

**BİTKİSEL YAĞLARIN  $\text{KMnO}_4$  ORTAMINDA  
VİSİNAL DİOLLENMESİ İLE ELDE EDİLEN  
POLİOLLERDEN POLİÜRETAN ÜRETİMİ**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Serra Simge ÖZÜBEK**

**Eskişehir 2022**

**BİTKİSEL YAĞLARIN  $KMNO_4$  ORTAMINDA VİSİNAL DİOLLENMESİ İLE ELDE  
EDİLEN POLİOLLERDEN POLİÜRETAN ÜRETİMİ**

**Serra Simge ÖZÜBEK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Berrin BOZAN**

**(İkinci Danışman: Doç. Dr. Ömer Suat TAŞKIN)**

**Eskişehir**

**Eskişehir Teknik Üniversitesi**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Aralık 2022**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Serra Simge ÖZÜBEK'in "Bitkisel Yağların  $\text{KMnO}_4$  Ortamında Visinal Diollenmesi İle Elde Edilen Poliollerden Poliüretan Üretimi" başlıklı tezi 12/12/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek, "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

| <b><u>Jüri Üyeleri</u></b> | <b><u>Unvanı-Adı Soyadı</u></b> | <b><u>İmza</u></b> |
|----------------------------|---------------------------------|--------------------|
| Üye (Tez Danışmanı)        | : Prof. Dr. Berrin BOZAN        | .....              |
| Üye                        | :Prof. Dr.Çağlayan Açıköz       | .....              |
| Üye                        | :Dr. Öğr. Emir Zafer Hoşgün     | .....              |

Prof. Dr. Semra KURAMA  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

## **DANIşMAN ONAYI**

Danışmanlığını yürüttüğüm Serra Simge ÖZÜBEK öğrencisi “Bitkisel Yağların  $KmnO_4$  Ortamında Visinal Diollenmesi İle Elde Edilen Poliollerden Poliüretan Üretimi” başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımda incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Berrin BOZAN

## ÖZET

### BİTKİSEL YAĞLARIN $\text{KMnO}_4$ ORTAMINDA VİSİNAL DİOLLENMESİ İLE ELDE EDİLEN POLİOLLERDEN POLİÜRETAN ÜRETİMİ

Serra Simge ÖZÜBEK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Aralık, 2022

Danışman: Prof. Dr. Berrin BOZAN

İkinci Danışman: Doç. Dr. Ömer Suat TAŞKIN

Bu çalışmada, tek kademedeki  $\text{KMnO}_4$  eşliğinde bitkisel yağlardan (hint yağı, pamuk yağı ve aspir yağı) ve alg yağından visinal diolleme reaksiyonu ile doymamış yağ asitlerinin çifte bağ yapılarına hidroksil uç bağlanmaya çalışılmıştır. Visinal diolleme işleminde zamani sıcaklık ve  $\text{KMnO}_4$  miktarının reaksiyon farklı zaman, sıcaklık ve  $\text{KMnO}_4$  miktarlarında çalışılmıştır. Elde edilen numunelerin  $\text{C}=\text{C}$  çift bağ yapıları UV-spektrometre, hidroksil değerleri titrasyon ve kimyasal yapıları Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile analiz edilmiştir. Hint yağı, aspir yağı, pamuk yağı ve alg yağından elde edilen poliollerin hidroksil sayıları sırasıyla 255, 278, 75 ve 256 mg KOH/g olarak bulunmuştur. Aspir yağı diolleme reaksiyonu %73,3, Alg yağı diolleme reaksiyonu %83, Hint yağı diolleme reaksiyonu %71 ve Pamuk yağı diolleme reaksiyonu %47 verim ile gerçekleşmiştir. Elde edilen poliüretanların mekanik özelliklerinin ticari biyopoliollere yakın değerler taşıdığı gözlenmiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Biopoliol, Poliüretan, Visinal diol, Bitkisel yağ,  $\text{KMnO}_4$

## ABSTRACT

### PRODUCTION OF POLYURETHANE FROM POLYOLS OBTAINED BY VICYNAL DIOL OF VEGETABLE OILS IN $\text{KMnO}_4$

Serra Simge ÖZÜBEK

Department of Chemical Engineering  
Eskisehir Technical University, Institute of Graduate Programs, December, 2022

(Co-Supervisor: Doç. Dr. Ömer Suat TAŞKIN)

In this study, the binding of hydroxyl end groups to the structures of unsaturated fatty acids was attempted in a one-step process from vegetable oils (castor oil, cottonseed oil, and safflower oil) and algae oil in the presence of  $\text{KMnO}_4$  by a vicinal dihydroxylation reaction. Vicinal diol treatment was studied at different times, temperatures and amounts of  $\text{KMnO}_4$ . The C=C double bond structures of the obtained samples were analyzed by UV spectrometry, the hydroxyl values by titration and the chemical structures by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The hydroxyl numbers of the polyols obtained from castor oil, safflower oil, cottonseed oil, and algae oil were 255, 278, 75, and 256 mg KOH/g, respectively. The yields of the dihydroxylation reaction were 73.3%, 83%, 71% and 47% for safflower oil, algae oil, castor oil and cottonseed oil, respectively. The mechanical properties of the obtained polyurethanes were similar to those of commercial biopolyols.

**Keywords:** Biopolyol, Polyurethane, Vicinal dihydroxylation, Vegetable oil,  $\text{KMnO}_4$

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım süresince her konuda rehberlik eden, yaptığımız çalışmalarda bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, her türlü imkânı ve desteğini esirgemeyen, sayın danışman hocalarım Prof. Dr. Berrin BOZAN, Doç. Dr. Ömer Suat TAŞKIN teşekkürlerimi sunuyorum. Hocam Dr. Öğr. Üyesi Emir Zafer HOŞGÜN'e yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan öncelikle çok değerli aileme ve sevgili arkadaşlarıma;

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Serra Simge ÖZÜBEK

Aralık 2022

## **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

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

(İmza)

Serra Simge ÖZÜBEK



## İÇİNDEKİLER

|                                                    | <u>Sayfa</u> |
|----------------------------------------------------|--------------|
| BAŞLIK SAYFASI .....                               | I            |
| JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....                         | II           |
| DANIŞMAN ONAYI .....                               | IV           |
| ÖZET .....                                         | IV           |
| ABSTRACT.....                                      | V            |
| TEŞEKKÜR .....                                     | VI           |
| ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....   | VII          |
| İÇİNDEKİLER .....                                  | VIII         |
| TABLolar/ÇİZELGELER DİZİNİ .....                   | XI           |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                              | XIII         |
| GÖRSELLER DİZİNİ .....                             | XIV          |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....               | XV           |
| 1. GİRİŞ.....                                      | 1            |
| 2. POLİÜRETAN.....                                 | 2            |
| 2.1. Poliüretan Kimyası .....                      | 2            |
| 2.2. Poliüretan Çeşitleri .....                    | 3            |
| 2.2.1. Termoplastik poliüretanlar.....             | 3            |
| 2.2.2. Esnek poliüretanlar .....                   | 3            |
| 2.2.3. Sert poliüretanlar.....                     | 4            |
| 2.2.4. Su bazlı poliüretanlar .....                | 4            |
| 2.2.5 Medikal poliüretanlar.....                   | 4            |
| 2.3. Poliüretan Uygulama Alanları.....             | 5            |
| 2.4. Poliüretan Polimerizasyon Reaksiyonları ..... | 5            |
| 2.5. Poliüretan Bileşenleri .....                  | 6            |
| 2.5.1. İzosiyanatlar .....                         | 6            |
| 2.5.2. Polioller .....                             | 8            |

|                                                                                                  |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.5.3. Katalizörler.....                                                                         | 9         |
| 2.5.4. Zincir uzatıcılar ve çapraz bağlayıcılar .....                                            | 10        |
| 2.5.5. Yüzey aktif maddeler.....                                                                 | 10        |
| 2.5.6. Köpük yapıcı (şişirici) ajanlar .....                                                     | 10        |
| 2.5.7. Diğer kimyasallar.....                                                                    | 11        |
| 2.6. Poliollerin Karakterizasyonu.....                                                           | 11        |
| 2.7. Sert Poliüretan Köpük.....                                                                  | 12        |
| <b>3. BİTKİSEL YAĞ BAZLI POLİOLLER .....</b>                                                     | <b>13</b> |
| 3.1. Bitkisel Yağların Kimyası .....                                                             | 13        |
| 3.2. Bitkisel Yağ Bazlı Poliollerinin Sentezi.....                                               | 17        |
| 3.2.1. Epoksidasyon ve halka açılması yöntemi.....                                               | 17        |
| 3.2.2. Hidroformilasyon.....                                                                     | 18        |
| 3.2.3. Ozonoliz .....                                                                            | 18        |
| 3.2.4. Transesterifikasyon .....                                                                 | 18        |
| 3.2.5. Diolleme reaksiyonu .....                                                                 | 19        |
| 3.3. Bitkisel Yağ Bazlı Poliollerin Üretimi ile Önceden Yapılmış Çalışmalar                      | 20        |
| <b>4. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>                                                                | <b>23</b> |
| 4.1. Materyal .....                                                                              | 23        |
| 4.2. Yöntem .....                                                                                | 23        |
| 4.2.1. Yağların karakterizasyonu .....                                                           | 23        |
| 4.2.2. Bitkisel yağlardan KMnO <sub>4</sub> ile visinal diol sentezi.....                        | 24        |
| 4.2.3. Poliollerden poliüretan eldesi .....                                                      | 26        |
| 4.2.4. Yağların hidroksillenmesinden sonra elde edilen poliöl örneklerinin analizleri .....      | 27        |
| 4.2.5. Yağlardan ve yağlardan elde edilen poliollerden üretilen poliüretanların analizleri ..... | 29        |
| <b>5. DENEYSEL BULGULAR .....</b>                                                                | <b>30</b> |

|                                                                                                 |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>5.1. Yağların Hidroksillenmesinden Sonra Elde Edilen Poliöl Örneklerinin Analizleri.....</b> | <b>30</b> |
| 5.1.1. Reaksiyon parametrelerinin UV-spektrometre ile incelenmesi.....                          | 30        |
| 5.1.2. Poliollerin FTIR analizleri .....                                                        | 33        |
| 5.1.3. Hidroksil değerinin belirlenmesi .....                                                   | 37        |
| 5.1.4. Yoğunluk ve viskozite analizleri .....                                                   | 38        |
| <b>5.2. Poliollerden Elde Edilen Poliüretanlar ve Analizleri.....</b>                           | <b>39</b> |
| 5.2.1. Sertlik ölçümleri.....                                                                   | 41        |
| 5.2.2. Poliüretanların mekanik özellikleri .....                                                | 42        |
| 5.2.3. Poliüretanların FTIR analizi .....                                                       | 43        |
| 5.2.4. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları.....                                             | 44        |
| <b>6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>                                                                | <b>47</b> |
| <b>KAYNAKÇA.....</b>                                                                            | <b>49</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b>                                                                                 |           |

## TABLÖLAR/ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 2.1. İzosiyanat türleri ve kimyasal yapıları .....                           | 7  |
| Çizelge 2.1. (Devam) İzosiyanat türleri ve kimyasal yapıları .....                   | 8  |
| Çizelge 2.2. Poliol türleri ve kimyasal yapıları .....                               | 9  |
| Çizelge 3.1. En yaygın yağ asidi türleri ve kimyasal yapıları .....                  | 14 |
| Çizelge 3.2. Doğal olarak oluşan hidroksillenmiş ve epoksitlenmiş yağ asitleri ..... | 15 |
| Çizelge 3.3. Doğal olarak oluşan hidroksillenmiş ve epoksitlenmiş yağ asitleri ..... | 16 |
| Çizelge 4.1. GC/MS çalışma şartları .....                                            | 23 |
| Çizelge 4.1. (devamı) GC/MS çalışma şartları .....                                   | 24 |
| Çizelge 4.2. Bitkisel yağların yağ asit içerikleri .....                             | 3  |
| Çizelge 4.3. Diolleme reaksiyon parametreleri (50 g yağ) .....                       | 25 |
| Çizelge 4.3. (devamı) Diolleme reaksiyon parametreleri (50 g yağ) .....              | 26 |
| Çizelge 4.4. Ticari poliollerden poliüretan sentezi .....                            | 26 |
| Çizelge 4.5. Bitkisel poliollerden poliüretan sentezi .....                          | 27 |
| Çizelge 5.1. Hint yağından edilen poliollerin hidroksil değerleri .....              | 37 |
| Çizelge 5.2. Farklı yağlardan elde edilen poliollerin hidroksil değerleri .....      | 38 |
| Çizelge 5.3. Bitkisel yağ ve poliollerin yoğunluk ve viskozite sonuçları .....       | 38 |
| Çizelge 5.4. Poliüretan görselleri .....                                             | 39 |
| Çizelge 5.4. (devamı) Poliüretan görselleri .....                                    | 40 |
| Çizelge 5.5. Ticari poliolden elde edilen poliüretan görselleri .....                | 41 |
| Çizelge 5.6. Poliüretan örneklerinin sertlik sonuçları .....                         | 42 |
| Çizelge 5.7. Çekme mukavemeti analiz sonuçları .....                                 | 43 |
| Çizelge 5.8. Poliüretan TGA analiz sonuçları .....                                   | 44 |
| Çizelge 5.8. (devamı) Poliüretan TGA analiz sonuçları .....                          | 45 |
| . Elde edilen biyopoliollerin diolleme verimi .....                                  | 47 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

|                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. Üretan reaksiyonu [2] .....                                                                                 | 2  |
| Şekil 2.2. Poliüretanların üretan reaksiyonu [11] .....                                                                | 6  |
| Şekil 2.3. İzosiyanat formülü.....                                                                                     | 7  |
| Şekil 2.4. Poliüretan köpük oluşum reaksiyonu .....                                                                    | 11 |
| Şekil 3.1. Trigliserit yapısı .....                                                                                    | 13 |
| Şekil 3.2. Trigliserit yapısı .....                                                                                    | 17 |
| Şekil 3.3. Olefin visinal diol sentezi.....                                                                            | 19 |
| Şekil 3.4. Alkenlerin MnO <sub>4</sub> - ile dihidroksilasyonu .....                                                   | 20 |
| Şekil 3.5 KMnO <sub>4</sub> visinal cis-diol sentezi .....                                                             | 20 |
| Şekil 5.1. Farklı KMnO <sub>4</sub> miktarlarında diollenen hint yağının elde edilen poliollerin UV-spektrumları ..... | 30 |
| Şekil 5.2. Farklı çözücü ortamında diollenen hint yağının elde edilen poliollerin UV-spektrumları .....                | 31 |
| Şekil 5.3. Hint yağının farklı zamanlarda diollenmesinden elde edilen poliollerin UV-spektrumları .....                | 31 |
| Şekil 5.4. Aspir yağı ve poliolünün UV-spektrumları.....                                                               | 32 |
| Şekil 5.5. Pamuk yağı ve poliolünün UV-spektrumları.....                                                               | 32 |
| Şekil 5.6. Alg yağı ve poliolünün UV-spektrumları.....                                                                 | 33 |
| Şekil 5.7. Farklı yağlardan elde edilen poliollerin UV-spektrumları .....                                              | 33 |
| Şekil 5.8. Bitkisel yağların FTIR spektrumları.....                                                                    | 34 |
| Şekil 5.9. Farklı sıcaklıklarda hint yağından elde edilen poliollerin FTIR spektrumları                                | 35 |
| Şekil 5.10. Pamuk yağı ve poliolünün FTIR spektrumu .....                                                              | 35 |
| Şekil 5.11. Aspir yağı ve poliolünün FTIR spektrumu.....                                                               | 36 |
| Şekil 5.12. Alg yağı ve poliolünün FTIR spektrumu .....                                                                | 36 |
| Şekil 5.13. Hint yağı bazlı poliüretanların FTIR spektrumları.....                                                     | 43 |
| Şekil 5.14. Bitkisel yağ poliollerinden üretilen poliüretanların FTIR spektrumları.....                                | 44 |
| Şekil 5.15. Hint yağı bazlı poliüretanların TGA analiz sonuçları .....                                                 | 45 |
| Şekil 5.16. Bitkisel yağ bazlı poliüretanların TGA analiz sonuçları .....                                              | 45 |
| Şekil 5.17. Poliüretan TGA analiz sonuçları .....                                                                      | 46 |



## GÖRSELLER DİZİNİ

### Sayfa

|                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Görsel 4.1.</b> $\text{KMnO}_4$ ile visinal diol uygulaması ..... | 25 |
|----------------------------------------------------------------------|----|



## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

|                   |                                               |
|-------------------|-----------------------------------------------|
| PU                | : Poliüretan                                  |
| KMnO <sub>4</sub> | : Potasyum Permanganat                        |
| OH                | : Hidroksit                                   |
| U. Lactuca        | : Ulva Lactuca                                |
| NCO               | : İzosiyanat Grubu                            |
| MDI               | : Metilendifenil Diizosiyanat                 |
| TDI               | : Toluen Diizosiyanat                         |
| ASTM              | : Amerikan Test Ve Malzemeler Derneği         |
| ISO               | : Uluslararası Standartlar Teşkilatı          |
| FTIR              | : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi |
| TGA               | : Termogravimetrik Analiz Cihazı              |



## 1. GİRİŞ

Günümüzde yaygın kullanım alanları olan poliüretanlar petrol bazlı poliollerden gelen hidroksil grupları (OH) ve izosiyanat grubunun (-NCO) birleşmesiyle elde edilen polimerlerdir. Poliüretan (PU) sektörünün ana hammaddesi olan polioller, çoklu hidroksil grubu içeren organik bileşiklerdir. Son yıllarda, fosil kaynakların tükenmesine ilişkin endişeler, yeşil ve yenilenebilir kaynaklardan polioller geliştirme araştırmalarını hızlandırmıştır.

