirliğini arttırması açısından önemlidir.

Performans istatistiği ve faktör grafikleri en iyi faktör düzeylerinin bulunmasında temel araçlardır. Her bir faktörün düzeyleri için işaret gürültü oranı değerleri hesaplanır ve en yüksek değere sahip düzey seçilir [93]. Bu işlem tüm faktörler için tekrarlanarak en iyi faktör kombinasyonu oluşturulur. Grafikler, faktör etkilerinin ve varsa etkileşimlerinin etkisini görsel olarak belirlemede kullanılabilir. Faktör düzeyleri arasındaki farkların ve etkileşimlerin belirlenmesinde daha kolay olması nedeniyle faktör grafikleri tercih edilir [94].

Performans istatistiğinin özelliğine (belirli bir hedef değer en iyi, daha büyük daha iyi, daha küçük daha iyi) göre kullanılan eniyileme sürecide farklı olur. Tüm süreçlerin ortak yönü, performans istatistiğini enbüyükleyen kontrol faktör düzeylerinin en iyi ürün ya da üretim süreci faktör düzeyleri olarak belirlenebilmesidir.

En iyi kontrol faktör düzeyleri farklı performans karakteristikleri için farklı sonuçlar vererek çelişkiye neden olabilir. Bu çelişkiyi azaltabilmek için kontrol faktörlerinin her düzeydeki değerleri, performans istatistikleri, performans karakteristikleri, maliyetler ve işlemin zorluğu gibi ölçüler göz önüne alınarak bir tablo oluşturulur [93].

Kontrol faktörlerinin en iyi değerleri bulunduktan sonra bu değerler ile tahmini ortalama performans değeri belirlenir. Böylece, gerçek deney yapılmadan önce performansın alabileceği ortalama değer hakkında bilgi elde edilebilir [95].

5.5. Doğrulama Deneyinin Yapılması

Doğrulama deneyi önceki deneylerin sonunda elde edilen sonuçların onaylanmasında son basamaktır. Deneyin tasarlanmasında ve yapılmasında kullanılan analizin ve varsayımların doğruluğunu göstermede doğrulama deneyi önemli bir araçtır. Bu deney, seçilen kontrol faktörleri ve düzeylerinde ürün yada üretim sürecinin belirli bir şekilde hareket etmesini sağlayacağını onaylamak için kullanılır.

Deneylerin yapılmasında ortogonal dizilerin kullanılması nedeni ile en iyi kontrol faktör düzeylerini içeren deney çalışma süresince hiç denenmemiş olabilir. Bu nedenle, belirlenen düzeylerin gerçekten en iyi değerler olup olmadığını kontrol etmek için doğrulama deneyleri yapılır. Doğrulama deneyleri sonunda hesaplanan performans istatistikleri önceden hesaplanan performans istatistikleri ile karşılaştırılarak kontrol edilir.

Doğrulama deneyleri ortalaması tahmini performans ortalaması ile karşılaştırılır. Bu karşılaştırmalarda doğrulama deneyleri ortalamasının belirli anlam düzeyinde belirli bir güven aralığına düşmesi beklenir [96].

Doğrulama deneyleri sonuçları belirlenen performans ortalamaları güven aralığı sınırları içine düşerse, belirlenen kontrol faktörleri ve düzeyleri doğru seçildiği ve deneylerin başından itibaren yapılan tüm varsayımların doğru olduğu kararına varılır. Aksi durumda, nedenlerini araştırarak gerekli önlemleri almak için, performans karakteristiklerinin ve ölçüm sistemlerinin belirlenmesi ve performans karakteristiklerini etkileyen faktörlerin belirlenmesi ve sınıflandırılması bölümleri yeniden gözden geçirilir. Bu durumun nedenleri arasında ölçüm ya da hesaplama hataları, önemli kontrol faktörlerinin deney dışında tutulması ya da yanlış performans karakteristikleri seçimi olabilir. Seçilen kontrol faktörleri arasında etkileşimin olmadığı varsayımı da yanlış olabilir. Kontrol faktörleri arasında etkileşimin varlığı yeniden araştırılmalıdır. Tüm bu nedenlerin araştırılması sonucunda hata ya da hatalar bulunarak gerekli düzenlemeler yapılır [94].

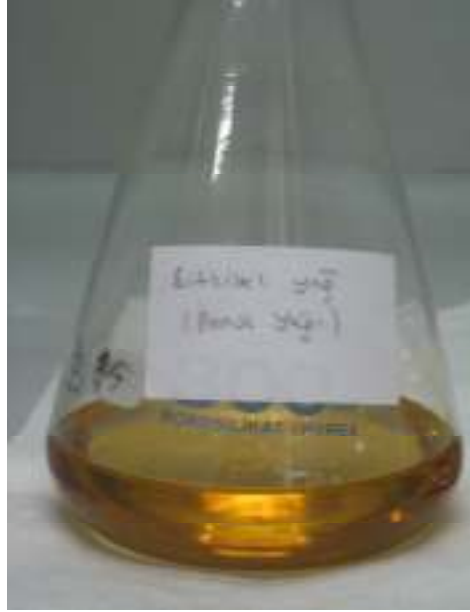
6. MATERYAL VE YÖNTEM

6.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Bitkisel, Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Bu bölümde, yapılan çalışmalarda kullanılan bitkisel ve kimyasal maddeler (merck kalitesinde), cihazlar, gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ve bu deneysel çalışmalarda uygulanan yöntemler hakkında bilgi verilmektedir.

6.1.1. Bitkisel ve kimyasal maddeler

- Kullanılan pamuk yağı Bağ Yağları Tic. ve A.Ş. İzmir'den temin edilmiştir.



Şekil 6.1. Pamuk Yağı

- Heptan
- Hidrojen Peroksit
- Sülfürik Asit
- Asetik Asit
- Metanol

- Fluoroborik Asit
- Buzlu (glacial) Asetik Asit
- 0,1 M'lık Hidrobromik asit
- 0,1 M'lık Sodyum Asetat çözeltisi
- 0,1 M'lık Gümüş Nitrat çözeltisi
- Eosin Y indikatörü
- Bazik İyon Değiştirici Reçine (Lewatit MP – 64 Bayer)
- Saf Su

6.1.2. Cihazlar

- Üç boyunlu balon joje
- Ayırma hunisi
- Su banyosu
- Hassas terazi
- Isıtıcılı manyetik karıştırıcı
- Kondenser
- Termometre
- Döner Buharlaştırıcı

6.2. Yöntem

6.2.1. Pamuk yağının epoksillenmesi

Pamuk yağının epoksilleme reaksiyonu sabit sıcaklık ve atmosfer basıncında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, pamuk yağının epoksillenmesi süreci Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. Bu süreç için sıcaklık, H_2O_2 , CH_3COOH , H_2SO_4 ve heptan miktarları deneysel parameter olarak belirlenmiştir. Deneysel parameter ve seviyeler hem literature bilgileri hem de daha önceki çalışma sonuçları gözönünde tutularak belirlenmiştir.

Deneysel planı oluşturabilmek için en uygun plan olarak $L_{25}(5^5)$ ortogonal dizi deney tasarımı seçilmiştir.

Çizelge 6.1. 'de belirtilen bu parametrelerden A sıcaklığı, B H₂O₂ mol / çift bağ mol sayısı oranını, C CH₃COOH mol / çift bağ mol sayısı oranını, D H₂SO₄ gr olarak 200 gr yağ için oranını, E ise Heptan gr olarak 200 gr yağ için oranını ifade etmektedir.