Bitkisel kaynaklı yağlar, proteinler ve lignoselüloz biyokütlesi, petrol bazlı poliollerin yerini almak veya kısmen ikame etmek için kullanılmaktadır. Bitkisel yağın kolay bulunabilirliği, düşük maliyeti, bol verimi, yeşil ve sürdürülebilir olması. Bitkisel yağlar, hazır bulunabilirliği, nispeten düşük maliyeti, çevresel sürdürülebilirliği ve düşük eko-toksisitesi gibi avantajları nedeniyle petrole iyi bir alternatif haline gelmiştir. Bitkisel yağlardan polioller sentezi; tek ya da iki aşamalı süreç ile gerçekleşmektedir. İki aşamalı proses epoksidasyon ve hidroksilasyon işlemlerini içermektedir. Tek aşamalı süreçte polioller sentezi direkt olarak hidroksilasyon işleminden oluşmaktadır. Tek aşamalı proses genelde bir oksidant (osmiyum tetraoksit, potasyum permanganat vb.) ve katalizör varlığında direkt olarak hidroksilasyon işlemini içermektedir.

Doymamış yağ asitlerinin  $\text{KMnO}_4$  ile reaksiyona girerek visinal dioller oluşturduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, daha önce yağlarda doymamış yağ asitlerindeki çift bağlardan diollerin sentezi reaksiyonunda  $\text{KMnO}_4$ 'ün kullanımı kısıtlıdır.

Bu çalışmada, bitkisel yağların karbon-karbon çift bağını açarak sınırlı sahip oldukları hidroksil gruplarının artırılması amaçlanmıştır. Bu amaç ile bitkisel yağların (hint yağı, pamuk yağı, aspir yağı ve alg yağı) tek aşamalı olarak dioller sentezi reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve polioller karakterize edilmiştir. Bitkisel yağlardan elde edilen polioller metilendifenil diizosiyanat kullanılarak poliüretanlar sentezlenmiştir ve poliüretanların termal ve mekanik özellikleri ticari poliollerden elde edilen poliüretanların özellikleri ile karşılaştırılmıştır.

## 2. POLİÜRETAN

Poliüretan sektörü petrol bazlı olduğu için petrol endüstrisi ile gelişmiştir. Üretan grupları çeşitli yöntemlerle sentezlenir, bu yöntemlerden en yaygın olanı izosiyanat ve alkol arasındaki reaksiyonudur. Bir diizosiyanat ve iki terminal hidroksil grubuna (poliester diol) sahip poliesterin oluşturduğu makro moleküler bileşiklerin reaksiyona girmesiyle ilk poliüretan sentezlendi. Diizosiyanat poliadisyon tekniğinin bulunuşu poliüretan sektörünün oluşmasında önemli bir faktördür [1].

### 2.1. Poliüretan Kimyası

Poliüretanlar, bir katalizör ya da ultraviyole ışık aktivasyonu varlığında bir izosiyanat ve poliöl molekülü arasındaki reaksiyon sonucunda sentezlenir. Poliüretanlar, ana polimer zincirinde üretan bağları (-NH-CO-O-) sahip olan makromoleküldür. Genellikle poliüretanlar, molekül başına reaktif hidroksil grupları (-OH) içeren bir bileşiğin (dioller, trioller ve polioller) molekül başına iki veya daha fazla reaktif izosiyanat (-NCO) bölgesi içeren bir bileşik (diizosiyanatlar, poliizosiyanatlar) ile polimerizasyon reaksiyonu sonucunda oluşurlar (Şekil 2.1). Reaksiyon sırasında hidroksil gruplarının hidrojen atomları, izosiyanat gruplarının azot atomlarına aktarılır Tekrarlayan bu üretan bağlantısı, poliüretan adının temelidir [2].



Şekil 2.1. Üretan reaksiyonu [2]

Geleneksel poliüretanların bazı dezavantajları nedeniyle poliüretanların üretiminde bis(kloroformatların) diaminlerle reaksiyonu, adiponitril karbonatın dioller veya polioller ile reaksiyonu, üretan difenolün fosgen ile reaksiyonu, aminli siklik karbonatların aminlerle reaksiyonu gibi poliüretan üretme çalışmaları yapılmıştır. Diaminler ve siklik karbonat arasındaki reaksiyonun, geleneksel poliüretan sentezi için en yakın alternatif gibi görünen hidroksipoliüretanları ürettiği bilinmektedir. Beş veya altı üyeli halka olan siklik karbonatlar, diaminlerle polimerizasyon reaksiyonuna girerek hidroksipoliüretan elde edebilir. Siklik karbonat ve diaminler arasındaki reaksiyon, hem birincil hidroksil grubuna hem de ikincil hidroksil grubuna içeren iki farklı izomerle sonuçlanabilir. Bir hidroksil grubunun oluşumuyla

üretan grubu ile moleküller arası hidrojen bağları oluşturabilir. Çevre dostu poliüretan oluşumuyla ilgili çalışmalar devam etmektedir [3].

## **2.2. Poliüretan Çeşitleri**

Poliüretanlar termoplastik, esnek, sert, su bazlı, kaplama, yapıştırıcı, sızdırmazlık malzemeleri ve elastomerler olarak yapılarına ve uygulama tiplerine göre sınıflandırılır.

### **2.2.1. Termoplastik poliüretanlar**

Isıtıldığı zaman yumuşak yapı, soğuduğunda ise sert bir yapıya sahip olan poliüretanlardır. Termoplastik poliüretanların özellikleri; mikro yapıları sert segmentler, yumuşak segmentler ve zincir uzatıcılar ile ayarlanarak kontrol edilebilir. Termoplastik poliüretanlar, sahip oldukları elastomerik özelliği sayesinde çok işlevsel termoplastiklerdendir. Termoplastik olarak işlenebilmelerinden dolayı kauçuk ve plastik arasında bir yapıya sahiptir. Termoplastik poliüretanlar düşük maliyetli, neme karşı dayanıklı olması, elastik geri dönüşümünün hızlı olması ve tekrar dönüştürülerek kullanımı gibi özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanıma uygundur. Laptop için klavye koruyucu, mobil elektronik cihazların dış kılıfları, otomotiv gösterge panelleri, tekerler, boru endüstrisi, conta malzemeleri, elektrikli ev aletleri, spor malzemeleri, tıbbi cihazlar, ayakkabılar, levha ve profil uygulamalarında kullanımları yaygındır. Kullanım alanlarında en büyük pay %28 mühendislik ve %27 ayakkabı alanına aittir [4].

### **2.2.2. Esnek poliüretanlar**

Esnek poliüretan polimerleşme ve şişme reaksiyonu sonucunda oluşur, açık hücreli yapılara sahiptir. Reaksiyona ilave edilen katkı maddeleri ile su, yardımcı şişirici ajan, katalizörler, yüzey aktif madde ve dolgu maddeleri karıştırılarak esnek poliüretan elde edilir. Poliüretanın esnekliği izosiyanat tipine ve poliölün molekül ağırlığına göre değişir. Bu tür poliüretanlar düşük deformasyona sahip olduğu için yapıları yumuşaktır bu yüzden daha sağlamdırlar. Yastık malzemeleri, halı tabanı, mobilya, yatak, otomotiv iç parçaları, paketleme, biyomedikal ve nanokompozit malzemeler uygulamalarında kullanıldığı için tüm poliüretan çeşitleri arasında en yaygın kullanıma sahiptir. Polieter köpükler ve poliester köpükler olarak iki çeşit esnek poliüretan köpük vardır. Polieter köpükler, daha yüksek esneklik özelliklerine sahip oldukları için yastıklama uygulamalarında kullanılırken, poliester köpükler yüksek me-

kanik özellikleri, oksidatif stabilite ve kimyasallara karşı daha dirençli olmalarından dolayı tekstil uygulamalarında kullanılmaktadır [5].

### **2.2.3. Sert poliüretanlar**

Sert poliüretanlar yüksek çapraz bağlı kimyasal yapıya sahiptirler. Polieter bazlı polioller uygun maliyetli oldukları için yaygın kullanılırlar. Metilen diizosiyanat ile polieter poliollerin bir araya gelmesiyle oluşur. Reaksiyonda izosiyanat ve polioller oranı (NCO/OH) birden büyüktür. Sert poliüretanlar, petrol bazlı poliollerin yerine bitkisel yağlardan elde edilen biyo bazlı poliollerden de oluşabilir. Bitkisel yağ türevi polioller ikincil hidroksil gruplarını içerir. Petrol türevi polioller kullanımı azaltmak amacıyla birincil ve ikincil hidroksil gruplarına sahip poliollerin karışımı kullanılır. Bu poliüretanlar enerji maliyetinde tasarruf sağlamak için ısı ve ses yalıtımında beyaz eşya, otomotiv ve inşaat sektöründe yaygın olarak kullanılırlar [6].

### **2.2.4. Su bazlı poliüretanlar**

Su bazlı poliüretanlar katyonik ve anyonik, su bazlı poliüretanlar olarak ikiye ayrılırlar. Poliüretanlar suda çözünür partiküle sahip değildir bu yüzden su bazlı poliüretan elde edilirken çeşitli yöntemler kullanılır. Su bazlı poliüretan dispersiyonların sentez yöntemleri prepolimer prosesi, aseton prosesi, ketamin prosesi, ketazin prosesi, eriyik dispersiyon prosesi ve katı maddelerin kendiliğinden dispersiyon prosesidir. Poliüretan dispersiyonlarını hazırlanması için polimer zinciri arasına eklenen bir dispersiyon ajanı yardımı ile orta moleküler ağırlığa sahip bir polimer oluşturulur. Oluşan polimere zinciri uzatılarak hidrofilik çözücü gruplar ile su içerisinde dağıtılmış (dispers edilmiş) poliüretan partiküllerinden oluşur [7].

### **2.2.5 Medikal poliüretanlar**

Tıbbi implantlar için poliüretanların ilk kullanımı 1967'de Boretos ve Pierce tarafından önerildi. Medikal poliüretanların kullanımı daha sonra yara iyileşmesi için pansumanlar olmak üzere kardiyovasküler cihazlar (kateterler, vasküler protezler, kalp pili vb.), rekonstrüktif cerrahi için malzemeler (çene-yüz protezleri, diğer implantlar vb.), doğum ve jinekoloji (kontraseptif süngerler vb.) ve tekstil malzemeleri (hastane çarşafı, cerrahi örtüler, vb.) olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Tıbbi amaçlar için tüm poliüretan yelpazesinden, iyi mekanik özelliklere ve nispeten iyi biyostabiliteye sahip parçalı kopolimerler kullanılır. Medikal poliüretanlar mükemmel biyouyumluluk göstermesine rağmen, aynı zamanda daha düşük gerilme mukavemeti sergiler ve çok daha fazla aşınmaya maruz kalır, bu da tıbbi

kullanımında bir sınırlamayı temsil edebilir. Son yıllarda, doku mühendisliği iskeleleri, kontrollü salım uygulamaları, yara pansumanları, karın duvarı rekonstrüksiyonu ve diğerleri dahil olmak üzere çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanım için emilebilir poliüretanların geliştirilmesine yönelik önemli çabalar sarf edilmiştir [8].

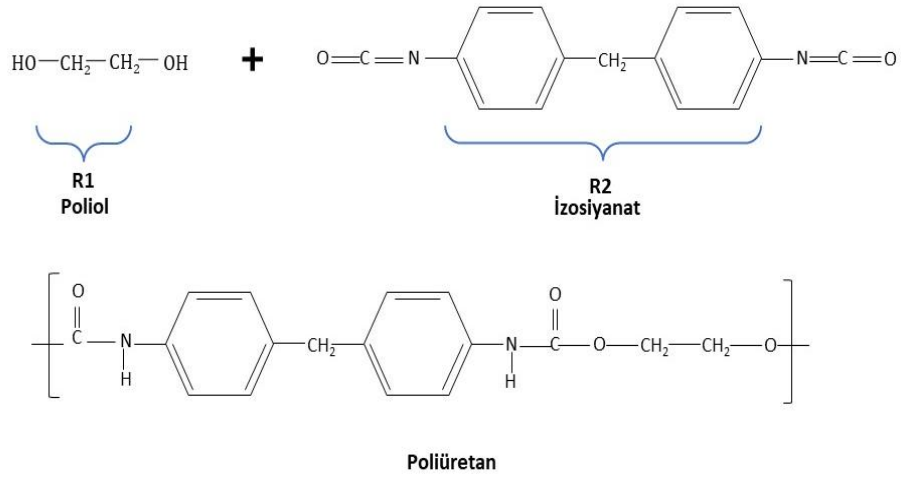
### **2.3. Poliüretan Uygulama Alanları**

Poliüretanlar; yapıştırıcılar, boya malzemeleri, kaplamalar, yalıtım malzemeleri, izolatörler, süngerler, köpükler gibi çok çeşitli ürünlerde kullanılırlar. Poliüretan köpükler hafif, rahat ve dayanıklıdır. Bu nedenle halı altlığı, otomotiv, mobilya, ambalaj ve biyomedikal gibi farklı kullanımlar için malzeme imalatında uygulanabilirler. Endüstride poliüretan köpükler, dolgu maddeleri kullanılarak ve yoğunluk, boyutsal kararlılık ve kalıptan geri çekilme gibi özellikleri değiştirmek için modifiye edilir. Poliüretanlar yüksek mekanik mukavemetleri, toklukları, iyi aşınma, korozyon ve kimyasal dirençleri ve düşük sıcaklık esnekliği gibi belirli özelliklerinden dolayı kaplamalarda geniş uygulama alanı bulmaktadır. Poliüretan kan torbaları, vasküler/üreteral kateterler ve yapay kalp gibi tıbbi alanlarda kullanılmaktadır [9].

Yapılan market çalışmaları sonucunda küresel poliüretan pazar büyüklüğünün 2030 yılına kadar 105,45 milyar ABD dolarına ulaşması ve 2030 yılına kadar %4,3'lük yıllık büyüme oranı ile büyümesi beklenmektedir. Poliüretan pazarının büyümesindeki faktör, otomotiv endüstrisinde yüksek performanslı ve hafif kompozitlere yönelik artan ihtiyaç olmasıdır. Otomobil bileşenlerinde termoplastik poliüretan kullanımı, toplam araç ağırlığını yüksek oranda azaltmıştır. Otomobilin toplam araç ağırlığı azaltıldığında yakıt tüketimi ve karbon emisyonları da azalmaktadır. Otomotiv sektöründe poliüretanlar, motor muhafazası, koltuklar, dış paneller, gösterge panelleri, dış paneller ve kablolar ve teller gibi uygulamalarında metallerin yerine sıklıkla kullanılırlar. Sert poliüretanlar, 2021'deki en büyük gelir payını oluşturmuştur [10].

### **2.4. Poliüretan Polimerizasyon Reaksiyonları**

Poliizosiyanatlardan izosiyanat gruplarının ve poliollerden hidroksil gruplarının ekzotermik reaksiyonla üretilen bağlarının oluşumuyla meydana gelen polimerlerdir (Şekil 2.2.). Reaksiyonun ekzotermik ısısı yaklaşık 5,70 kJ/mol'dür. Poliüretanlar yapılarında ester, eter, aromatik bileşikler ve üre grupları içerebilirler [11].



**Şekil 2.2.** Poliüretanların üretan reaksiyonu [11]

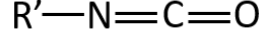
Polimerizasyon sırasında, hidroksil grupları (OH), üretan bağları üretmek için izosiyanat grupları (N=C=O) ile reaksiyona girer. Polimer zincir uzaması, iki işlevselliğe sahip olan polioller (dioller) ve izosiyanatlar (diizosiyanatlar) birlikte reaksiyona girdiğinde meydana gelir. İki'den daha büyük işlevsellikler polimer çapraz bağ oluşturmaktadır. Çapraz bağlanma reaksiyonunda ağ yapısı oluşması için birden fazla molekülle reaksiyona girerler. Reaksiyon sonunda oluşan poliüretan sert ve yumuşak yapılar olarak bilinen uzun, esnek karbon zincirleri arasındaki sert üretan bağlarından oluşan tek, yüksek moleküler ağırlıklı bir molekül olarak düşünülebilir [12].

Poliüretanın fiziksel-mekanik özellikleri oluşumu sırasındaki NCO/OH oranı belirler. NCO/OH molar oranı arttığında izosiyanat sonlu poliüretan prepolimerin viskozitesi, moleküler ağırlığı ve sertleşme süresinin azaldığı görülmektedir. Poliüretanın incelenen mekanik özellikleri, NCO/OH molar oranındaki artış sonucunda çekme dayanımının arttığını, uzama yüzdesinin ise azaldığını göstermektedir. Prepolimerlerin termal analizi, camsı geçiş sıcaklığının NCO/OH molar oranındaki artışla azaldığını göstermektedir [13].

## **2.5. Poliüretan Bileşenleri**

### **2.5.1. İzosiyanatlar**

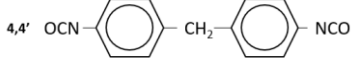
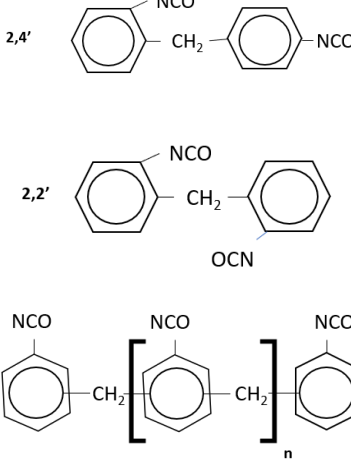
İzosiyanatlar, poliüretan oluşum reaksiyonunda en önemli bileşenlerdir (Şekil 2.3.). Ayrıca izosiyanatlar amin, karboksilik asit, üre ve diğer izosiyanat grupları gibi işlevsel gruplarla reaksiyon veren yüksek reaktif yapıda fonksiyonel gruplardır.



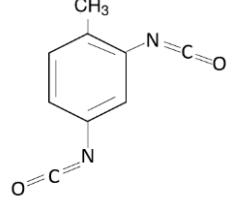
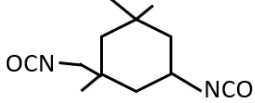
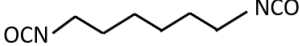
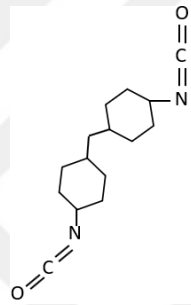
Şekil 2.3. İzosiyanat formülü

Doğada aromatik veya alifatik olarak bulunurlar. Aromatik izosiyanatlar, aromatik halkaların neden olduğu kararlı yapı sonucunda yüksek termal ve alev geciktirici özelliği sahiptir. Endüstriyelde aromatik izosiyanat türleri; metilen difenil diizosiyanat (MDI), polimerik MDI ve toluen diizosiyanat (TDI) düşük maliyetleri ve yüksek reaktif özellikleri nedeniyle yaygın olarak tercih edilir. İzosiyanatlar taşıdıkları NCO yüzdesi veya sayısına göre adlandırılırlar. Aromatik izosiyanatlar esnek köpük üretiminde ve buzdolabı yalıtım malzemelerinde, elastomer ayakkabı tabanı gibi sert köpük üretiminde kullanılırlar. Alifatik ve sikloalifatik izosiyanat türleri UV altında sararmaya dayanıklı oldukları için kaplama uygulamasında kullanılırlar. Alifatik izosiyanatlara örnek olarak izoforon diizosiyanat (IPDI), heksametilen diizosiyanat (HDI) ve bis(4-izosiyanatosikloheksil)metan (H<sub>12</sub>MDI) verilebilir. Kaplama uygulamaları için biyobazlı alifatik izosiyanatlar geliştirilmiştir [14]. Çizelge 2.1. 'da ticari toluen diizosiyanatın (TDI) ve metil difenil diizosiyanatın (MDI) kimyasal yapıları verilmiştir.

Çizelge 2.1. İzosiyanat türleri ve kimyasal yapıları

| İzosiyanat türleri                            | Molekül formülleri                                                                                                      |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Metilen difenil diizosiyanat (MDI)            |  <p>4,4'</p>                        |
| Polimerik metilen difenil diizosiyanat (pMDI) |  <p>2,4'</p> <p>2,2'</p> <p>OCN</p> |

**Çizelge 2.1. (Devam) İzosiyanat türleri ve kimyasal yapıları**

|                                                           |                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Toluen diizosiyanat (TDI)                                 |   |
| İzoforon diizosiyanat (IPDI)                              |   |
| Heksametilen diizosiyanat (HDI)                           |   |
| Bis(4-İzosiyanatosikloheksil) metan (H <sub>12</sub> MDI) |  |

### 2.5.2. Polioller

Polioller yapılarında lineer veya dallı bileşenden oluşan çoklu hidroksil gruplarını içeren bir organik bileşiktir ve genellikle yenilenemeyen kaynaklar olan petrokimyasal ve doğal kaynaklardan elde edilir. Polioller 2–8 aralığında hidroksil fonksiyonitesine sahiptirler. Yüksek moleküler ağırlıklı polioller (MW aralığı 2.000-10.000) esnek poliüretan sentezi için kullanılırken, düşük moleküler ağırlıklı polioller sert poliüretan sentezinde kullanılır. Poliüretan üretiminde polieterler, poliesterler, poliester-polieterler ve poliizobutilen polioller gibi çeşitli polioller kullanılabilir. Hangi tür polioller kullanılacağı uygulama alanına göre belirlenir. Sıcaklık direncine sahip poliüretanlarda polieter polioller, çözücü direnci yüksek olan poliüretanlarda poliester polioller kullanılır. Genellikle poliüretan üretiminde polieter polioller kullanılır. Poliüretan üretiminde ilk poliester polioller kullanılmıştır. Yüksek saflıkta bir poliester polioller 2000–4000 aralığında moleküler ağırlığa sahiptir [15].

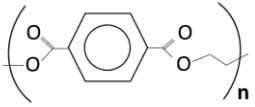
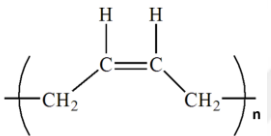
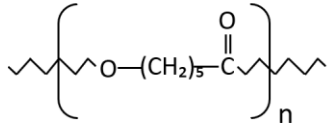
- Polieter polioller; epoksitlerin aktif hidrojen atomuna sahip bileşiklerle reaksiyonu oluşur. Poliüretan üretiminde genellikle polieter polioller kullanılır. Bu poliollerin yapıları



linear veya dallı hidroksil fonksiyonel gruplarından oluşur. Poliüretanın keşfinde kullanılmıştır. Politetrametilen glikol (PTMEG), polipropilen glikol (PPG) en çok kullanılan polieter poliollerdendir.

- Polyester polioller; çok işlevli karboksilik asitlerin ve polihidroksil bileşiklerinin polikondensasyon reaksiyonu ile oluşur.
- Özel polioller poliüretan: polibütadien, polikarbonat, polikaprolakton ve polisülfid polioller elastomer, dolgu macunu ve yapıştırıcı olarak kullanılırlar.
- Bitkisel yağ bazlı polioller (Oleo-kimyasal polioller); farklı yöntemler ile bitkisel yağlardan elde edilen poliollerdir [16].

**Çizelge 2.2.** *Poliol türleri ve kimyasal yapıları*

| Poliol türü         | Poliolün kimyasal yapısı                                                            |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Polyester polioller |    |
| Polibütadien        |   |
| Polikaprolakton     |  |

Poliüretanlar tamamen farklı hammaddelerden yapılmış olsalar bile benzer özellikler gösterebilirler. Polyester polioller, polikaprolaktonlar, polikarbonat polioller, polieter polioller gibi uzun zincir yapısına sahip polioller esnek poliüretanlarda, elastomer ve tek parça köpüklerin oluşumunda yer alırlar. Kısa zincir yapısına sahip polioller rigid poliüretan üretiminde ve poliizosiyanurat köpükler, dolgu macunu, kaplama malzemesi, yapıştırıcı üretiminde kullanılırlar [17].

### 2.5.3. Katalizörler

Poliüretan reaksiyonlarında katalizörler önemi büyüktür. Katalizörler izosiyanat ve poliol arasındaki jelleşme veya polimer oluşum reaksiyonu hızlandırırlar. Poliüretan reaksiyonlarında uygulama alanına göre kalay ve amin bazlı olmak üzere iki tip katalizör vardır. Kalay bazlı

elastomer poliüretanlarda, amin bazlı katalizörleri ise sonucunda poliüretan köpüklerde kullanılır. Son yıllarda yapılan araştırmalar kalayın insan vücuduna olan zararlar nedeniyle kullanımı yasaklanmıştır. Kalay bazlı katalizörler yerine alternatif olarak bizmut ve zirkonyum tuzu esaslı katalizör kullanılmaktadır [18].

#### **2.5.4. Zincir uzatıcılar ve çapraz bağlayıcılar**

Poliüretan reaksiyonlarında zincir uzatıcı olarak düşük molekül ağırlıklı diaminler ve hidroksil bileşikler kullanılır. Zincir uzatıcı moleküller ve izosiyanatlar hidrojen bağının oluşumunu kolaylaştırır. Zincir uzatıcı seçimi proses koşullarına da bağlıdır [19].

Zincir uzatıcılar aromatik diol/diamin ve alifatik diol/diamin olarak ikiye ayrılır. Alifatik diol/diamin kullanılan reaksiyon sonucunda elde edilen poliüretanlar aromatik diol/diamin kullanılan poliüretanlara göre daha yumuşak yapıdadır. Diamin zincir uzatıcılar, diol zincir uzatıcılara göre daha yüksek termal gravimetri ve termal dayanımı sağlar. Diamin zincir uzatıcılarının kullanıldığı poliüretanların bir çözücü içinde çözünmeleri zordur, bu sebeple eritme işlemleri de zor gerçekleşir [20].

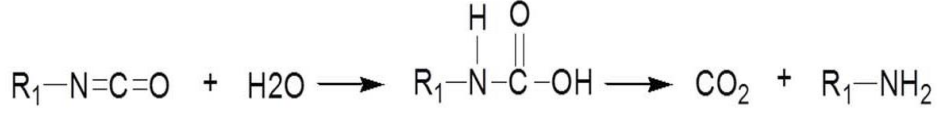
#### **2.5.5. Yüzey aktif maddeler**

Yüzey aktif madde katkıları ise köpük dengeleyici olarak görev yaparlar. Poliüretan oluşumunda yüzey aktif katkı maddeleri düşük yüzey gerilimi, bileşenlerin karışımlarının iyileştirme ve karıştırma süresince hava kabarcıklarının oluşması gibi farklı işlevsellikte kullanılırlar. Ayrıca hücre duvarlarının stabilizasyonu sağlarlar. Bu özellik sayesinde, polimerizasyon reaksiyonu kendi yapısını destekleyecek şekilde tamamlanır. Yüzey aktif madde miktarı fazla olduğunda istenilen köpüksü yapı elde edilemeyebilir, mükemmel bir sünger yapısı için reaksiyona ilave edildiği miktar önemlidir [21].

#### **2.5.6. Köpük yapıcı (şişirici) ajanlar**

Poliüretan köpüklerinin oluşumunda şişirici ajanlar, köpüklerin homojen oluşmasını ve köpük formatını korumasını sağlar. Su ve karbondioksit gazı oluşum sırasında köpük üretmek için en uygun şişirme maddesidir. Köpürme işlemi sırasında aynı anda iki reaksiyon meydana gelir. Birincisi, izosiyanat ve poliöl reaksiyona girerek bir polimer ağı oluşturur ve ikincisi, izosiyanat suyla reaksiyona girerek bir köpük üretir. Amin katalizörü izosiyanat-su arasındaki reaksiyonu hızlandırır. Poliüretan köpükler genel olarak hidrofobiktir. Ancak polietilen oksit (PEO) gibi poliöl yapılar kullanılarak hidrofilik poliüretan köpükler üretilir [22].

Poliüretan reaksiyona su ilave edildiğinde izosiyanatlar karbamik asit oluşturmak üzere reaksiyona girer ve bu reaksiyon sonunda bir amin ve karbondioksit gazı oluşturarak bozunur. Reaksiyonda çıkan gaz sonucunda poliüretan yapısında gaz kabarcıklara sahip olur. Bu poliüretan köpükler mobilya ve inşaat sektöründe kullanılır (Şekil 2.4.) [23].



Şekil 2.4. Poliüretan köpük oluşum reaksiyonu

### 2.5.7. Diğer kimyasallar

Poliüretan sentezinde poliüretana farklı özellikler kazandırmak için katkı maddeleri kullanılabilir. Bu sayede poliüretanın uygulama alanı genişler. Antibakteriyel katkılar, renklendirici, yanma geciktirici özelliğine sahip fosfor, halojen ve nitrojen içerikli kimyasal katkılar ve maliyet düşürmek için inorganik katkı maddeleri gibi kullanım ihtiyacına göre çeşitli katkı maddeleri kullanılmaktadır. Yanma geciktirici ve dolgu maddeleri kullanılan poliüretanlar genellikle inşaat sektöründe uygulanmaktadır. Bu sayede poliüretanın uygulama alanı genişler. Yanma geciktirici katkı kimyasalları ayrıca poliüretanın mekanik özelliklerinde olumlu etkisi vardır [24].

## 2.6. Poliollerin Karakterizasyonu

Poliüretan sentezinde poliollerin özellikleri büyük önem taşır. Poliollerin karakterizasyonu hidroksil değeri, yoğunluğu, viskozitesi, nem miktarı, işlevsellik, asit değeri tayin, molekül ağırlığı, Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR) gibi çeşitli yöntemler ile yapılır [25].

Poliüretan oluşum reaksiyonları için oligopoliollerin sahip olduğu hidroksil değerinin bilinmesi önemlidir. Hidroksil değeri, kimyasal maddedeki serbest hidroksil gruplarının ölçüsüdür. Serbest hidroksil grupları içeren bir gram kimyasal maddenin asetilasyonu sonucu alınan asetik asidi nötralize etmek için gerekli olan potasyum hidroksitin miligram miktarı olarak analitik kimya da tanımlanmaktadır. Hidroksil değeri (veya hidroksil indeksi), bir gram numune için (mg KOH/g) miligram potasyum hidroksit eşdeğeri olarak ifade edilir [25].

Hidroksil grupları, piridin çözeltisi içinde ftalik anhidrit ile esterleştirilir. Fazla ftalik anhidrit, nötralizasyon için kullanılan sodyum hidroksit çözeltisinde bulunan su ile hidrolize

edilir. Hidroliz sırasında oluşan ftalik asidin ve esterleşme sırasında ortaya çıkan asitlik, indikatör olarak fenolftalein varlığında sodyum hidroksit çözeltisi ile nötralize edilir. Hidroksil değeri, körün ve test çözeltisinin titrasyonu için kullanılan sodyum hidroksit çözeltisinin hacimleri arasındaki farktan hesaplanır [26].

İşlevsellik, bir poliolün ikinci önemli özelliğidir. Poliöl işlevselliği, molekül başına OH gruplarının sayısını ifade eder. OH gruplarının sayısının artırılması, daha fazla çapraz bağlanma ile sonuçlanır. Daha fazla çapraz bağlama, geliştirilmiş kimyasal ve termal dirence sahip daha sert, daha sert ürünler sağlar. Belirlenmesi kolay değildir. Polieter polioller için, işlevselliğin belirlenmesi için bir nükleer manyetik rezonans (NMR) yöntemi kullanılabilir [27].

Viskozite, oda sıcaklığında sıvı olan oligo-poliollerde önemli bir özelliktir. Sıvı fazda olmaları sayesinde işlenmesi ve kullanımı kolaydır. Viskozite tayininde Standart Test Yöntemi, ASTM D4878 kullanılır. Bu test yöntemi 25 °C'de 0,01 ila 1000 Pa-s arasındaki viskoziteler ve 50 °C'de katı polioller (politetrahidrofuran gibi) için iki test yöntemi içermektedir [27].