Bu parametreler ve bunlara ait seviyeler MINITAB[®] Release 14.1 istatistik programı kullanarak Çizelge 6.2'de belirtilen şekilde atanmıştır. Değişik seviyedeki faktörlerin kombinasyonundan oluşan her bir deney sırası, deney sırasında değişerek sonuçları olumsuz şekilde etkileyebilecek ve daha önceden bilineyen ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı korunabilmesi için basit tekrarlama yöntemi kullanılarak rassallaştırılmıştır. Rassallaştırılmış sırası Çizelge 6.2.'de verilmiş olup her deney iki seri halinde uygulanmıştır.

Çizelge 6.1. Epoksileme Basamağı İçin Parametreler ve Seviyeleri

Parametreler	Seviyeler				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
A- Sıcaklık, °C	35	45	55	65	75
B- H ₂ O ₂ mol / çift bağ mol sayısı	0.5	1	1.5	2.0	2.5
C- CH ₃ COOH mol / çift bağ mol sayısı	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
D- H ₂ SO ₄ gr / 200 gr yağ	0.5	1	1.5	2	2.5
E- Heptan gr / 200 gr yağ	0	15	30	45	60

Bitkisel yağın epoksillenme değeri Wij's metodu (**EK.A**) ile çift bağ konsantrasyonunu ifade eden iyot analizi ile hesaplanmaktadır. İyot değeri analizi ile hidrokarbon zincirindeki çift bağların açılma miktarları kontrol edilmektedir. Ancak açılan her çift bağdaki karbonlara bir oksijen atomu bağlanmayabileceğinden ve epoksileme reaksiyonu sonrasında gerçekleştirilmesi gereken hidroksileme reaksiyonlarında epoksi oksijen bileşimine göre reaktiflerin belirlenmesinden dolayı, bu çalışmada analiz yöntemi olarak % epoksi oksijen bileşimi (Oxirane Oxygen Content (OOC)) (**EK.B**) kullanılmıştır.

Çizelge 6.2. $L_{25}(5^5)$ orthogonal dizinde atanmış parameter ve seviyeleri

Deney Numarası	A	B	C	D	E
1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3
4	1	4	4	4	4
5	1	5	5	5	5
6	2	1	2	3	4
7	2	2	3	4	5
8	2	3	4	5	1
9	2	4	5	1	2
10	2	5	1	2	3
11	3	1	3	5	2
12	3	2	4	1	3
13	3	3	5	2	4
14	3	4	1	3	5
15	3	5	2	4	1
16	4	1	4	2	5
17	4	2	5	3	1
18	4	3	1	4	2
19	4	4	2	5	3
20	4	5	3	1	4
21	5	1	5	4	3
22	5	2	1	5	4
23	5	3	2	1	5
24	5	4	3	2	1
25	5	5	4	3	2

Pamuk yağının epoksillenmesini gerçekleştirmek için Şekil 6.2.'de gösterilen üç boyunlu balon jodeden oluşan sistem kullanılmıştır. Bu balon jokeyi istenilen değere ısıtmak ve içindeki karışımı sürekli karıştırmak için manyetik ısıtıcılı karıştırıcı kullanılmıştır. Balon joje içerisine 200 gram pamuk yağı doldurulduktan sonra üzerine uygun miktarlarda heptan ve asetik asit ilave edilmiştir. Balon joje homojen bir ısı dağılımı olması istendiğinden su banyosu içine yerleştirilmiştir. Buharlaşımdan kaynaklanabilecek olası madde kayıplarını önlemek için balon jojeye kondenser bağlanmıştır.

Isıtıcı manyetik karıştırı devreye alınarak sistemin istenen sıcaklık değerine ulaşması sağlanmıştır. Epoksilleme reaksiyonun doğasından kaynaklanan ekzotermiklik sebebiyle sistemin sıcaklığı sürekli kontrol altında tutulmuştur. Uygun miktarlardaki hidrojen peroksit ve sülfürik asit karışımı, istenilen reaksiyon sıcaklığına ulaşılmasından sonra, damlatma hunisi yardımıyla 1 saatlik periyotta balon joje içerisine ilave edilmiştir. Deney süresince, 1, 2, 4 ve 6. saatlerde alınan numuların epoksi oksijen değerleri ölçülmüş (EK.B'ye göre), optimizasyon çalışmalarında 4.saat verileri kullanılmıştır.

Belirlenen reaksiyon süresinin tamamlanmasından sonra elde edilen karışım ayırma hunisine alınmış ve epoksillenmiş pamuk yağı olan üst fazın ayrılması sağlanmıştır. Son ürünün epoksi oksijen değeri analizinde yapılmıştır.



Şekil 6.2. Deney Düzenegi

6.2.2. Pamuk yağının alkolizi (Hidroksillenmesi)

Epoksilleme basamağından elde edilen epoksi bitkisel yağın hidroksillenmesi, polyol üretiminde sıklıkla tercih edilen alkoliz ile gerçekleştirilmiştir. Epoksi bitkisel yağa saflaştırma yapılmasından sonra alkoliz işlemi uygulanabileceği gibi, saflaştırma yapılmadan da uygulandığı çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmada alkoliz işleminden önce epoksi bitkisel yağ, asidik olmasından (pH 2-3) dolayı saf su ile yıkanmıştır. Asitliği pH 4-5 aralığına

gelmesinden sonra bazik iyon değiştiri reçine yardımıyla pH 6-7 yapılarak nötralleşmesi sağlanmıştır. Daha sonra döner buharlaştırıcı yardımıyla içindeki su, heptan vb safsızlıklar alınmıştır.

Alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilecek ürünün (polyol) hidroksil değeri ölçümü, tüm polyol üreticilerin baz aldığı ASTM D 4274 D Metoduna (EK.C) göre yapılmıştır. Bu metota göre hidroksil değeri mg KOH / g olarak ifade edilmektedir.

Alkoliz (Hidroksilleme) basamağında epoksilleme reaksiyonunda da kullanılan şekil 6.1. 'deki düzenek kullanılmıştır. Üç boyunlu balon joje su banyosuna yerleştirilmiş, termometre, kondenser bağlantıları yapılmıştır.

Daha önceki çalışmalar ışığında belirlenen miktarlarda metanol, su ve fluoroborik asit üç boyunlu balon jojeye eklenmiş ve homojen bir karışım elde etmek için sürekli karıştırılmıştır. Karıştırma devam ederken sistem metanolün kaynama sıcaklığı 64,7 °C'ye ısıtılmıştır. Kaynama sıcaklığına ulaşıldığında, epoksillenmiş pamuk yağı balon jojeye hızlı bir şekilde ilave edilmiştir. 1 saat reaksiyon süresinin tamamlanması beklenmiştir. Bu reaksiyon süresi boyunca sıcaklığın metanolün kaynama nokatasında kalması sağlanmıştır. Elde edilen karışım, bazik iyon değiştiri ile nötrale edilmiştir. Vakum altında filtre edildikten sonra, artık su ve metanolün uzaklaştırılması için döner buharlaştırıcıya aktarılmıştır. Elde edilen saflaştırılmış pamuk yağı bazlı polyolün hidroksil değeri analizi ASTM D 4274 D Metoduna (EK.C) göre yapılmıştır.

Çizelge 6.3.'de bölüm 6.2.1'de elde edilmiş epoksillenmiş yağ örneklerinden birkaçının hidroksillenme koşulları (epoksillenmiş yağ, metanol, su ve asit miktarları) verilmiştir.

Çizelge 6.3. Alkoliz (Hidroksilleme) Reaksiyonu Koşulları

Numune Adı	Epoksi Oksijen Değer (%)	Epoksi Yağ (g)	Methanol (g)	Su (g)	Fluoroborik Asit (% 48'lik) (g)
Polyol 1	1,45	79	64,71	16,17	0,6624
Polyol 2	2,51	61	39,47	9,92	0,7949
Polyol 3	1,92	110	71,18	17,9	1,45

7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN BULGULAR

Bu bölümde, pamuk yağı ile Bölüm 6’ da belirtildiği üzere gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları verilmektedir.