## **2.7. Sert Poliüretan Köpük**

Sert poliüretan oluşmasını sağlamak için düşük molekül ağırlıklığına sahip polioller kullanılmalıdır. Sert poliüretan köpüklerin hazırlanmasında petrol bazlı poliollerin yanı sıra bitkisel yağlardan veya bitki bazlı ligninlerden elde edilen biyobazlı polioller kullanılmaktadır. Bitkisel yağ (örn. hint yağı) bazlı polioller, ikincil hidroksil grupları içerir. İkincil hidroksile sahip poliollerin üretan reaksiyonları birincil hidroksile sahip poliollere göre daha yavaş gerçekleşmektedir. Bu nedenle, bu iki poliöl kategorisinden sentezlenen poliüretanlar, farklı fiziksel ve mekanik özellikler sahip olurlar. Yüksek fiziksel ve mekanik özelliklere sahip sert poliüretan köpük gliserin ve hint karışımıyla elde edilirler. Hint yağı tek başına kullanıldığında istenilen yüksek performansı göstermemektedir [28].

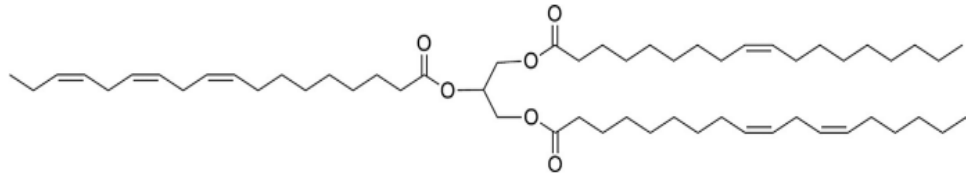
Sert poliüretan köpükler, çok yönlü ve enerji tasarrufu sağlayan yalıtım malzemelerinden biri olarak bilinirler. Buzdolabı üretiminde, bina yalıtımı, cihaz yalıtımı ve ambalajlama olarak kullanılmaktadır [29].

Poliüretanların kimyasal karakterizasyonu Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) kullanılarak incelenir. Poliüretan termal stabiliteleri ve termal bozunma davranışları termogravimetrik analizör (TGA) ile incelenir. Poliüretan sertlik ölçümleri Shore-D yöntemi kullanılarak yapılır [30].

### 3. BİTKİSEL YAĞ BAZLI POLİOLLER

#### 3.1. Bitkisel Yağların Kimyası

Ham bitkisel yağların yapısının büyük bir kısmını trigliseritler; kalan kısmı da mono ve digliseritler, serbest yağ asitler, fosfolipitler, steroller, yağda çözünen vitaminler oluşturmaktadır. Üç yağ asidinin (R-COOH) ve bir alkol olan gliserin [ $C_3H_5(OH)_3$ ] ile esterleşmesi sonucundaki trigliserit oluşur (Şekil 3.1.). Trigliseritler hayvansal ve bitkisel yağların ana bileşenidir [31].

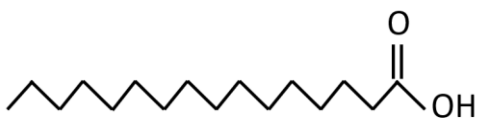
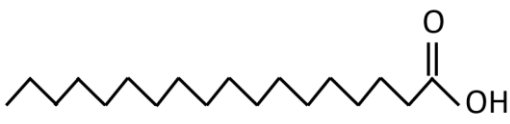
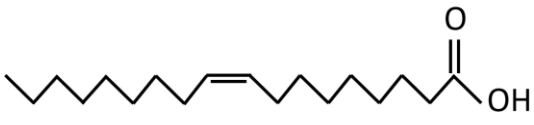
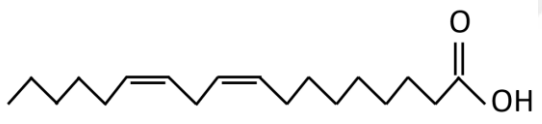


Şekil 3.1. Trigliserit yapısı

Yağ asidi, zincirin uzunluğu boyunca ve zincirin ucunda hidrojen atomları ve diğer ucunda bir karboksil grubu ( $-COOH$ ) bulunan, çift sayıda karbon atomlu düz bir zincirden oluşur. Doğal yağ asitlerinde çift bağlar daima cis-durumundadır. Karboksil grubu sayesinde asit olur. Yağ asidinin yapısında bulunan C-C bağlarının tümü tekliyse doymuş bir asittir. Yapısındaki bağlardan herhangi biri ikili veya üçlü ise doymamış bir asittir ve daha reaktiftir. Yağ asitleri yapılarında dallanmış zincir ve halka yapı olmak üzere iki çeşittir. Yağ asitleri doğada çoğunlukla trigliserit formunda gliserol (bir alkol) ile kombinasyon halinde bulunur, serbest halde bulunmazlar [32].

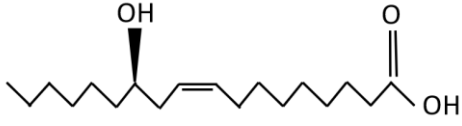
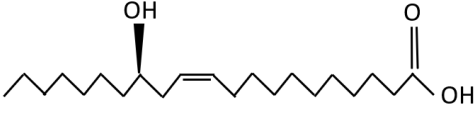
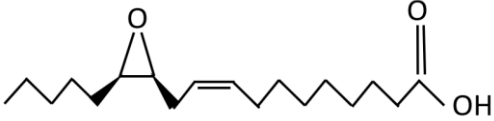
Yaygın olarak yağ asitlerinin zincir uzunluğu 16-20 karbon değeri arasındadır. Doymamış çift bağ sayısı 0-3 arasındadır. Palmitik(C16:0) asit, Laurik(C12:0) asit, Margarik(C17:0) asit, Stearik (C18:0) asit, Araşidik (C20:0) asit, Behenik(C22:0) asit, Lignoserik (C24:0) asit doymuş yağ asitlerindendir. Palmitoleik (C16:1) asit, Oleik (C18:1) asit, Linoleik (C18:2) asit, Linolenik(C18:3) asit, Gadoleik (C20:1) asit, Erusik (C22:1) asit, Eikosenoik(C20:1) asit, Risinoleik(C18:1) asit doymamış asitlerdendir. Bu yağ asitleri farklı oranlarda bitkisel yağların çoğunda bulunur. Yağ asitlerinin karboksilik asit grupları ve doymamış karbon-karbon çift bağları vardır [33]. Bu yağ asitleri yapılarında hidroksil içerirler. Çizelge 3.1.'de bitkisel yağlarda bulunan en yaygın yağ asitlerinin yapıları verilmiştir. Ancak risinoleik asit, lesquerolik asit ve vernolik asit gibi bu grubun dışında yer alan asitleri de vardır (Çizelge 3.2.).

**Çizelge 3.1.** En yaygın yağ asidi türleri ve kimyasal yapıları

| Yağ Asidi      | Kimyasal Yapısı                                                                     |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Palmitik Asit  |   |
| Stearik Asit   |   |
| Oleik Asit     |   |
| Linoleik Asit  |   |
| Linolenik Asit |  |

Risinoleik asit, hint yağında % 87-95% oranında bulunur. Bir hidroksil grup ve bir karbon-karbon çift bağı içerir. Risinoleik asit, işlem görmemiş formdayken 165 mgKOH/gOH değerine sahiptir ve tek başına kullanılarak üretilen poliüretan kısıtlı bir uygulama alanına sahiptir. Kullanım alanını genişletmek için risinoleik asidin yapısında bulunan vinilik grubun OH değerine modifikasyon yapılabilir. Oleik asidin doymamış zincir yapısına, aynı şekilde Risinoleik asitte olduğu gibi düşük sıcaklıkta potasyum permanganat ile muamele edilerek serbest OH yapıları elde edilebilmektedir. Lesquerolik asit, Lesquerella yağının yapısında bulunur. Bir hidroksil grup ve bir karbon-karbon çift bağından oluşur. Bu yüzden Lesquerella yağının yapısı hint yağına benzerdir. Lesquerolic asit, Risinoleik asitten daha uzun zincir yapısına sahiptir. Vernolik asit, Vernonia yağını oluşturan temel bileşendir. Karbon atomları epoksi grubu olan oksiran ve çift bağ bulunur [32].

**Çizelge 3.2.** Doğal olarak oluşan hidroksillenmiş ve epoksitlenmiş yağ asitleri

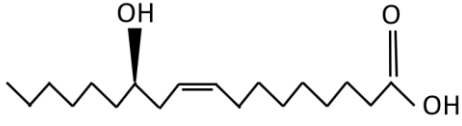
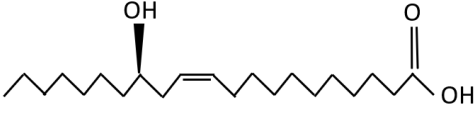
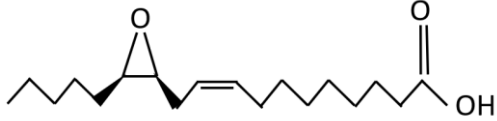
| Yağ Asidi        | Kimyasal Yapısı                                                                    |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Risinoleik Asit  |  |
| Lesquerolik Asit |  |
| Vernolik Asit    |  |

Bitkisel yağlardan poliöl oluşumunun çoğu trigliseritler üzerinden gerçekleşir. Hint yağı, soya fasulyesi yağı, kolza yağı, ayçiçeği yağı ve mısır yağı gibi yağlar biyobazlı poliüretanlarda sıklıkla tercih edilmektedir. Palm yağının sahip olduğu yüksek doymuş yağ asidi nedeniyle poliöl dönüşümünde kısıtlı uygulama alanına sahiptir [32].

Oleik asit, yaygın bir şekilde dağılmış olarak belirli bir miktara kadar tüm katı ve sıvı yağların içinde bulunur. Zeytin, hurma, yer fıstığı ve ayçiçeği gibi yağlarda sabunlaştırma yöntemiyle elde edilen başlıca yağ asididir. Oleik asitte diğer yağ asitleri gibi serbest halde bulunmaz. Gliserol bir esteri olarak gliserit veya uzun zincirli bir alkolün esteri gibi bulunur. Oleik asidin erime noktası düşük uzun zincirli yapıda bir karboksilik asittir. Oleik asit molekülü, cis konfigürasyonunda C9 ve C10 karbonları arasında bir çift bağ içerir. Oleik asidin yapısı selenyum ya da nitrojene maruz bırakılırsa yapının bir kısmını transa dönüştürür. Oleik asit ve alkali ısıtılırsa yapısındaki çift bağ yer değiştirir [33].

Ancak risinoleik asit, lesquerolik asit ve vernolik asit gibi bu grubun dışında yer alan asitler de vardır. Doğal olarak oluşan hidroksillenmiş ve epoksitlenmiş yağ asitlerinin yapıları ise Çizelge 3.2’de verilmiştir.

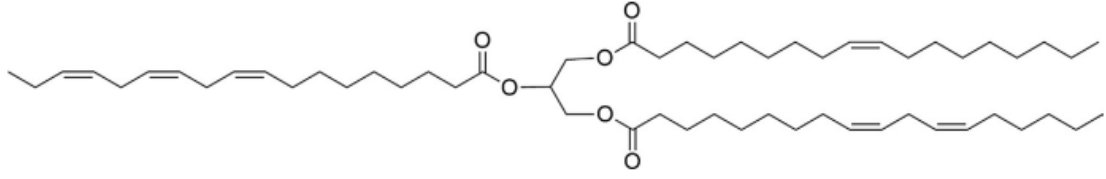
**Çizelge 3.3.** Doğal olarak oluşan hidroksillenmiş ve epoksitlenmiş yağ asitleri

| Yağ Asidi        | Kimyasal Yapısı                                                                    |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Risinoleik Asit  |  |
| Lesquerolik Asit |  |
| Vernolik Asit    |  |

Risinoleik asit, % 87-95% oranında hint yağında bulunur. Bir hidroksil grup ve bir karbon-karbon çift bağı içerir. Risinoleik asit, işlem görmemiş formdayken 165 mgKOH/g OH değerine sahiptir ve tek başına kullanılarak üretilen poliüretan kısıtlı bir uygulama alanına sahiptir. Kullanım alanını genişletmek için risinoleik asidin yapısında bulunan vinilik grubun OH değerine modifikasyon yapılabilir. Oleik asidin doymamış zincir yapısına, aynı şekilde Risinoleik asitte olduğu gibi düşük sıcaklıkta potasyum permanganat ile muamele edilerek serbest OH yapıları elde edilebilmektedir. Lesquerolik asit, Lesquerella yağının yapısında bulunur. Bir hidroksil grup ve bir karbon-karbon çift bağından oluşur. Bu yüzden Lesquerella yağının yapısı hint yağına benzerdir. Lesquerolic asit, Risinoleik asitten daha uzun zincir yapısına sahiptir. Vernolik asit, Vernonia yağını oluşturan temel bileşendir. Karbon atomları epoksi grubu olan oksiran ve çift bağ bulunur [34].

Bitkisel yağlardan poliol oluşumunun çoğunu trigliseritler sayesinde olur. Ayrıca yağ asitleri de kullanılır. Gliserin üzerine ester bağıyla üç yağ asidinin bağlanması halde bulunması trigliseriti oluşturur. Hint yağı, soya fasulyesi yağı, kolza yağı, ayçiçeği yağı ve mısır yağı gibi yağlar biyobazlı poliüretanlarda sıklıkla tercih edilmektedir. Bitkisel kaynaklı yağlardan olan palm yağının sahip olduğu yüksek doymuş yağ asidi nedeniyle poliol dönüşümünde belirli uygulama alanına sahiptir. Bitkisel kaynaklı yağlardan poliol eldesi çalışmaları farklı kaynaklar üzerinden devam etmektedir [34].





Şekil 3.2. *Trigliserit yapısı*

### 3.2. Bitkisel Yağ Bazlı Poliollerinin Sentezi

Biyobazlı bir poliöl üretimi için kullanılacak hammaddenin yüksek doymamış yağ asidi içeriyor olması önemlidir. Biyobazlı poliollerin poliüretan köpüklerde petrol bazlı poliollerle yer değiştirebilmesi için uygun işlevsellik, OH sayısı (350–600 mg KOH/g) gibi bazı yapısal gereksinimleri karşılaması gerekmektedir. Hint ve Lesquerella yağları hariç, çoğu bitkisel yağ, poliüretan sentezinde kullanılan doğal hidroksil işlevselliğine sahip değildir. Ancak doymamış yağ asitlerinde bulunan çift bağlar farklı sentez yöntemleri ile aktif hale getirilerek bu uçlara hidroksil grupları bağlanabilir. Bitkisel yağ bazlı poliollerin üretilmesine yönelik sentetik yöntemler, pratik olarak bu iki fonksiyonel grubun birinden başlar. Bitkisel yağ bazlı poliollerin çoğu, epoksidasyon yolundan ve ardından epoksinin hidroksil gruplarını entegre etmek için halka açma reaksiyonundan elde edilir. Ayrıca, fonksiyonel hidroksil için hidroformilasyon, ozonoliz ve transesterifikasyon gibi çeşitli sentez reaksiyonlarına da uygulanabilir [35].

#### 3.2.1. Epoksidasyon ve halka açılması yöntemi

Bitkisel bazlı poliöl üretimi için güvenilir bir yöntemdir. Bu yöntem ile poliöl eldesi epoksidasyon ve halka açılımı olmak üzere iki aşamada tamamlanır. Epoksidasyon reaksiyonlarında oksidatif hidrojen peroksit ve formik asit gibi homojen ve heterojen katalizörler kullanılır. Epoksidasyon işlemi 30-80°C’de 10-20 saatlik bir süre zarfında tamamlanır. Yüksek bir verime sahiptir. Epoksi halka açılımı alkol, amin (dietanolamin katalizör eşliğinde), karboksilik asit (laktik asit, asetik asit gibi) ve halojenli asitler (hidroklorik asit ya da hidrobromik asit) kullanarak gerçekleştirilir. Alkol kullanılarak gerçekleştirilen halka açılımlarında alkol çeşitleri sentezlenen poliölün erime noktası, hidroksil değeri ve viskozitesi gibi özellikleri üzerinde etki vardır. Bitkisel yağdaki oksidasyon sırasında halka açmasıyla epoksitlenen oksiran halkalarının açılmasının sonucu polioller oluşur. Bu reaksiyonun ikinci aşaması olan oksiran halka açılımı reaktantlar ile yapılır. Bu reaktantlar proton sağlayıcıdır [36].

### 3.2.2. Hidroformilasyon

Hidroformilasyon, karbon-karbon çift bağa sahip olan molekül yapısına -CHO grubunun ve -H atomunun bağlanmasıdır. Bitkisel yağlar hidroformilasyon ile aldehit uç fonksiyonelli bileşene dönüşür. Reaksiyon gerçekleştirilirken katalizör (rodyum, kobalt) kullanılarak, 110°C’de hidrojen ya da karbon monoksit ortamında gerçekleşir. Reaksiyon koşullarını sağlamak zor olduğu için bu reaksiyon düşük verimli olarak tamamlanabilir. Bu da son ürün olan poliüretanında mekanik özelliklerinin düşük olmasına neden olur. Hidroformilasyon yöntemi ile elde edilen polioller yapısında primer alkol grubu barındırır [37].

### 3.2.3. Ozonoliz

Ozonoliz, alken ve alkin bileşiklerinin sahip olduğu doymamış bağların ozonla ayrıldığı reaksiyondur. Bitkisel yağların yapısında bulunan çift bağlar bu yöntem ile ayrılır ve bu ayrılma sonucunda primer alkol grupları elde edilir. Terminal aldehit grubu oluşur. Trigliceritin sahip olduğu üç yağ asidi ozonolizle yükseltgenir ve bu grup üç aldehite döner.

Yükseltgenme tamamlandıktan sonra oluşan aldehit grubu indirgeme reaksiyonu ile hidroksil grubuna dönüşür. Poliester poliollerin bulunduğu bir reaksiyonda dioller ester kovalent bağla oluşur. Ozonlama yöntemi olarak yaygın üç yöntem vardır. Bunlar;

- Metanol-metilen karışım ortamında sodyum borhidrülle reaksiyonu,
- Triglicerit su içerisinde ozonlanır, Raney nikelli ortamda tetrahidrofurana (THF) hidrojenleme reaksiyonu
- Etilen glikollü bir ortamda  $\text{CaCO}_3$  ile yağ asidinin ozonlanmasıdır [38].

### 3.2.4. Transesterifikasyon

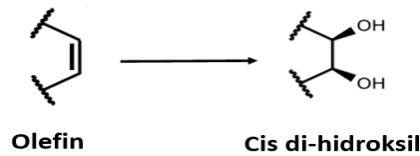
Bitkisel yağlarda bulunan trigliceritin katalizör ile küçük molekül ağırlıklı alkollerle reaksiyona girerek alkolik uç grupları oluşturmaktır. Bu reaksiyonda alkoldeki R' grubu ve esterdeki R'' grubu yer değiştirir. Kullanılan katalizörün asidik veya bazik olması reaksiyon mekanizmasını etkiler. Asit katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyonda karbonil grup proton bağışıyla dönüşür, baz katalizörü ile alkol grubu proton alır ve yüksek miktarda nükleofilik alkoksit iyonu oluşur. Genellikle bazik katalizör olan potasyum hidroksit ve sodyum metoksit gibi katalizörler kullanılır. Ancak bazik katalizör kullanımında reaksiyon sabunlaşma reaksiyonuna dönebilir. Asidik katalizörler reaksiyon süresini uzatsa da bitkisel yağlar için uygundur [39].

### 3.2.5. Diolleme reaksiyonu

Alken oksidasyonunu aynı yöndeki iki karbon atomunun her birine hidroksil grubunun bağlanmasıdır. Visinal diollerinin pratik ve yeşil sentezi için çeşitli yöntemler geliştirilmiş olmasına rağmen bir oksidan varlığında olefin oksidasyonu en yaygın yöntemdir. Oksidasyon yöntemleri; katalitik yöntem ( $\text{OsO}_4$ , bir metal oksit ve  $\text{OsO}_4/\text{NMO}$ ,  $\text{RuCl}_3/\text{NaIO}_4$  gibi bir yardımcı oksitleyici), stokiyometrik yöntem (fazla  $\text{KMnO}_4$  ve diollerin sentezinde organik metal kompleksleri), biyolojik yöntemler (enzim ve bakteri) olarak sınıflandırılabilirler. Bunlar arasında en yüksek verimli olanı  $\text{OsO}_4/\text{ko-oksitan}$  katalizli olefin oksidasyonlarıdır. Ancak  $\text{OsO}_4$  uçuculuğu, yüksek maliyeti ve toksik olması nedenleriyle kullanımı tercih edilmemektedir yerine daha çevre dostu olan  $\text{KMnO}_4$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  tercih edilmektedir [40].

#### 3.2.5.1. $\text{KMnO}_4$ ile visinal diol sentezi

Yeşil kimya, ekonomik ve çevresel kısıtlamalar nedeniyle olefinlerin oksidasyonunda çevre dostu kimyasallar tercih edilmektedir.  $\text{KMnO}_4$ , tıbbi uygulamalar ve aynı zamanda düşük sıcaklıklarda cis-dihidroksilasyon, reaksiyonund oksidan olarak kullanılır. Visinal diollerin sentezi için kullanılan ilk yöntem nötr ortam ve düşük sıcaklıkta olefinlerin  $\text{KMnO}_4$  ile oksidasyondur. Olefinlerin dihidroksilasyonundan diollerin  $\text{KMnO}_4$  ile reaksiyonu sonunda çeşitli mangan oksit türevleri istenmeyen yan ürün olarak tespit edilmiştir. Homojen ve heterojen oksidasyon yöntemi olarak iki gruba ayrılabilir. Farklı çözücü ortamı, sıcaklık ve  $\text{KMnO}_4$ 'ın farklı miktarlarda kullanımı ve reaksiyon koşulları üzerinde hidroksit iyonu konsantrasyonu, karıştırma, sıcaklık ve suyun olefinler üzerinde farklı etkileri vardır. Olefinlerin cis di-hidroksil yapısı Şekil 3.2.' de verilmiştir [30].

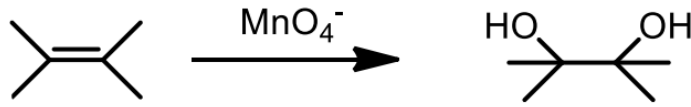


Şekil 3.3. Olefin visinal diol sentezi

$\text{KMnO}_4$  kullanılarak heterojen koşullar altında olefin oksidasyonu ilk kez 1972 yılında gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak benziltriethylamonyum klorür (TEBACl)'ün kullanılmıştır. Reaksiyon sonunda oluşan dioller orta verimle elde edilmiştir. Bu reaksiyona verilebilecek örnek siklooktenin oksidasyonudur. Oksidasyon reaksiyonunda faz-transfer katalizörü olarak

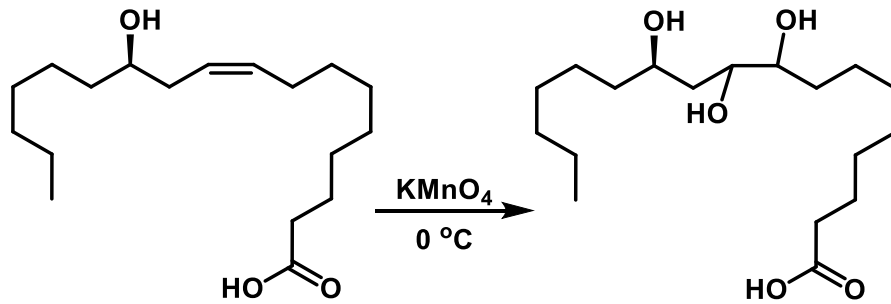
amonyum halojenürleri ve eterleri kullanıldığında reaksiyon veriminde artış gözlemlenmiştir [41].

Olefinlerin diollenmesinde sulu potasyum permanganat çözeltisi kullanılır. Bu reaksiyon hızlı gerçekleşir. Alkenlerin  $MnO_4^-$  ile dihidroksilasyonu Şekil 3.3.'de verilmiştir. Farklı koşullar altında aynı aktivasyon parametresinde doymamış bileşiğin permanganat reaksiyonu sonucunda farklı ürünler elde edilebilir. Çift bağın açılımı alkali ortamda gerçekleşiyorsa cis-diol ve  $MnO_2$ , asidik ortamda  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  ve karbonil bileşikler elde edilir. Nötr ortamda organik ürün olan ketol oluşur [42].



Şekil 3.4. Alkenlerin  $MnO_4^-$  ile dihidroksilasyonu

Visinal diol sentez yöntemleri ile yağ asitleri ve polioller diollenerek OH değerlerine müdahale edilebilir. OH modifikasyonuna ait literatürde çeşitli metotlar kullanılmaktadır.  $KMnO_4$  ile diol sentezi göreceli olarak düşük maliyetli, tek aşamalı ve düşük sıcaklıkta gerçekleşmektedir [41].  $KMnO_4$  ile gerçekleşen cis-diol sentez yapısı Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.5  $KMnO_4$  visinal cis-diol sentezi

### 3.3. Bitkisel Yağ Bazlı Poliollerin Üretimi ile Önceden Yapılmış Çalışmalar

Son yıllarda biyobazlı poliüretanlara artan ilgi nedeniyle çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Genelde biyobazlı poliol elde etme yöntemleri çok adımlı reaksiyon ve uzun reaksiyon sürelerine sahiptir. Bu başlık altında çalışmada kullanılan yöntem ve bitkisel yağlarla yapılan bazı çalışmaların özetleri verilmiştir.

Yapılan bir çalışmada;  $Mn_xO_y$  nanoagregatların katalizörlüğünde  $KMnO_4/H_2O_2$  ortamında olefinlerin visinal cis-diol sentezleri gerçekleştirilmiş ve hidrojen peroksidin yardımcı oksidant olarak kullanılmasıyla reaksiyondaki  $Mn_xO_y$  nanoagregatlarının aktiflik süresini artırdığı rapor edilmiştir [30].

Bitkisel yağlardan olan soya fasulyesi yağını sert polimer sentezlerinde kullanabilmek için trigliseritlerine fonksiyonel grupların eklenmesi için reaksiyon ortamı olarak sulu  $KMnO_4$  çözeltisi ve süperkritik  $CO_2$  ortamında gerçekleştirilen başka bir çalışmada,  $CO_2$  'nin çözücü gücünden yararlanarak soya fasulyesi yağı ve sulu  $KMnO_4$  çözeltisinin teması artırılmış ve sıcaklık, basınç parametreleri incelenmiştir. En yüksek dönüşüm  $CO_2$  yoğunluğunun kritik değerine yakın olduğu koşullarda elde edilmiştir. Sabit sıcaklık ve basınçta reaksiyon ortamına  $KMnO_4$  mol başına bir mol  $NaHCO_3$  eklenmesi trigliseritlerine fonksiyonel gruplara dönüşüm miktarını artırmıştır [43].

Diğer bir çalışmada, pamuk tohumu yağından tek adımlı bir işlemle poliüretan sert köpük hazırlanmıştır. Pamuk tohumu yağı bazlı köpüklerin termal özellikleri, petrol kaynağı bazlı köpüğünkine benzer çıkmıştır. İyot değeri 110/100 g olan pamuk tohumu yağı 2-etilen glikol ve laktik asit gibi biyo-bazlı zincir uzatıcılar kullanılarak polioller hazırlamanın ardından epoksilenmiştir. Polioller ayrıca sert poliüretan köpükler elde etmek için şişirme maddeleri olarak su ve siklopentan kullanılarak sabit bir NCO/OH oranında (1.2:1) difenilmetan diizosiyanat (MDI) ile formüle edilmiştir. Pamuk çekirdeği yağı bazlı poliüretan köpüklerin ile beraber petrol kaynağı bazlı köpüklerin termal davranışı, diferansiyel tarama kalorimetrisi ve termogravimetrik analiz ile incelenmiştir. Pamuk tohumu yağı bazlı poliüretan köpükler, PPG köpüklerinkiyle karşılaştırılabilir bir termal stabilite sergilemiştir [42]

Bitkisel yağlardan (kanola, pamuk, ayçiçek, mısır, fındık, ketencik, soya ve zeytinyağı) epoksilleme, hidroksilleme, nötralizasyon ve saflaştırma işlemleri yapılarak polioller elde edilmiştir. Hidrojen peroksit miktarına bağlı olarak poliollerin hidroksil sayısına etkisi zamanla yavaşlayarak dengeye ulaştığı görülmüştür. Mermer, melamin fabrikası atıkları ve bazı inorganik katkı maddelerinin poliüretanın özelliklerine etkisi incelenmiştir. Poliüretanın sertliği, yoğunluğu ve ısı iletim katsayısı katkı maddesinin miktarı arttıkça artmıştır [45].

Epoksillenmiş yağ alkol, su ve fluoroborik asit katalizörlüğü varlığında hidroksillenmiş ve bitkisel yağ bazlı polioller dönüştürülmüştür. Yapılan çalışmalarda en iyi hidroksil değeri olan 168,33 mgKOH/g %34,7 metanol, %8,7 su ve %0,7 floroborik asit varlığında elde edilmiştir. Bu bitkisel yağ bazlı poliollerin esnek poliüretan sünger üretiminde belirli oranlarda kullanılabilirliği, sünger formülasyonunda denenerek kontrol edilmiştir [46].

Aspir ve çay tohumu yağlarının yüksek doymamış yağ asidi oranına sahip olmaları nedeniyle endüstriyel amaçlı kullanılmasıının incelenmiştir. Çalışmada yağlar dietanolamin kondensatına dnştrlmştir. Belirli miktarlarda dietanolamin ve sodyum metoksit üç boyunlu balonda geri soğutuculu sistemde 80  C ye kadar ısıtılmıştır. Reaksiyon sonunda yağ asidi metil esterlerinden kondensat ürünü olan dietanolamit elde edilmiştir. Dietanolamit kondensatları, izosiyanat (MDI) ile reaksiyona girerek poliüretan oluşumu sağlanmıştır [47].

## 4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, hint yağı, aspir yağı, pamuk yağı ve alg yağı (*Ulva lactuca*)’ndan potasyum permanganat kullanılarak visinal-diol sentezi ile poliol elde edilmiş, elde edilen poliollerden izosiyanat yöntemi ile sert poliüretan üretilmiştir. Üretilen poliüretanların özellikleri incelenmiş ve ticari poliollerden elde edilen poliüretan özellikleri ile karşılaştırılmıştır.

### 4.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan bitkisel yağlar kirlenici kimyasal olan organik çözücüler bulunmaması için soğuk sıkım tercih edilmiştir. Aspir yağı ve pamuk yağı soğuk pres olarak Smart Kimya Tic. ve Dan. Ltd Şti’nden, saf potasyum permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) Edulab firmasından, Merck hekzan ve Merck dietil eter Tekkim Kimya San. Ltd. Şti’nden, hint yağı, petrol bazlı poliol, metil difenil diizosiyanat (MDI) ve TIB KAT 218 (Dibütildin dilaurat) Ekinoks Kimya San. Paz. Ltd. Şti., Kanola yağı (Bio Polyol RD) ve Tall yağı (Bio Polyol TD) Polylabs firmasından temin edildi. Marmara Denizi’nden toplanan yeşil alglerin (*Ulva lactuca*) yağı soğuk press yöntemi ile İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsünde elde edilmiştir.

### 4.2. Yöntem

#### 4.2.1. Yağların karakterizasyonu

Yağların yağ asidi analizleri Gaz kromatografisi (Agilent 5890) ile gerçekleştirilmiştir. Önce yağ örnekleri yağ asidi metil esterlerine (FAME) çevrilmiştir. Esterleştirme işlemi için yaklaşık 50 mg yağ örneğine 1 ml metanol ve 3 ml metanollü HCl (3 M) ilave edilmiş ve 90°C su banyosunda 1 saat ısıtılmıştır. Soğutma işleminden sonra 8 ml %0,88 NaCl çözeltisi ve 3 ml hekzan ilave edilmiştir. Yağ asidi metil esterleri hekzan ile ekstre edildikten sonra 1 ml hekzanlı faz GC/MS ye enjekte edilmiştir. GC/MS analiz koşulları ve yağların yağ asidi içerikleri Çizelge 4.1 ve 4.2 de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** GC/MS çalışma şartları

| Dedektör                | Kütle spektrometrisi                                        |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Kolon                   | HP-INNOWAX, 50 m × 0.2 mm id × 0.4 µm film (p/n 19091N-205) |
| Enjeksiyon hacmi        | 1 µL                                                        |
| Fırın sıcaklık programı | 150°C (ilk 5 dk) – 200 °C (12°C /dk artarak 200°C)          |

**Çizelge 4.1. (devamı) GC/MS çalışma şartları**

|              |                    |
|--------------|--------------------|
| Taşıyıcı gaz | Helyum (0,6 mL/dk) |
| Split oranı  | 100:1              |

**Çizelge 4.2. Bitkisel yağların yağ asit içerikleri**

| Yağ asitler                | Alg yağı | Hint yağı | Aspir yağı | Pamuk yağı |
|----------------------------|----------|-----------|------------|------------|
| Oleik asit C18:1           | 25,27    | 4,32      | 21,44      | 16,84      |
| Miristirik asit C14:0      | 2,80     | -         | 3,87       | 0,85       |
| Palmitoleik asit C16:1     | 14,15    | -         | -          | 0,51       |
| Palmilitik asit C16:0      | 35,28    | 1,23      | 5,22       | 23,19      |
| Stearik asit C18:0         | 5,37     | 1,98      | 1,23       | 2,22       |
| Linoleik asit C18:2        | 4,66     | 5,65      | 68,24      | 55,82      |
| Alfa linoleic asit C18:3   | 5,57     | 0,28      | -          | 0,12       |
| Dihidroksisteraik asit     | -        | 0,67      | -          | -          |
| Dokosaheksanoik asit C22:6 | 2,63     | -         | -          | -          |
| Eikosanoik asit C20:1      | 4,27     | 0,26      | -          | -          |
| Risinoleik asit C18:2      | -        | 85,61     | -          | -          |
| Araşidonik asit C20:4      | -        | -         | -          | 0,27       |
| Behenik asit C22:0         | -        | -         | -          | 0,18       |

#### 4.2.2. Bitkisel yağlardan KMnO<sub>4</sub> ile visinal diol sentezi

Pamuk yağı, aspir yağı, hint yağı ve alg yağından diol eldesi düşük sıcaklıkta (0°C) potasyum permanganat ile muamele edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada öncelikle hintyağı kullanılarak reaksiyon parametreleri incelenmiş daha sonra farklı yağlardan visinal dioller sentezlenmiştir.