7.1. Pamuk Yağının Epoksilleme Sonuçları

Pamuk yağının Bölüm 6.2.1. ‘de anlatıldığı şekilde Çizelge 6.1. ve 6.2 doğrultusunda gerçekleştirilen epoksilleme reaksiyonu sonucunda elde edilen epoksi oksijen oransal dönüşüm sonuçları Çizelge 7.1. (1.Seri) ve Çizelge 7.2. (2.Seri) de verilmektedir. Optimizasyon çalışmasında söz konusu bu serilerdeki 4. saatlik veriler kullanılmıştır.



Şekil 7.1. Epoksillenmiş Yağ Örneği

Çizelge 7.1. 2 Seri Epoksi (Oxirane) Oksijen Oransal Dönüşüm Sonuçları

Deney No	Sıcaklık (° C)	H ₂ O ₂ Mol Sayısı / Çift Bağ Mol sayısı	Asetik Asit Mol Sayısı / Çift Bağ Mol sayısı	H ₂ SO ₄ g / 200 g yağ	Heptan g / 200 g yağ	Oxirane Oransal Dönüşüm (%) 1.Saat 1.Tekrar	Oxirane Oransal Dönüşüm (%) 2.Saat 1.Tekrar	Oxirane Oransal Dönüşüm (%) 4.Saat 1.Tekrar	Oxirane Oransal Dönüşüm (%) 6.Saat 1.Tekrar	Oxirane Oransal Dönüşüm (%) 8.Saat 1.Tekrar
1	1	1	1	1	1	11,02	11,34	5,59	6,23	4,47
2	1	2	2	2	2	11,02	17,83	15,18	18,69	17,59
3	1	3	3	3	3	6,09	7,99	12,59	18,74	24,92
4	1	4	4	4	4	4,47	15,97	20,45	29,39	36,84
5	1	5	5	5	5	3,91	7,44	15,81	21,09	28,27
6	2	1	2	3	4	13,10	17,41	22,59	24,23	28,50
7	2	2	3	4	5	4,98	10,14	19,22	30,03	40,81
8	2	3	4	5	1	17,41	22,36	38,02	42,49	53,04
9	2	4	5	1	2	9,27	10,22	20,13	42,81	30,03
10	2	5	1	2	3	6,23	7,28	7,83	15,22	15,65
11	3	1	3	5	2	28,95	31,47	34,50	36,58	39,78
12	3	2	4	1	3	8,24	25,88	19,01	19,49	27,96
13	3	3	5	2	4	15,50	20,61	39,14	50,64	55,59
14	3	4	1	3	5	7,16	11,49	22,32	29,39	35,30
15	3	5	2	4	1	11,98	21,57	40,89	49,04	49,84
16	4	1	4	2	5	30,86	33,55	36,42	38,80	35,62
17	4	2	5	3	1	39,94	44,89	54,09	51,76	70,61
18	4	3	1	4	2	16,93	25,85	48,24	62,35	65,18
19	4	4	2	5	3	26,84	39,28	61,18	76,52	80,03
20	4	5	3	1	4	18,53	20,13	32,27	39,78	49,52
21	5	1	5	4	3	36,90	37,86	36,26	29,87	21,41
22	5	2	1	5	4	39,46	37,86	50,96	57,27	56,71
23	5	3	2	1	5	13,90	20,81	38,64	50,00	52,08
24	5	4	3	2	1	31,15	43,13	62,14	64,22	68,53
25	5	5	4	3	2	47,60	66,13	87,38	92,33	94,09

Çizelge 7.2. 2 Seri Epoksi (Oxirane) Oksijen Oransal Dönüşüm Sonuçları

Deney Numarası	Sıcaklık	H ₂ O ₂ Mol Sayısı / Çift Bağ Mol sayısı	Asetik Asit Mol Sayısı / Çift Bağ Mol sayısı	H ₂ SO ₄ gr / 200 gr yağ	Heptan gr / 200 gr yağ	Zaman (Saat)	Oxirane Oransal Dönüşüm (%) 1.Saat 2.Tekrar	Oxirane Oransal Dönüşüm (%) 2.Saat 2.Tekrar	Oxirane Oransal Dönüşüm (%) 4.Saat 2.Tekrar	Oxirane Oransal Dönüşüm (%) 6.Saat 2.Tekrar	Oxirane Oransal Dönüşüm (%) 8.Saat 2.Tekrar
1	1	1	1	1	1	1	4,71	6,25	9,90	12,56	15,65
2	1	2	2	2	2	2	7,51	8,95	14,70	18,37	29,07
3	1	3	3	3	3	3	5,02	8,05	13,12	18,69	22,89
4	1	4	4	4	4	4	7,51	13,26	17,89	24,92	30,51
5	1	5	5	5	5	5	4,79	7,40	13,05	19,49	27,48
6	2	1	2	3	4	5	11,33	16,77	25,08	26,52	31,79
7	2	2	3	4	5	1	10,38	14,86	25,56	29,23	34,19
8	2	3	4	5	1	2	12,78	22,36	35,62	40,73	46,96
9	2	4	5	1	2	3	7,35	14,14	23,16	27,64	38,34
10	2	5	1	2	3	4	4,31	5,43	10,38	12,14	14,38
11	3	1	3	5	2	4	22,76	28,27	30,67	33,55	34,82
12	3	2	4	1	3	5	6,96	14,06	14,38	24,60	29,06
13	3	3	5	2	4	1	14,22	26,36	40,42	52,40	58,79
14	3	4	1	3	5	2	11,34	11,34	17,73	23,80	28,75
15	3	5	2	4	1	3	22,20	32,91	41,21	44,41	50,80
16	4	1	4	2	5	3	32,75	34,66	37,03	36,74	35,46
17	4	2	5	3	1	4	21,73	41,21	63,74	53,04	72,20
18	4	3	1	4	2	5	27,32	36,26	51,92	60,38	69,49
19	4	4	2	5	3	1	27,32	47,12	72,20	74,28	79,39
20	4	5	3	1	4	2	16,77	24,12	40,10	46,81	54,47
21	5	1	5	4	3	2	34,60	35,94	32,91	27,00	18,37
22	5	2	1	5	4	3	46,96	53,04	60,70	66,61	63,90
23	5	3	2	1	5	4	18,21	32,75	44,25	50,64	55,59
24	5	4	3	2	1	5	25,56	44,57	69,65	71,57	57,03
25	5	5	4	3	2	1	48,95	67,89	91,21	93,13	96,49

7.2. Pamuk Yağının Hidroksillenme (Alkoliz) Reaksiyonu Sonuçları

Elde edilen epoksillenmiş bitkisel yağın, bölüm 6.2.3.'de belirtilen şekilde hidroksillenmesi sonucunda, elde edilen bitkisel yağ bazlı polyollerin ASTM D 4274 D Metoduna (EK.C) göre hidroksil sayısı sonuçları Çizelge 7.3.'de verilmiştir.