Hint yağının potasyum permanganat ile tek aşamalı diolleme reaksiyonunda farklı sıcaklık (0°C, 25°C ve 50°C) , zaman (1 sa, 3 sa ve 5 sa), KMnO<sub>4</sub> miktarı (0,79 g, 2,37 g, 3,95 g ve 4,55 g) ve farklı çözücü ortamları (su, 0,1 N NaOH, %50 Etanol, %50 Aseton) kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı olarak 0°C de çalışıldığında bu sıcaklığa behere alınmış yağın buz içine konması ile ulaşılmıştır. Belirlenen miktarda KMnO<sub>4</sub> çözücü içinde manyetik karıştırıcı kullanarak çözülmüştür. Daha sonra hazırlanan KMnO<sub>4</sub> çözeltisi yavaş yavaş 50 g bitkisel yağ üzerine ilave edilerek reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda fazla KMnO<sub>4</sub> deiyonize su ile mor renk gidene kadar yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Az miktarda



potasyum permanganat kullanımında sistemden uzaklaşan  $\text{KMnO}_4$  rastlanılmamıştır. Yıkama sonrasında numuneler 15 saat,  $40^\circ\text{C}$  vakumlu etüvde suları uzaklaştırılmıştır (Görsel 4.1).



**Görsel 4.1.**  $\text{KMnO}_4$  ile visinal diol uygulaması

Çizelge 4.3.'de diolleme reaksiyonunda kullanılan  $\text{KMnO}_4$  miktarları, çözücüler, sıcaklıklar ve reaksiyon zamanları verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Diolleme reaksiyon parametreleri (50 g yağ)

| Deney No | $\text{KMnO}_4$<br>(g) | Çözücü<br>(50ml) | Sıcaklık<br>( $^\circ\text{C}$ ) | Zaman<br>(sa) |
|----------|------------------------|------------------|----------------------------------|---------------|
| 1        | 0,79                   | Deiyonize su     | 0                                | 5             |
| 2        | 2,37                   | Deiyonize su     | 0                                | 5             |
| 3        | 3,95                   | Deiyonize su     | 0                                | 5             |
| 4        | 4,55                   | Deiyonize su     | 0                                | 5             |
| 5        | 4,55                   | 0,1 N NaOH       | 0                                | 1             |
| 6        | 4,55                   | 0,1 N NaOH       | 25                               | 1             |
| 7        | 4,55                   | 0,1 N NaOH       | 50                               | 1             |
| 8        | 4,55                   | 0,1 N NaOH       | 0                                | 3             |
| 9        | 4,55                   | 0,1 N NaOH       | 25                               | 3             |
| 10       | 4,55                   | 0,1 N NaOH       | 0                                | 5             |
| 11       | 3,95                   | 0,1 N NaOH       | 0                                | 5             |

**Çizelge 4.3. (devamı) Diolleme reaksiyon parametreleri (50 g yağ)**

|    |      |                 |   |   |
|----|------|-----------------|---|---|
| 12 | 3,95 | Etanol-su (1:1) | 0 | 5 |
| 13 | 3,95 | Aseton-su (1:1) | 0 | 5 |

#### 4.2.3. Poliollerden poliüretan eldesi

Bitkisel yağların  $\text{KMnO}_4$  ile visinal diollenmesi reaksiyonu sonucu elde edilen poliöl örneğinden 10 g tartılarak plastik kalıp içerisine konulmuştur. Üzerine TIB KAT 218 (Dibütildin dilaurat) katalizörü (0,5 ml katalizör/100 g poliüretan karışımı) ilave edilerek 2 dk karıştırılmıştır. Daha sonra üzerine Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5’de verilen NCO/OH oranına göre metil difenil diizosiyanat miktarı hesaplanıp ilave edilerek 1 dk boyunca karıştırılmıştır ve oda sıcaklığında 24 saat beklemeye bırakılmıştır. Bütün poliüretanlar bu prosedüre göre poliollerin sahip oldukları OH değerine göre verilen oranda metil difenil diizosiyanat ile katalizör eşliğinde karıştırılarak hazırlanmıştır.

##### 4.2.3.1. Ticari poliollerden poliüretan eldesi

Petrol bazlı poliöl, Kanola yağı (Bio Polyol RD) ve Tall yağı (Bio Polyol TD) olmak üzere ticari biyopoliollerden poliüretan sentezi Çizelge 4.4’de verilen değerlere göre gerçekleştirilmiştir.

**Çizelge 4.4. Ticari poliollerden poliüretan sentezi**

| Örnek kodu | Poliöl türü                      | Katalizör (TIB KAT 218)<br>miktarı (ml) | Döküm oranı<br>(OH/NCO) |
|------------|----------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------|
| P1-1       | Petrol bazlı poliöl (Poliöl 400) | 0,5                                     | 1/1                     |
| P2-1       | Petrol bazlı poliöl (Poliöl 400) | 0,5                                     | 2/1                     |
| P3-1       | Petrol bazlı poliöl (Poliöl 400) | 0,5                                     | 3/1                     |
| RD1-1      | Biopoliöl RD                     | 0,5                                     | 1/1                     |
| RD2-1      | Biopoliöl RD                     | 0,5                                     | 2/1                     |
| RD3-1      | Biopoliöl RD                     | 0,5                                     | 3/1                     |
| TD1-1      | Biopoliöl TD                     | 0,5                                     | 1/1                     |
| TD2-1      | Biopoliöl TD                     | 0,5                                     | 2/1                     |
| TD3-1      | Biopoliöl TD                     | 0,5                                     | 3/1                     |

#### 4.2.3.2. Hidroksillenmiş ve hidroksillenmemiş bitkisel yağlardan poliüretan eldesi

Hidroksillenmiş bitkisel yağlardan elde edilen biyopoliollerden poliüretan sentezi Çizelge 4.5’da verilen değerlere göre gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.5. Bitkisel poliollerden poliüretan sentezi

| Örnek kodu | Bitkisel yağ türü                     | Katalizör miktarı(ml) | Döküm oranı (OH/NCO) |
|------------|---------------------------------------|-----------------------|----------------------|
| HNT1-1     | Hint Yağı                             | 0,5                   | 1/1                  |
| HNT2-1     | Hint Yağı                             | 0,5                   | 2/1                  |
| HNT3-1     | Hint Yağı                             | 0,5                   | 3/1                  |
| ASP        | Aspir yağı                            | 0,5                   | 2/1                  |
| PAM        | Pamuk yağı                            | 0,5                   | 15/1                 |
| ALG        | Alg yağı                              | 0,5                   | 1,7/1                |
| SSÖ1       | Hint yağı poliol (sulu çözelti)       | 0,5                   | 2/1                  |
| SSÖ1-1     | Hint yağı poliol (0,1 N NaOH çözelti) | 0,5                   | 1/1                  |
| SSÖ1-1     | Hint yağı poliol (0,1 N NaOH çözelti) | 0,5                   | 2/1                  |
| SSÖ1-1     | Hint yağı poliol (0,1 N NaOH çözelti) | 0,5                   | 3/1                  |
| ÇLŞ6       | Hint yağı poliol (Aseton:su çözelti)  | 0,5                   | 2,5/1                |
| ÇLŞ7       | Hint yağı poliol (Etanol:su çözelti)  | 0,5                   | 2,1/1                |
| SSÖ5       | Aspir yağı poliol (Su)                | 0,5                   | 1,5/1                |
| SSÖ6       | Pamuk yağı poliol (Su)                | 0,5                   | 5/1                  |
| ALG-P      | Alg yağı poliol (Su)                  | 0,5                   | 1/1                  |

#### 4.2.4. Yağların hidroksillenmesinden sonra elde edilen poliol örneklerinin analizleri

Reaksiyon sonunda elde edilen ürünlerin çifte bağlarındaki değişim UV spektrumları ile ve poliollerin kimyasal yapıları FTIR spektrumları ile incelenmiş, hidroksil değerleri ise ISO 4327 standardına göre geri titrasyon ile belirlenmiştir.

##### 4.2.4.1. UV-Spektrometre ile reaksiyonun izlenmesi

Etanol ile 1:10 oranında seyreltilerek hazırlanan örneklerin UV spektrumları Shimadzu UV-1800 spektrofotometresi ile kör çözeltisi olarak etanol kullanılarak 200-400 nm dalga boyu aralığında alınmıştır.

#### 4.2.4.2. Hidroksil değerinin belirlenmesi

Bitkisel yağların ve poliollerin hidroksil değerleri ISO 4327 titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir. 250 ml lik şilifli balona alınan yaklaşık 200 mg numune üzerine 25 ml 1 gün önceden hazırlanarak karanlıkta bekletilen fitalik anhidrit çözeltisi (%14 gr fitalik anhidrit/piridin) 25 ml koyup numune çözelti içerisinde çalkanarak dağıtılmıştır. Balon içerisindeki numune geri dönüştürücülü soğutucu altında 30 dakika kaynatılmıştır. Numune soğuduktan sonra titrasyon için 250 ml'lik erlene aktarılmış ve balon 25 ml distile su ile iyice yıkanarak numuneye ilave edilmiştir. 100 ml piridin içinde çözölen 1 g fenolftalein çözeltisinden 4-5 damla damlatarak 0,5 N NaOH çözeltisi ile pembe renk 15 saniye kalıcı olana kadar titrasyon yapılmıştır.

Hidroksil değeri aşağıda verilen formöle göre hesaplanmıştır.

$$OH \text{ sayıısı} = \frac{(V_0 - V) \times n \times 56,1}{m}$$

$V_0$ = Numunesiz titrasyonda harcanan NaOH ml

$V$ = Numune için harcanan NaOH (ml)

$n$ : NaOH normalitesi

$m$ : Numune miktarı (g)

#### 4.2.4.3. Yoğunluk ve viskozite analizleri

Yağ ve poliöl numunelerinin yoğunluk ölçömleri standart olarak 25°C'de 50 ml'lik Zehntner piknometrisi ile belirlenmiştir. Poliöl numunelerinin viskozite ölçömleri Brookfield Viscometer DV-II+ Pro ile sabit sıcaklıkta 50 rpm ve spindle 04 ve 06 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

#### 4.2.4.4. FTIR analizleri

Yağların, poliollerin ve poliüretanların Fourier dönüşömlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) spektrumları, Nicolet IS10 marka FTIR ile ATR aparatı kullanılarak 650 ila 4000 cm<sup>-1</sup> arasındaki dalga boyu aralığında kaydedilmiştir.

#### **4.2.5. Yağlardan ve yağlardan elde edilen poliollerden üretilen poliüretanların analizleri**

##### **4.2.5.1. Sertlik ölçümleri**

Poliüretanların sertlik ölçümleri TQC Shore D Sertlik Cihazı ile ölçülmüştür. TQC Shore D Sertlik Cihazı, polyester, ABS, naylon, poliüretan, kevlar, akril, ahşap, polistiren vb malzemelerin sertliğini DIN 53505 – D, ISO 868, ASTM D 2240 standartlarına uygun olarak ölçmektedir.

##### **4.2.5.2. Termogravimetrik analiz (TGA)**

Poliüretanların termogravimetrik analizleri, Perkin Elmer STA6000 TGA cihazı kullanılarak yapılmıştır. Sıcaklık aralığı, N<sub>2</sub> akışı altında 10°C/dk ısıtma hızı ile 40°C ile 800°C arasında belirlenmiştir.

##### **4.2.5.3. Çekme testi**

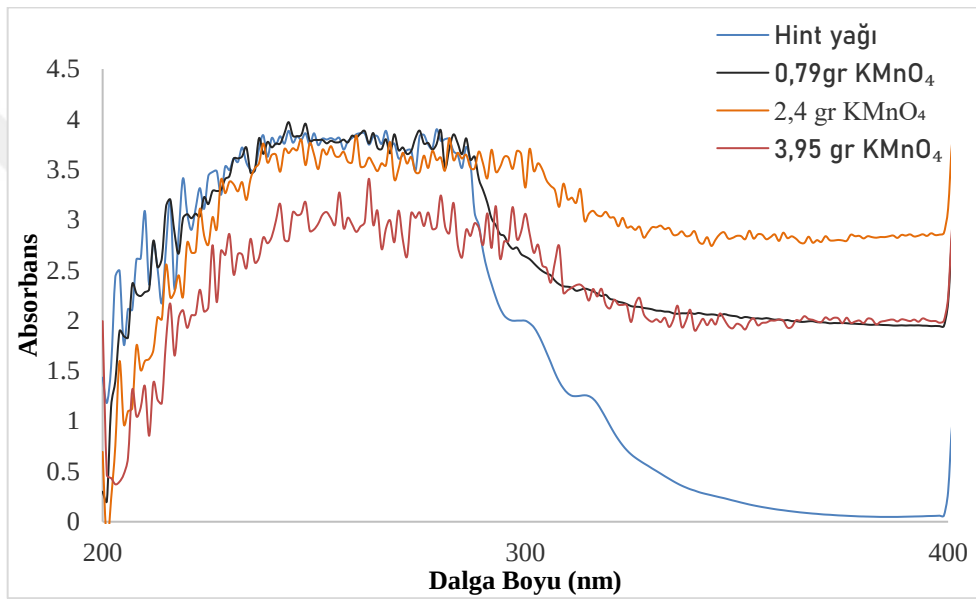
Poliüretan numunelerine çekme hızı 10 mm/dk uygulanarak numunenin boyundaki uzama kaydedilmiştir. Sistemden gelen rastgele hatalar dikkate alınmış ve maksimum gerilme-uzama miktarı belirlenmiştir.

## 5. DENEYSEL BULGULAR

### 5.1. Yağların Hidroksillenmesinden Sonra Elde Edilen Poliöl Örneklerinin Analizleri

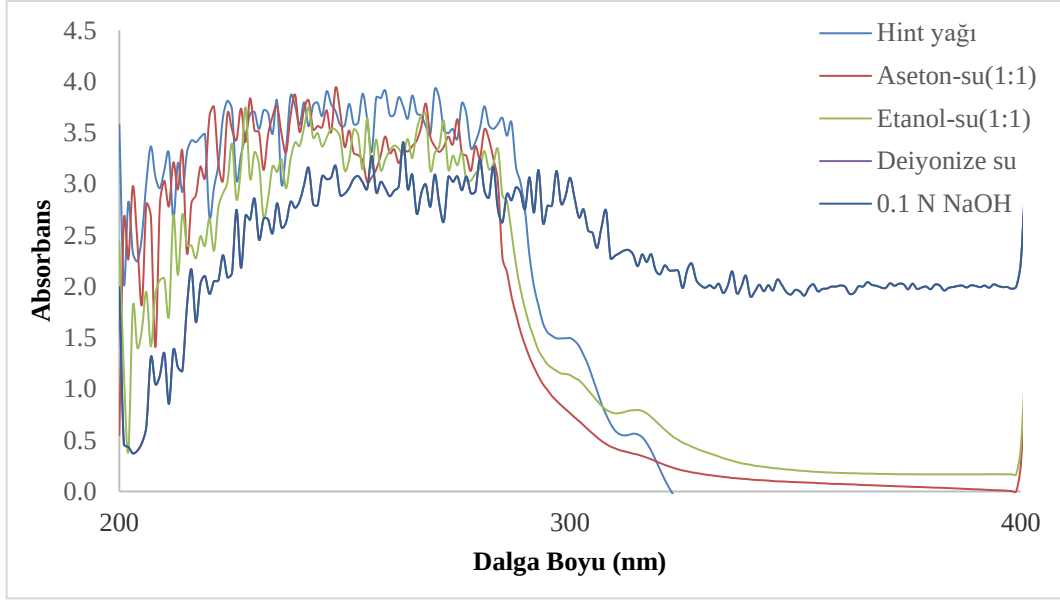
#### 5.1.1. Reaksiyon parametrelerinin UV-spektrometre ile incelenmesi

Farklı potasyum permanganat miktarlarında çözücü olarak su kullanılarak gerçekleştirilen diolleme reaksiyonlarının UV-spektrometre (200-400 nm) ile alınan absorbans spektrumları direk hint yağından alınan ölçüm ile karşılaştırılmıştır (Şekil 5.1).  $\text{KMnO}_4$  miktarı arttıkça absorbansın azaldığı görülmüştür.