Çizelge 7.3. Epoksillenmiş Bitkisel Yağların Hidroksil Değerleri

Bitkisel Yağ Bazlı Polyol No	Deney No	Epoksi Oksijen Değeri (Oxirane OksijenDeğeri) (%)	Hidroksilleme Sonucu Hidroksil Sayısı (mg KOH / g)
1	Polyol 1	0,9	92
2	Polyol 2	3,41	168,33
3	Polyol 3	2,18	93,1

7.3. Bitkisel Yağ Bazlı Polyolden Esnek Sünger Üretimi Sonuçları

Bu bölümde 6.2.'de üretilen bitkisel yağ bazlı polyollerin esnek sünger üretiminde kullanılıp kullanılamayacağı araştırılmıştır. Bu amaçla ayrıca ticari bir bitkisel yağ bazlı polyolünde denemeleri yapılmıştır. Ticari bitkisel polyol Cognis firmasından temin edilmiş Sovermol 805 olup 160-185 mg KOH sayısına sahiptir.



Şekil 7.2. Poliürean Esnek Sünger Laboratuvar numunesi



(a)

(b)

Şekil 7.3. Hidroksillenmiş Epoksi Yağ Numuneleri (Bitkisel Yağ Bazlı Polyol); (a) Laboratuvarda yapılan, (b) Ticari soya yağı bazlı polyol

Formülasyonlar doğrultusunda laboratuvar ortamında sünger üretirken,

- ✓ Kimyasal karışımın döküleceği kalıp hazırlanır (karışımın yapışmaması için kalıbın içi tamamen kağıt ile kaplanır),
- ✓ Şekil 5.2.'de görüldüğü gibi plastik bir beher içine hassas terazide ilk önce polyol yada polyol karışımı tartılır,
- ✓ Aynı bir plastic beher gerekli miktarda TDI tartılır ve kullanılacak olan mikserin çok yakında bulunması sağlanır,
- ✓ Polyol içeren behere sırasıyla gerekli miktarlarda amin, silikon, su ve en son kalay katalizörü ilave edildikten sonra 5-10 saniye 1800-2300 rpm ile karıştırılır,
- ✓ TDI bu karışımın içine hızlı bir şekilde ilave edilir ve 10 -12-saniye çok yüksek devirde (1800-2300 rpm) karıştırılır.
- ✓ Hızlı bir şekilde daha önce hazırlanan kalıp içerisine duvardan süzülecek şekilde döküm yapılır.



Şekil 7.4. Bitkisel Yağ Bazlı Polyol ile Üretilen Poliüretan Esnek Sünger Deneme Numunesi

Reaksiyonun tamamlanması beklenir ve sünger kalıp içinden çıkarılarak, gözenek yapısı, yoğunluğu ve diğer özellikleri kontrol edilir. Şekil 7.4.'de Deneme 5 formülasyonu ile elde edilen poliüretan esnek sünger görülmektedir. Çizelge 7.4.'de Sovermol 805 ve çalışmalar sonucu elde edilen bitkisel yağ bazlı polyollerin (Çizelge 7.3) kullanıldığı poliüretan sünger formülasyonları, elde edilen süngerlerin gözlem ve test sonuçları verilmiştir.

Çizelge 7.4. Bitkisel Yağ Bazlı Polyoller ile Poliüretan Esnek Sünger Üretimi

Kimyasal Adı	28kg/m³ Standart Formül(1)	Deneme (2)	Deneme (3)	Deneme (4)	Deneme (5)
Petrol Türevli Polyol (g)	100	80	88,57	90	90
Polyol1 (g)			11,43		
Polyol2 (g)				10	
Sovermol805 (g)		20			
Polyol3 (g)					10
TDI(g)	42,97	47,61	44,72	44,72	44,72
Index	116	116	116	116	116
Su(g)	3,14	3,14	3,14	3,14	3,14
Amin (g)	0,1179	0,1179	0,1179	0,1179	0,1179
Kalay (g)	0,1	0,1	0,114	0,114	0,1730
Silikon (g)	0,5331	0,5331	0,6	0,6	0,6
Katkı Maddesi (g)	7	7	7	7	7
Yoğunluk (kg/ m ³)	29,51	32,2	Sünger oldu, ancak polimer bağları zayıf.	31,54	Polimer bağları sağlam, ancak yarıлма meydana geldi
Sertlik (TS 2706 EN ISO 2439 (% 40 , Newton)	36,60	34,77		28,72	
Elatikiyet (%)	42	32		32	

8. SONUÇ ve ÖNERİLER

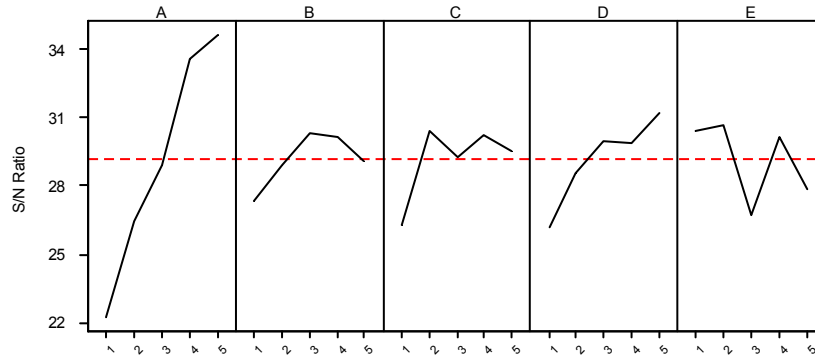
Petrol kaynaklarının sınırlı olması ve yenilenebilir olmaması, ayrıca çevre dostu ürünlere artan talepten dolayı dünyanın hemen her yerinde araştırmacılar, yenilenebilir kaynaklar üzerine çalışmaktadırlar. Poliüretan endüstrisi içinde, ana hammadde kaynağı olan polyol petrol türevli bir kimyasal olmasından dolayı bu kapsamda ilgi odağı olmuştur. Polyolün yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilmesi çalışmalarında doymuş ve doymamış bağlar içeren triglisertilere sahip bitkisel yağlar önemli bir yer tutmaktadır.

Bitkisel yağların polyle dönüştürülmesi için en yaygın kullanılan metot, yağın çift bağlarının peroksi asit, çözücü ve asit katalizör içeren epoksilleme reaksiyonu ile açılması, açılan bu bağlara oksijen bağlanması ve oluşan epoksi bileşiğinin uygun bir alkol, su ve katalizör yardımıyla hidroksillenmesidir.

Bu çalışmada pamuk bitkisel yağı hidrojen peroksit, asetik asit, sülfürik asit ve heptan varlığında epoksillenmiş ve elde edilen epoksi yağ metanol, su ve fluoroborik asit ile hidroksillenmiştir. Bu kapsamda gerçekleştirilen epoksilleme reaksiyon parametre ve seviyeleri Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir.

Yapılan çalışmalarda maksimum epoksi oksijen oransal dönüşüm değeri elde etmek için parametrelerin S/N oranları bulunmuştur. Şekil 8.1.de bu sonuçların grafiği gösterilmiştir. Çizelge 8.1. de S/N oran grafiğindeki seviyeler açıklanmıştır. Ayrıca bu verilerin Varyans Analizi (ANOVA) %95 güven aralığı seçilerek yapılmış ve Çizelge 8.2. de verilmiştir.