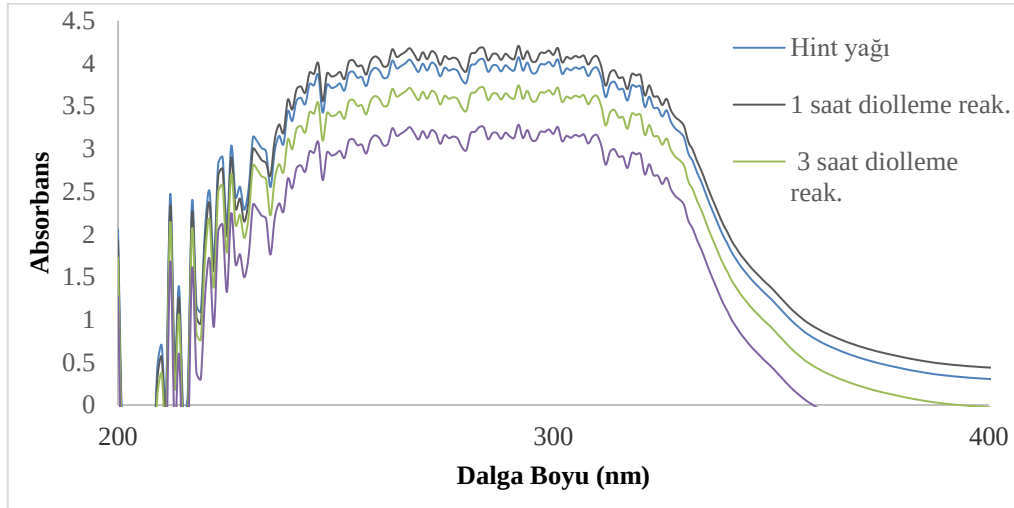
Şekil 5.1. Farklı  $\text{KMnO}_4$  miktarlarında diollenen hint yağının elde edilen poliollerin UV-spektrumları

$\text{KMnO}_4$  ile gerçekleştirilen hint yağı diolleme işleminde potasyum permanganat iki farklı çözücü kullanılarak çözülmüştür. %4,5 (w/w) oranında saf su ve 0,1 N NaOH, Etanol:su (1:1) ve Aseton:su (1:1) çözücüleri kullanarak hazırlanmıştır. Reaksiyon zamanı 5 saat olmak üzere hint yağı diolleme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümde maksimum absorbans değerleri karşılaştırıldığında 0,1 N NaOH çözeltisi ile hazırlanan  $\text{KMnO}_4$  çözeltisinde gerçekleşen diolleme sonucunda çift bağdan gelen absorbansının diğer çözeltilere kıyasla daha azaldığı belirlenmiştir (Şekil 5.2).



**Şekil 5.2.** Farklı çözücü ortamında diollenen hint yağının elde edilen poliollerin UV-spektrumları

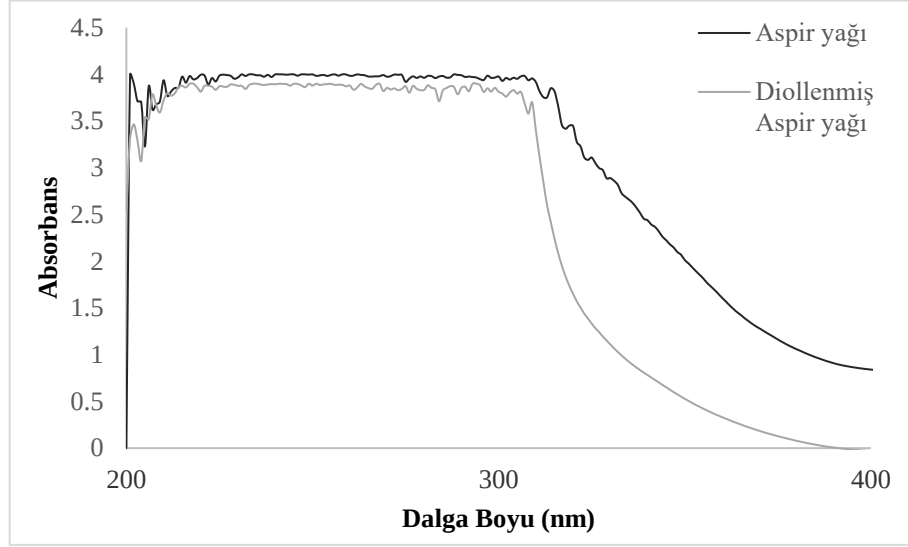
Potasyum permanganat %4,5 oranında 0,1 N NaOH ile çözülerek farklı reaksiyon sürelerinde 1 saat, 3 saat ve 5 saat olmak üzere hint yağı ile diolleme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonucunda alınan numuneler ve hint yağının UV-spektrometre (200-400 nm) ile yapılan ölçüm sonucundaki absorbans spektrumları karşılaştırılmıştır (Şekil 5.3). Reaksiyon zamanı arttıkça reaksiyon sonucu alınan numunelerdeki ikili bağların diollenmesi sonucu absorbans değerlerinde azalma gözlemlenmiştir.



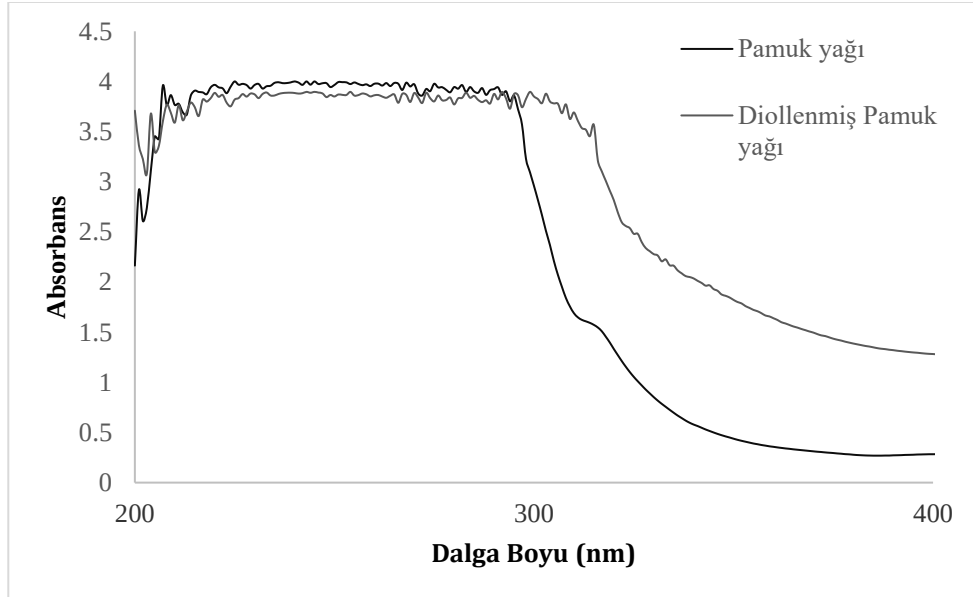
**Şekil 5.3.** Hint yağının farklı zamanlarda diollenmesinden elde edilen poliollerin UV-spektrumları

Aspir yağı, pamuk yağı ve alg yağı potasyum permanganat ile tek aşamalı diolleme reaksiyonu gerçekleşen yağlara ait çift bağların UV spektrumları Şekil 5.4-5.7 de verilmiştir.

Hint yağıının diğer yağlara göre 200-400 nm arasında absorbens değerlerinin daha düşük olduğu gözlenmiştir.

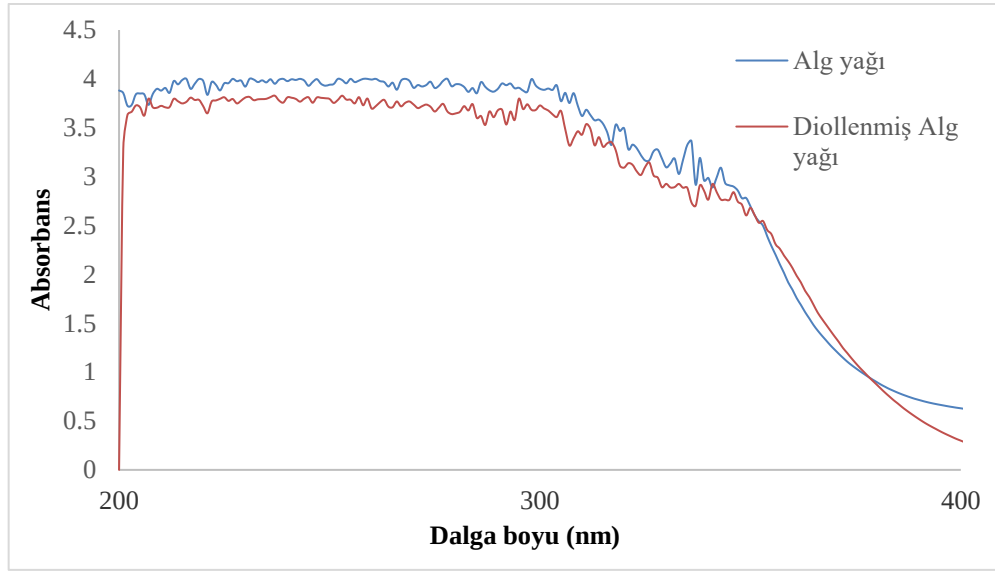


Şekil 5.4. Aspir yağı ve poliölünün UV-spektrumları

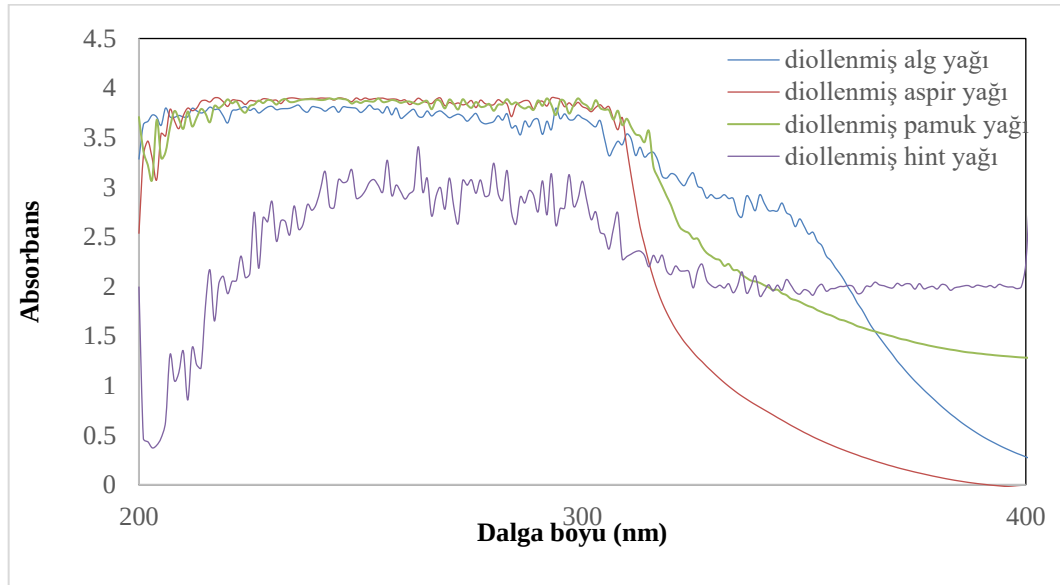


Şekil 5.5. Pamuk yağı ve poliölünün UV-spektrumları





Şekil 5.6. Alg yağı ve poliollerinin UV-spektrumları



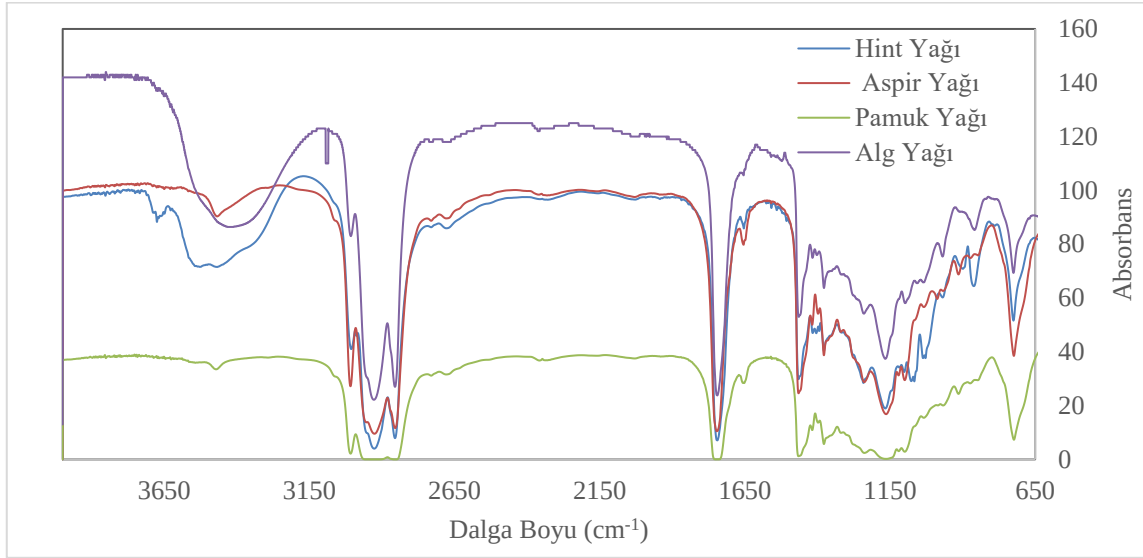
Şekil 5.7. Farklı yağlardan elde edilen poliollerin UV-spektrumları

### 5.1.2. Poliollerin FTIR analizleri

Reaksiyon sonucu elde edilen poliollerdeki OH değerinin değişimini izlemek amacıyla yağların ve yağlardan elde edilen poliollerin FTIR spektrumları incelenmiştir.

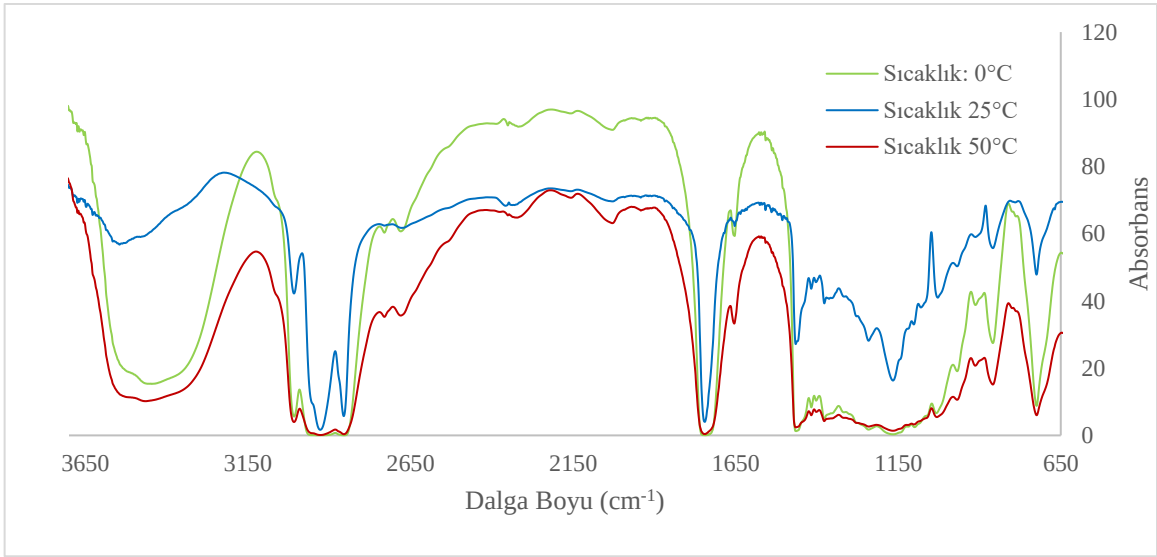
Yağların FTIR spektrumunda, 3500 - 1747  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler sırasıyla OH grubuna ve ester karbonil grubuna aittir. 1049 - 1269  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki pikler, ester, eter ve hidroksil gruplarıyla uyumlu C-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Diğer bantlar,  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CH}_2$  gruplarının gerilmesine (2880 - 2990  $\text{cm}^{-1}$ ) ve bükülmesine (1379, 1454  $\text{cm}^{-1}$ ) aittir (Şekil 5.8).