Main Effects Plot for S/N Ratios



Şekil 8.1. Maksimum epoksi oksijen oransal dönüşüm değeri elde etmek için parametrelerin S/N oranı grafiği

Çizelge 8.1. S/N oranı grafiğindeki seviyeler

Parametreler	Seviyeler				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
A- Sıcaklık, °C	35	45	55	65	75
B- H₂O₂ mol / çift bağ mol sayısı	0.5	1	1.5	2.0	2.5
C- CH₃COOH mol / çift bağ mol sayısı	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
D- H₂SO₄ gr / 200 gr yağ	0.5	1	1.5	2	2.5
E- Heptan gr / 200 gr yağ	0	15	30	45	60

En iyi faktör seviyelerinin belirlenmesinde kullanılan temel araçlardan biri de her parametre için elde edilen S/N (İşaret/Gürültü) oranı grafiğidir. Bu grafikte her bir parametrenin maksimum epoksi oksijen oransal dönüşüm değeri elde etmedeki etkisi görülmektedir. Şekil 8.1.deki grafik incelendiğinde maksimum epoksi oksijen değeri elde etmek için en iyi faktör seviyelerinin kombinasyonu : 75 °C sıcaklık, H₂O₂ mol / çift bağ mol sayısı=1,5, CH₃COOH mol / çift bağ mol

sayısı= 0,4 , H_2SO_4 gr / 200 gr yağ= 2,5 ,Heptan gr / 200 gr yağ =15 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 8.2. Maksimum epoksi oksijen oransal dönüşüm değeri için hesaplanan varyans analizi değerleri

Faktörler	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Sıcaklık, °C	4	13375,65	3343.91	51,81	0,0000
H_2O_2 mol / çift bağ mol sayısı	4	887,39	221,85	3,44	0,020
CH_3COOH mol / çift bağ mol sayısı	4	707,68	176,92	2,74	0,0480
H_2SO_4 gr / 200 gr yağ	4	1851,85	462,96	7,17	0,0000
Heptan gr / 200 gr yağ	4	2058,78	514,70	7,97	0,0000
Hata	29	1871,88	64,55		
Toplam	49	20753,24			

Çizelge 8.2.'den maksimum epoksi oksijen oransal dönüşüm değeri eldesi için hesaplanan varyans analizindeki F (Fisher İstatistiği) değerlerine bakıldığında sıcaklık faktörü değerinin diğerlerinden daha büyük olması nedeniyle bu faktörün en etkin olduğu ve diğer en etkin faktörlerin sırasıyla heptan miktarı, H_2SO_4 miktarı, H_2O_2 mol / çift bağ mol sayısı, CH_3COOH mol / çift bağ mol sayısı olduğu görülmüştür.

p değerleri ise faktörler arasındaki tutarlılığı gösteren bir parametredir. Bu değer bire yaklaştıkça faktörlerin sonuca olan etkisinin azaldığını ve faktörler arasındaki etkileşimin fazla olduğunu gösterir. Çizelge 8.2. incelendiğinde CH_3COOH mol / çift bağ mol sayısı için hesaplanan p değerinin diğerleri ile karşılaştırıldığında yüksek olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla bu faktörün maksimum epoksi oksijen oransal dönüşüm değeri elde etmek seçilen faktörlerin içinde en düşük tutarlılığa sahip parametredir. Bir diğer deyişle, bu değer büyük olması bu faktörün rastgele ortaya çıktığını da gösterir.

Maksimum epoksi oksijen oransal dönüşüm değeri elde etmek için en iyi faktörlere karşılık gelen deney, rassallaştırılmış deney planında yer almayabilir. Bu durumda faktörlerin optimum seviyeleri için ortogonal dizinin dengelenmemiş karakteristliği kullanılarak performans değerleri tahmin edilebilir. Minitab® programı kullanılarak 4.saat sonunda elde edilebilecek maksimum epoksi oksijen değeri % 4,70(oransal dönüşüm değeri % 75,054) tahmin edilmiştir. Doğrulama deneyi yapıldığında elde edilen sonuçlar Çizelge 8.3.'de verilmiştir.

Çizelge 8.3. Doğrulama Deneyi ve Sonuçları

No	Sıcaklık (°C)	H ₂ O ₂ Mol Sayısı / Çift Bağ Mol sayısı	Asetik Asit Mol Sayısı / Çift Bağ Mol sayısı	H ₂ SO ₄ g / 200 g yağ	Heptan g / 200 g yağ	Oxirane Oksijen Oransal Dönüşüm Değeri(%) 4.Saat
1	5	3	2	5	2	74,44
2	5	3	2	5	2	75,08
Ortalama						74,76

Çizelge 8.3.'den de görüleceği üzere 4.saat sonunda elde edilen ortalama sonuç, yine 4.saat sonunda tahmin edilen değere çok yakın olup bu sonuç % 95 güven aralığında hesaplanan alt ve üst limitler arasında yer almaktadır. Bu değerler:

Alt limit: 52,813

Üst limit: 97,34

olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, bulunan bu sonuç, bitkisel yağın epoksillenmesinde, maksimum epoksi oksijen oransal dönüşüm değeri elde edilmesine yönelik olarak yapılan yapısal optimizasyonda seçilen faktörlerin uygun olduğunu göstermiştir.

Bu çalışma kapsamında elde edilen bazı epoksillenmiş bitkisel yağ bazı polyoollerin hidroksilenmesi de gerçekleştirilmiştir. Epoksilleme reaksiyonunun pek çok parametreye bağlı olması ve komplike reaksiyonlar içermesinden dolayı bitkisel yağdan polyol üretiminin en önemli aşamasını teşkil etmektedir. Bu nedenle optimizasyon çalışmaları bu reaksiyon üzerinde yapılmıştır.

Bitkisel yağların epoksillenmesi ve hidroksillenmesi ile ilgili olarak Türkiye’de çok fazla çalışma yoktur. Çalışmalara ilk başlandığında çift bağların sayısını gösteren iyot sayısı analizi ile epoksillenme verimi ölçülmüştür. Ancak her açılan çift bağa oksijen bağlanmama ihtimalinden dolayı ardından gelecek reaksiyon hidroksilleme olduğu için epoksi oksijen bileşimi analizi kullanılmıştır.

Epoksillenmiş yağın hidroksillenmesinde kullanılan reaktif miktarları, daha önceki çalışmalar ışığında belirlenmiştir. Hidroksilleme reaksiyonu sonucu elde edilen bitkisel yağ bazlı polyollerin miktarları, kullanılan reaktor ve sisteminden dolayı az miktarda olduğu için poliüretan esnek sünger denemelerinde yüksek oranlarda kullanılamamıştır.

Miktarların yeterli olmaması sebebiyle formülasyonlarda denemeler ancak birer kez yapılabilmektedir. Katalizör miktarları ile düzenleme yapıp yeniden döküm yapılmasına imkan olmamıştır. Petrol bazlı polyol yerine % 10 oranında kullanılan bitkisel yağ bazlı polyol ile üretilen süngerden (Çizelge 7.4. Deneme 5) yararlanmadan dolayı numune alınıp, testleri yapılamamıştır. Ancak süngerin yapısını bozmadığı belirlenmiştir (Bölüm 7.3.).

KAYNAKLAR

- [1] <http://urethanestechology.blogspot.com/>
- [2] Abisaleh,T., Anderson, M ve ark., *The Polyurethanes* , John Wiley&Sons, LTD, The United Kingdom, 17, 18, 19, 2002.
- [3] Ron Herrington, Kathy Hock., *Dow Polyurethanes, Flexible Polyurethane Foams*, 23-25, 1997.
- [4] Lovering, E.G, Laidler, K.J., “Thermochemical Studies of Some Alcohol Isocyanate Reactions,” *Can.J.Chem.*, 40, 26-30,1962.
- [5] Kurzer F., “Biuret and Related Compounds,” *Cell.Polym.* , 9/2, 69-83,1990.
- [6] Saunders, J. H.; Hansen, R. H., “The Mechanism of Foam Formation, In Plastic Foams, Part I” Marcel Dekker, New York, 23–108, 1972.
- [7] Abbate, F.W., “Guide to formulatin and compounding polyurethanes,” *Plast.Cmpd*, 9/4, 20, 23-24, 26-27, 1986.
- [8] Hill, B.G., “Polyols for Urethanes,” *Chemtech*, 613-616, Oct, 1973.
- [9] Dege, G.J, Harris R.L, MacKenzie J.S., “Terminal Unsaturation in Polypropylene Glycol,” *J.Amer.Chem.Soc.*, 81, 3374-3379, 1959.
- [10] Steiner E.C, Pelletier R.R, Trucks R.O., “A Study of the Polymerization of Polypropylene Oxide Catalyzed by Anhydrous Potassium Hydroxide,” *J.Amer.Chem.Soc.*, 86, 4678-4686, 1964.
- [11] David, D.J., Staley, H.B., “Analytical Chemistry Of The Polyurethanes,” Vol 16,Part III., Wiley-Interscience: New York, 291-292, 12, 2,39, 1969.
- [12] Penati, A., Maffezzoni, C., Moretti, E., “Practical and Theoretical Molecular Weights in Polyaddition Reactions of Ethylene and Propylene Oxide,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 1059–1071, **1981**.
- [13] Powell, D.G., Puig, J.E., van Leuwen, B.G., “Polyols and Requirements for Ambient Cure Foams”, *J. Cell Plast.*, 8/2, 90-99, **1972**.
- [14] Carey, M.A., Wellons, S.L., Elder, D.K., “ Rapid Method for Measuring The Hydroxyl Content of Polyurethane Polyols”, *J.Cell Plast.*, 20/1, 42-48, 1984.
- [15] Turler, P.A. ve Pierantonio., “ Rapid Hydroxyl Number Determination by Near Infrared Reflectance Analysis”, *J.Cell Plast.*, 20/4, 274-278, 1984.

- [16] "Influence of Catalysts On The Chemistry Of "One- Shot" Polyether UrethaneFoams", Dow Chemical Company, Form No. 125-281-60.
- [17] Burchell, D.J., Porter, J.R., "Rheological Analysis of Modulus Growth: A Probefor Determining the Strength of Reacting Urethane Systems", Proceedings ofThe SPI-32nd Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference,Technomic: Lancaster, Pa, 144-148, 1989.
- [18] "Solid Technical Support for Flexible Foam Slabstock Producers," The Dow Chemical Company, Form No. 109-925-389, 10.
- [19] Herrington R., ve Hock K., *Flexible Polyurethane Foams* 2nd Ed., The Dow Chem Co., 1998.
- [20] Bayer A.G 1979, Dow Chemical, 1982.
- [21] Erol, S., *Esnek poliüretan sünger üretim teknolojisi ve üretim sisteminde sıcaklık dağılımının modellenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 22, 1988
- [22] Reilly, A.F., "Urethane Slab Foam for Furniture and Automotive Markets," Chem. Eng. Prog., 63/5, 104-108, 1967.
- [23] Listemann, M.L., Wressell, A.L., Lassila, K.R., Klotz, H.C., Johnson, G.L., Savoca, A.C., "Proc Polyurethane World Cong 1993,"595-608.
- [24] Hersch, P., "Choosing and Using the Right Silicone Surfactant for Urethane Foams," Plast. Tech., 13/12, 49-53, 25, 1967.
- [25] Bryant, R. M., Stewart, H. F., "The Chemistry of Silicone Surfactants for Urethane Foams," J. Cell Plast., 9/2, 99-102, **1973**.
- [26] Brydson, J.A., *Silicones and Other Heat-resisting Polymers*, In Plastics Materials; Butterworth Scientific, Londra, 1982, 730-766, 27.
- [27] Boudreau, R. J., "How Silicone Surfactants Affect Polyurethane Foams, Mod. Plast," 133-147, Ocak, **1967**.
- [28] Frey, J.H., "Design of a New Silicone Surfactant for Flexible Slabstock Polyurethane Foam", SPI Polyurethanes Conference, Technomic, Lancaster, Pa., 224-229, 1995.
- [29] Snow, S.A., Fenton, W.N., Owen, M.J., "The addition of Polyoxyethylene/polyoxypropylene block copolymers to silicone surfactant

- systems to improve the porosity of flexible polyurethane foam,” J. Cell. Plast., 26, 172-182, 1990.
- [30] Canon., “Load-Bearing Properties of Flexible Urethane Foam,” *Plast. Tech.*, 1962, 8/4, 26-32.
- [31] Mack, G.P., “Effect of tin catalysts on physical properties of cellular urethane,” *Mod. Plast*, 42/4, 148-160, 194, 1964.
- [32] Nas, S., Gökalp, H.Y. ve Ünsal, M., *Bitkisel Yağ Teknolojisi* Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Matbaası, Denizli, 2-14, 2001,
- [33] Nas, S., Gökalp, H.Y. ve Ünsal, M., *Bitkisel Yağ Teknolojisi*, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Matbaası, Denizli, 15-16, 2001.
- [34] Kayahan, M., *Yağ Kimyası*, ODTÜ Yayıncılık, Ankara, 2003.
- [35] Nas, S., Gökalp, H.Y. ve Ünsal, M., *Bitkisel Yağ Teknolojisi*, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Matbaası, Denizli, 17-19, 2001.
- [36] Nas, S., Gökalp, H.Y. ve Ünsal, M., *Bitkisel Yağ Teknolojisi*, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Matbaası, Denizli, 19-29, 2001.
- [37] Nas, S., Gökalp, H.Y. ve Ünsal, M., *Bitkisel Yağ Teknolojisi*, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Matbaası, Denizli, 30-31, 2001.
- [38] FAO, 2005, www.fao.org
- [39] www.tarimmerkezi.com/yazar-kose.php?hid=497
- [40] Nas, S., Gökalp, H.Y. ve Ünsal, M., *Bitkisel Yağ Teknolojisi*, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Matbaası, Denizli, 43-46, 2001.
- [41] Kızılaslan, H. ve Onurlubaş, H.E., *Türkiyede Bitkisel Yağ Sanayindeki Gelişmeler ve Geleceğe Yönelik Beklentiler*, 14, Mayıs 2007.
- [42] Anonim, USDA-FAS, *oilseed: World Market and Trade* www.fas.usda.gov
- [43] Kızılaslan, H. ve Onurlubaş, H.E., “Türkiyede Bitkisel Yağ Sanayindeki Gelişmeler ve Geleceğe Yönelik Beklentiler”, Mayıs 2007, 23.
- [44] Anonim, İzmir Ticaret Borsası İktisadi Raporları, No: 82, 2003.
- [45] Otey, F.H, Zagoren, B.L ve Mehlretter, C.L., *Industrial & Engineering Chemistry, Product Research and Devolopment*, 2, 4 ,256, 1963.

- [46] Leitheiser, R.H., Impola, C.N., Reid, R.J. ve Otey, F.H., *Industrial & Engineering Chemistry, Product Research and Devolopment'*, 5, 3, 276, 1996.
- [47] Otey, F.H., Zagoren, B.L. ve Mehltreter, C.L., *Industrial & Engineering Chemistry, Product Research and Devolopment*, 14, 4, 228, 965.
- [48] Otey, F.H., Zagoren, B.L. ve Mehltreter, C.L., *Journal of Cellular Plastic*, 8, 3, 156, 1972.
- [49] O'Rourke, M. ve Marshall, R.J., *Chemical Engineering, Access Intelligence*, 102, 5, 21, 1995.
- [50] Chian, K.S. ve Gan, L.H., *Journal of Applied Polymer Science*, 68, 3, 509, 1998.
- [51] D.Reed., *Urethanes Technology*, 14, 2, 20, 1997.
- [52] Höfer, R., Grützmacher, P. ve Wettfechtel, A., *The Journal of Coatings Technology*, 69, 869, 65, 1997.
- [53] Hinz, W, Horn, P ve Larbig, H., "Proceedings of the SPI Annual Technical / Marketing Conference, Polyurethanes 95" Chicago,IL,USA, 230, 1995.
- [54] Mark, H.F., Grayson., M. ve D.Eckroth., "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology," *Third Edition, 1979, Volume 1*, Wiley, New York, NY, USA, 644-678.
- [55] Petrovic, Z.S., Zlatanica, A., Lava, C.C. ve Sinadinovic-Fiser,S., *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 5, 293, 2002.
- [56] Höfer, R. Daute, P. Grützmacher ve Wettfechtel, A., "Informations Chimies", 362, 95, 1994.
- [57] Heinemann, T. Scholl, H.J. ve Welte, R., " Proceeding of Polyurethanes," EXPO 96 Conference, Las Vegas, NY, ABD, 1-15
- [58] Petrovic, Z.S. ve Fajnik, D.J., "Journal of Applied Polymer Science", 29, 4, 1031, 1984.
- [59] Tran, N.B. Vialle, J. ve Pham, Q.T., "Castor oil-based polyurethanes: 1. Structural characterization of castor oil-nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups", *Polymer*, **38**, 10, 2467, 1997.

- [60] Tran, N.B. ve Pham, Q.T., “Castor oil-based polyurethanes: 2. Tridimensional polyaddition in bulk between castor oil and diisocyanates-gelation and determination of $F_w(\text{OH})$ ”, *Polymer*, **38**,13, 3307, 1997.
- [61] [http:// finance.indiamart.com/markets/commodity/castor-oil.html](http://finance.indiamart.com/markets/commodity/castor-oil.html).
- [62] Athawale, V.D. ve Kolekar, S.L., “ Journal of Applied Polymer Science,” 75, 6, 825, 2000.
- [63] Baser, S.A ve Khakha D.V., *Cellular Polymers*, 12 ,5, 390, 1993.
- [64] Jadhav, J.Y., *International Journal of Polymeric Materials*, 11,3, 151, 1986.
- [65] Otey, F.H. Bennett, F.L. Zagoren, B.L ve Mehlretter, C.L., *Industrial & Engineering Chemistry, Product Research and Development*, 4,4,228, 1965.
- [66] Ionescu, M. Mihai, S. Stepan,E. Robibu, C ve Preoteasa, V., “ In the proceeding of APC Polyurethanes 2001 Conference” Colombus, OH , USA, 607, 2001.
- [67] Athwale, V.D. Pillay, P.S ve Koleka S.L., “European Coatinngs Journal,” 1-2, 18 2001.
- [68] Wojcik, R.T., “Polyurethane Coating from Raw Materials to End Products” Technomic Publishing Company Inc., Lancaster, PA, USA, Bölüm 2.
- [69] Boiteux, J.P., Brancq, B., Lecocu, N., Lousssayre, F., *Societe d' Exploitation de Produits pour les Industries Chimiques*, US, 5108661, 1992.
- [70] Brunerre, L.W., “in NonionicSurfactants”, Volume 1, Ed., Schick, M.J, Marcel Dekker Inc., NewYork, ABD, 395-403, 1967.
- [71] Petrovic, Z.S., Guo, A. ve Javni, I., Pittsburg University, US 6107433, 2000.
- [72] Javni, I ve Petrovic, Z.S., *Proceeding of Antec 97*, Toronto, Volume 1, Canada, 791, 1997.
- [73] Guo, A., Cho, Y., ve Petrovic, Z.S., “Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 2000”, 38, 21, 3900.
- [74] Mannari, V., Guo, Y., Hardski, J ve Maddingill, J., “in Proceedings of the 94 th American Oil Chemists Society Annuall Meeting” Kansas City, MI, USA, 76, 2003.
- [75] Javni, I., Petrovic, Z.,Guo,A. ve Fuller, R., *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 8, 1723, 2000.

- [76] D.Chaser, ve Hughes, M.J., *Noveon IP Holdings Corporatio*, ABD, WO 0329182, 2003.
- [77] Petrovic, Z.S., Javni, I Guo., ve Zhang, W., Pittsburg University, US 6573354, 2003.
- [78] Petrovic, Z.S., Javni, I Guo., ve Zhang, W., Pittsburg University, US 6686 435, 2004.
- [79] Petrovic, Z.S., Javni, I Guo., ve Zhang, W., "Proceedings of the API Polyurethanes EXPO 2000," Boston, MA, USA, 323, 2000.
- [80] Döbler, C., Mehltreter, G.M., Sundermeier, U. ve Beller, M., "Journal of the American Chemical Society," 122, 42, 102892000,.
- [81] Kobayashi, S., Endo, M. ve Nagayama, S., "Journal of the American Chemical Society," 121, 48, 11229, 1999.
- [82] Warvel, S., Klaas, M.R. ve Sojka, M., *Solvay Interlox GmnH*, US 5344946, 1994.
- [83] Mukaiyama, T. ve Yamada, T., "Bulletin of the Chemical Society of Japan," 68, 1, 17-35, 1995.
- [84] Clerici, M. ve Patrisia, I., "Designing Chemistry for the Environment, ACS Symposium Series, NO.626," ACS, W ashington, DC, USA, 59-68, 1996.
- [85] Bhaumik, A. ve Tatsumi, T., "Journal of Catalysis", 176, 2, 305, 1998.
- [86] Kandamarachchi, P., Petrovic, Z.S., Guo, A., *and Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 184, 1-2, 65, 2002.
- [87] Kandamarachchi, P., Petrovic, Z.S., Demydov, D. ve Guo, A., *Journal of American Oil Chemists Society*, 2002, 79, 12, 1221.
- [88] Zlatanovic, A., Petrovic, Z.S. ve Dusek, K., *Biomacromolecules*, 3, 5, 1048, 2002.
- [89] "Dimerised Fatty Acids Technology for Use in Polyurethanes, UNICHEMA", Chicago, IL, USA, 2000.
- [90] Daute, P., Grutzmacher, R., Höfer, R. ve Wastfechtel, A., "Fats Science and Technology," 3, 91, 1993.
- [91] Ionescu, M., *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Rapra Technology, Shawbury, UK, 468, 2005.

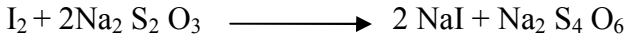
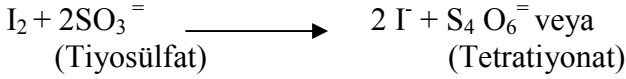
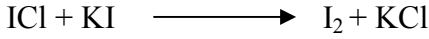
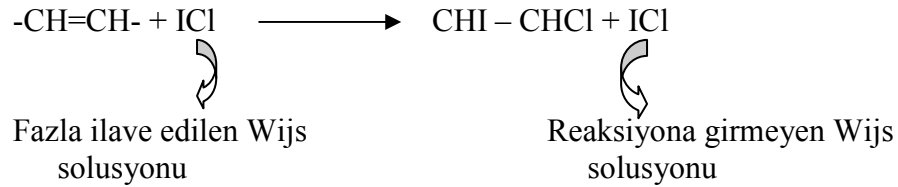
- [92] French, W.H., *In Situ Epoxidation Process*, ABD, Patent No: 3360531, 1967.
- [93] Akyalçın, L., *Polimer elektrolit membran yakıt hücresindeki membran elektrolit bileşkesinin platin buharı püskürtme yöntemiyle üretimi ve en iyileştirilmesi*, Doktora tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, 2007.
- [94] Kağmcıoğlu, C.H., *Üretim Öncesi Kalite Kontrolünde Taguchi Yöntemi ve Kükürtdioksit Giderici Sitrat Yöntemine Uygulanması*, Doktora tezi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, 1998.
- [95] Roy, R. K., *Design of experiments using the Taguchi approach*, Wiley, A.B.D., 2001.
- [96] Logothetis, N. ve Wynn, H. P., *Quality Through Design*, Oxford, Clarendon Press, İngiltere, 198
- [97] <http://www.gidacilar.net/yagli-tohumlarda-kalite-kontrolu-t137.html>
- [98] Paquot, C., “Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, Part-1, 5”, Basım.PergamonPress,Almanya, 52–93, 1979.
- [99] Hansen, L.I., ve Sodgwick, G.O., *Epoxized Oils*, ABD, Patent No: 3051729, 1962.
- [100] Petrovic, Z.S., Javni, I., ve ark., *Modified Vegetable Oil- Based Polyol*, ABD, Patent No: 2006/0041157 A1, 2006.
- [101] Dinda, S., Patwarshan, A.V., ve ark., *Epoxidation of Cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids*, 2007.
- [102] Abu Hassan, Tuan İsmail, T.N.M., ve ark., *Process to Produce Polyols*, ABD, Patent No: 2008/0293913 A1, 2008.

EK.A

WIJS METODU ile İYOT SAYISI TAYİNİ

İyot sayısı, 100 kısım yağın bağlayabildiği iyot miktarını gösterir ve yağın doymuşluk, doymamışlık derecesi hakkında fikir verir.

İyot sayısı tayin edilirken yağ, Wijs çözeltisi içindeki iyot monoklorür ile muamele edilerek çift bağlara iyot bağlanır. İyot ancak elementel haldeyken yükseltgenir ve sodyum tiyosülfat ile bu durumda iken titre edildiğinden ortama KI ilave edilerek yağla bağlanmayan monoklorürdeki iyot, elementel hale getirilir. Sonra ayarlı sodyum tiyosülfat ile titre edilip miktarı bulunur.



Tahmini iyot sayısına göre belirlenen miktarda numune erlenmayer'e tartılır. Numune yağın çözünmesi için 15 ml karbontetraklorür ilave edilir ve iyice çalkalanır. Bunun üzerine 25 ml Wijs çözeltisi ilave edilir. Erlenmayerin kapağı kapatılarak yavaşça çalkalanır. Eğer tahmini iyot sayısı 150'nin altında ise 1 saat, iyot sayısı 150'nin üstünde, polymerize veya okside yağ ise 2 saat karanlık bir yerde bekletilir. Bu sürenin sonunda 20 ml %10'luk (m/v) KI çözeltisi ve 150 ml saf su konulur. 1 ml %1,0'lik taze hazırlanmış nişasta çözeltisi ilave edildikten sonra 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Titrasyona, sıvı renksiz hale gelinceye kadar devam edilir. Aynı işlemler şahit numune içinde tekrar edilir [97].

$$\text{İS} = ((V2-V1)/m) \times 1,269$$

V2 = şahit deneme için harcanan 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi (ml)

V1 = örnek için harcanan 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi (ml)

m = örnek ağırlığı (g)

EK.B

EPOKSİ OKSİJEN BİLEŞİMİ TAYİNİ

Bu çalışmada buzlu asetik asit içindeki hidrojen bromik asit kullanılan direk metot ile epoksillenmiş yağın epoksi oksijen bileşimi belirlenmiştir.

Bu metotta, 0,5 gram örnek 250 ml erlenmayere tartılır ve çözünmesi için 10 ml buzlu asetik asit ilave edilir. Üzerine 25 ml 0,1 molar buzlu asetik asit içinde hazırlanmış hidrobromik asit ve 20 ml 0,1 molar sodyum asetat ilave edilir. Sonrasında 0,1 gram jelatin ve 6 damla eosin Y indikatörü ve 30 ml saf su ilave edilir. 0,1 molar gümüş nitrat çözeltisi ile 15 saniye pembe renk sabit kalıncaya kadar titrasyon yapılır. Aynı prosedür şahit numune içinde yapılır. Ancak bu durumda 10 ml buzlu asetik asit ilave edilmeden, 0,1 molar sodyum asetat miktarı 35 ml alınır.

$$\% \text{ OCC} = \frac{(V_1 - V_2) * M * 1,6}{W}$$

V_1 = Şahit numune için harcanan gümüş nitrat hacmi (ml)

V_2 = Numune titrasyonunda harcanan gümüş nitrat hacmi (ml)

M = Hidrobromik asit çözeltisinin molaritesi

W = Numune ağırlığı (g)

Teorik % epoksi oksijen bileşimi (% oksirane oksijen bileşimi) aşağıdaki verilen eşitliğe göre aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır.

$$OO_{th} = [(IV_o / 2A_i) / (100 + (IV_o / 2A_i) A_o)] \times A_o \times 100$$

A_i : 126.9 (İyotun atomik ağırlığı)

A_o : 16.0 (Oksijenin atomik ağırlığı)

IV_o : Numunenin başlangıçtaki iyot değeri

Epoksi oksijen oransal dönüşüm yüzdesi (değeri);

$$= (OO_{deneysel} / OO_{th}) * 100$$

OO_{deneysel} (g / 100 g örnek) deneysel olarak elde edilen epoksi oksijen değeridir [98].

EK.C

ASTM D 4274 D METODU – HİDROKSİL DEĞERİ TAYİNİ

Polimerik bileşiklerin hidroksil değeri tayini için kullanılan bu metoda aşağıdaki prosedür izlenmelidir.

Ön Hazırlık;

Esterleşme Reaktifi: 111-116 gram ftalik anhidrat kahverengi bir şişeye tartılır. Üzerine 70 ml priding ilave edilir ve tamamen çözünüceye kadar çalkalanır. İçerisine 16-18 gram imidazol eklenir ve çözünmesi için karıştırılır. Kullanılmadan önce 1 gece karanlık bir ortamda bekletilmelidir.

Tayin prosedürü;

1. Öncelikle cam ısıya dayanıklı 3 adet şişe hazırlanmalıdır.
2. Her şişeye 25 ml esterleşme reaktifi tartılır. Tüm şişelere aynı pipet kullanılabilir ancak reaktifin şişe contalarına temas etmemesi sağlanmalıdır. Kör titrasyon numune eklenmeden yapılır.
3. Eşitlikdeki hesaplama göre belirlenen miktarda numune şişeler içine tartılır.

$$\text{Örnek büyüklüğü} = \frac{56,1}{\text{Yaklaşık Hidroksil Sayısı}}$$

4. Şişeler kapatılır ve çözünüceye kadar çalkalanır. Çözünmede problem varsa buhar banyosunda biraz ısıtılabilir.
5. Şişeler kumaş çantalar içine yerleştirilir ve 98 +/- 2 ° C'ye önceden ısıtılmış su banyosu içerisine yerleştirilir. Şişenin içinde karışımın tamamının su içinde kalması sağlanmalıdır.
6. 15 dk bekleme süresinden sonra şişeler su banyosundan çıkarılır ve kapakları yavaşça açılarak içinde ki buharın çıkması sağlanır.

7. Her şişeye 50 ml priding ve 10 ml saf su ilave edilir ve karıştırılır.
8. 2 dakika beklenir ve 0,5 ml priding içinde hazırlanmış (1 g / 100 ml) fenolftalein çözeltisi eklenir.
9. 0,5 Normal NaOH ile en az 15 sn pembe renk sabit kalıncaya kadar titre edilir.

Harcanan NaOH miktarından aşağıdaki eşitliğe göre hidroksil sayısı hesaplanır.

$$\text{Hidroksil Sayısı} = \frac{(B - A) * N * 56,1}{\text{Örnek Ağırlığı}}$$

B = Kör titrasyon için harcanan NaOH (ml)

A = Örnek için harcanan NaOH (ml)

N = NaOH Normalitesi