Ham yağ ve diollenme sonrası oluşan poliol yapısı karşılaştırıldığında hint yağı numunesi 3500  $\text{cm}^{-1}$  de daha geniş OH pik değerine sahip olduğu gözlemlenmektedir.



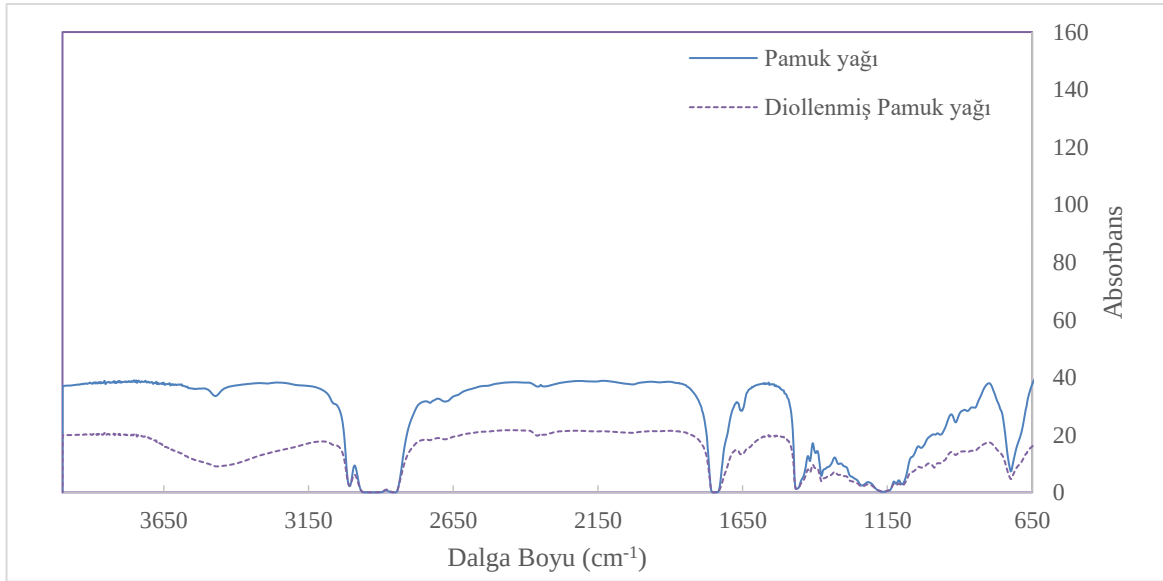
**Şekil 5.8.** Bitkisel yağların FTIR spektrumları

Potasyum permanganat %4,5 oranında 0,1 N NaOH ile çözölerek farklı reaksiyon sıcaklıklarında 0°C, oda sıcaklığında ve 50°C olmak üzere hint yağı ile diolleme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonucunda alınan numuneler ve hint yağının FTIR ölçümü yapılarak OH değeriindeki pikler karşılaştırılmıştır. Piklerin şiddetleri incelendiğinde FTIR grafiğindeki 3427 - 1747  $\text{cm}^{-1}$  deki bandı OH grubuna ve ester karbonil grubuna, 1900-1500  $\text{cm}^{-1}$  bandı C=C gruplarına aittir. Aynı karıştırma sürelerinde ve farklı sıcaklıklarda gerçekleşen çalışmalarda C=C bağına ait pikler 1600-1620  $\text{cm}^{-1}$  bandında ve konjuge bir sisteme ait pikler ise 2100-2500  $\text{cm}^{-1}$  bandında gözlemlenir. Şekil 5.9'da 0°C sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyona ait piklerde 1650  $\text{cm}^{-1}$  bandında beklenen C=C pik şiddetindeki azalma yapının doymuş hale gelerek çift bağların açıldığını ve diollendiğini göstermiştir.



**Şekil 5.9.** Farklı sıcaklıklarda hint yağından elde edilen poliollerin FTIR spektrumları

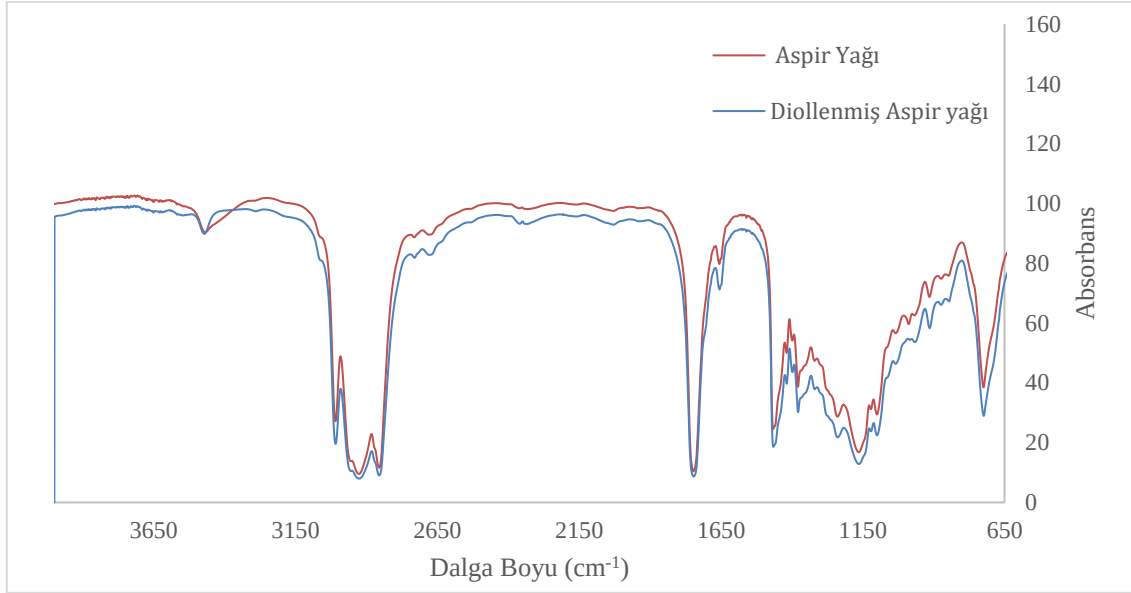
Pamuk yağı ve diollenmiş Pamuk yağının FTIR grafiğindeki piklerin şiddetleri incelendiğinde  $3427$  ve  $1747\text{ cm}^{-1}$  deki pikler sırasıyla OH ve ester karbonil grubuna,  $1900\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  bandı C=C gruplarına atanmıştır. Diolleme reaksiyonu sonrasında  $3500\text{ cm}^{-1}$  civarında pamuk yağının sahip olduğu OH bağının pikinin genişlediği görülmüştür (Şekil 5.10).



**Şekil 5.10.** Pamuk yağı ve poliölünün FTIR spektrumu

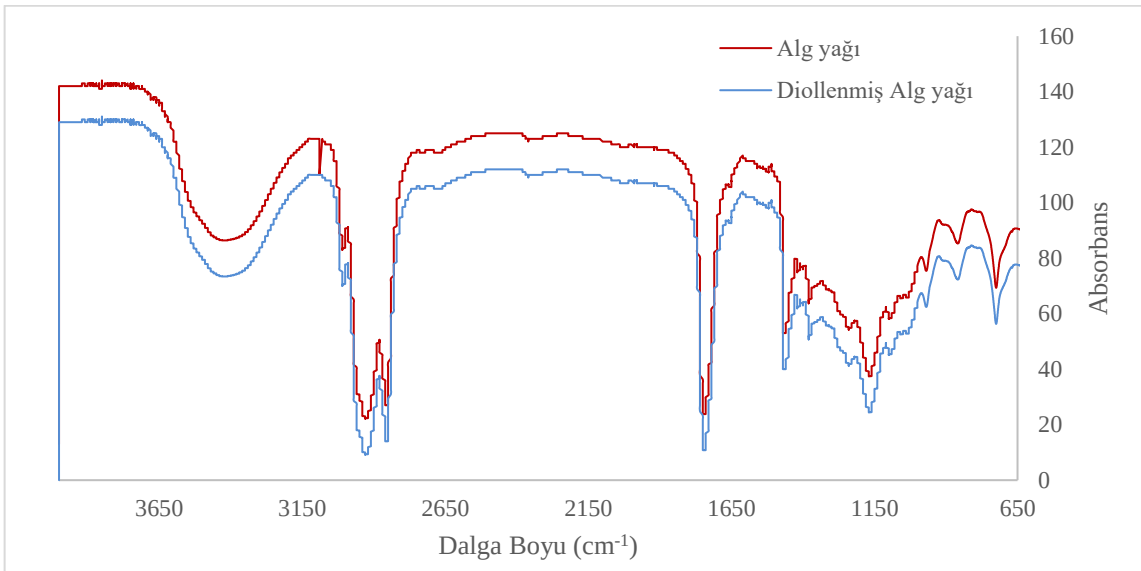
Aspir yağı ve diollenmiş Aspir yağının FTIR grafiğindeki piklerin şiddetleri incelendiğinde  $3427$  ve  $1747\text{ cm}^{-1}$  deki bandı OH grubuna ve ester karbonil grubuna,  $1900\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  bandı C=C gruplarına atanmıştır. Diolleme reaksiyonu sonrasında  $3500\text{ cm}^{-1}$

civarında aspir yağının sahip olduğu OH bağının pikinin az da olsa genişlediği gözlenmiştir (Şekil 5.11).



Şekil 5.11. Aspir yağı ve poliolünün FTIR spektrumu

Piklerin şiddetleri incelendiğinde FTIR grafiğindeki 3427 - 1747 cm<sup>-1</sup> deki bandı OH grubuna ve ester karbonil grubuna, 1900-1500 cm<sup>-1</sup> bandı C=C gruplarına atanmıştır. Alg yağının sahip olduğu O-H bağının diolleme reaksiyonu sonrasında dalga boyunun genişlediği görülmüştür.



Şekil 5.12. Alg yağı ve poliolünün FTIR spektrumu

### 5.1.3. Hidroksil değerin belirlenmesi

Karşılaştırma numunelerinde kullanılan Polylabs firmasından tedarik edilen ticari biyopoliollerin OH değeri Biyopoliol RD 820-830 mgKOH/g ve Biyopoliol TD 745 – 755 mgKOH/g dir. Çizelge 5.1’ de hint yağının visinal diolleme reaksiyonundan sonra OH değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.1. Hint yağından edilen poliollerin hidroksil değerleri

| Deney No | Hint yağı miktarı (g) | KMnO <sub>4</sub> (g) | Çözücü (50ml)   | Sıcaklık (°C) | Zaman (sa) | OH değeri (mg KOH/g) |
|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------|---------------|------------|----------------------|
|          | 50                    | -                     | -               | -             | -          | 172                  |
| 1        | 50                    | 0,79 (0.1 N)          | Su              | 0             | 5          | 180                  |
| 2        | 50                    | 2,37 (0.3 N)          | Deiyonize su    | 0             | 5          | 188                  |
| 3        | 50                    | 3,95 (0.5 N)          | Deiyonize su    | 0             | 5          | 221                  |
| 4        | 50                    | 4,55                  | Deiyonize su    | 0             | 5          | 247                  |
| 5        | 50                    | 4,55                  | 0,1 N NaOH      | 0             | 1          | 188                  |
| 6        | 50                    | 4,55                  | 0,1 N NaOH      | 25            | 1          | 173                  |
| 7        | 50                    | 4,55                  | 0,1 N NaOH      | 50            | 1          | 172                  |
| 8        | 50                    | 4,55                  | 0,1 N NaOH      | 0             | 3          | 236                  |
| 9        | 50                    | 4,55                  | 0,1 N NaOH      | 25            | 3          | 174                  |
| 10       | 50                    | 4,55                  | 0,1 N NaOH      | 0             | 5          | 255                  |
| 11       | 50                    | 3,95                  | 0,1 N NaOH      | 0             | 5          | 234                  |
| 12       | 50                    | 3,95                  | Etanol:su (1:1) | 0             | 5          | 198                  |
| 13       | 50                    | 3,95                  | Aseton:su(1:1)  | 0             | 5          | 186                  |

Diolleme sonucu hint yağının yağının sahip olduğu 172 mg KOH/g OH değerinin çözücü olarak suyun kullanıldığı poliollerde 180 ve 188 mg KOH/g olduğu gözlemlenmiştir. 4,55 g KMnO<sub>4</sub> kullanıldığında hint yağının su ve 0,1 N NaOH ortamında elde edilen poliölünün OH değerleri sırasıyla 241 ve 255 olarak bulunmuştur.

Hint yağı ile potasyum permanganatın tek aşamalı diolleme reaksiyonun farklı parametrelerde yapılan çalışmaların analiz sonuçları incelendiğinde reaksiyon sıcaklığı 0°C, reaksiyon zamanı 5 saat, 0,1 N NaOH ortamında içerdiği olefin grubunun miktarına göre belirlenen KMnO<sub>4</sub> miktarında (10mmol olefin:5mmol KMnO<sub>4</sub>) OH değerinin artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu reaksiyon şartlarında aspir ve pamuk yağı diollenmiştir (Çizelge 5.2).

**Çizelge 5.2.** Farklı yağlardan elde edilen poliollerin hidroksil değerleri

| Deney No | Yağ türü     | KMnO <sub>4</sub> (g) | Çözücü (50ml) | Sıcaklık (°C) | Zaman (sa) | OH değeri (mg KOH/g) |
|----------|--------------|-----------------------|---------------|---------------|------------|----------------------|
| 14       | Aspir poliol | 10                    | 0,1 N NaOH    | 0             | 5          | 278                  |
| 15       | Pamuk poliol | 7,1                   | 0,1 N NaOH    | 0             | 5          | 75                   |
| 16       | Alg poliol   | 3,7                   | 0,1 N NaOH    | 0             | 5          | 256                  |

#### 5.1.4. Yoğunluk ve viskozite analizleri

Yağların ve yağlardan elde edilen poliollerin yoğunluk ve viskozite değerleri Çizelge 5.3 verilmiştir. Bitkisel yağ bazlı poliollerin viskozitesi ve yoğunlukları bitkisel yağlara göre daha yüksektir. Bitkisel yağlardaki çift bağların kırılarak hidroksil bağlanması ve zincir uzunluğundaki değişim sonucunda zincir büyümesi meydana gelir. Viskozite ve yoğunluğundaki artış molekül ağırlığının artması ve zincir uzunluğunun değişmesinden kaynaklanmaktadır.

**Çizelge 5.3.** Bitkisel yağ ve poliollerin yoğunluk ve viskozite sonuçları

| Numuneler                             | Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> ) | Dinamik viskozite (mPa.s, 25°C) |
|---------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Hint yağı                             | 0,96                          | 585 (spindle 04,50 rpm)         |
| Aspir yağı                            | 0,92                          | 72 (spindle 04,50 rpm)          |
| Pamuk yağı                            | 0,91                          | 85 (spindle 04,50 rpm)          |
| Alg yağı                              | 0,97                          | 37,5 (spindle 04,50 rpm)        |
| Hint yağı poliol (sulu çözelti)       | 0,98                          | 7300 (spindle 06,50 rpm)        |
| Hint yağı poliol (0,1 N NaOH çözelti) | 0,99                          | 8200 (spindle 06,50 rpm)        |
| Hint yağı poliol (Aseton:su çözelti)  | 1,3                           | 7500 (spindle 06,50 rpm)        |
| Hint yağı poliol (Etanol:su çözelti)  | 1,1                           | 2600 (spindle 06,50 rpm)        |
| Aspir yağı poliol                     | 0,95                          | 8600 (spindle 06,50 rpm)        |
| Pamuk yağı poliol                     | 1,0                           | 2100 (spindle 06,50 rpm)        |
| Alg yağı poliol                       | 0,99                          | 60 (spindle 04,50 rpm)          |
| Biyopoliol RD                         | 0,98                          | 82,5 (spindle 04,50 rpm)        |
| Biyopoliol TD                         | 0,98                          | 750 (spindle 04,50 rpm)         |

## 5.2. Poliollerden Elde Edilen Poliüretanlar ve Analizleri

Bitkisel yağlardan elde edilen poliüretanlarda poliole göre daha fazla miktarda yağ kullanılmıştır. Poliüretan oluşum reaksiyonları gözlemlendiğinde yapısında direk olarak hidroksil grubu bulundurmeyen aspir yağından katı-sıvı bir yapı, pamuk yağında tamamıyla sıvı yapı elde edilmiştir. Hint yağı ve alg yağından yumuşak yapıda poliüretan elde edilmiştir. Hidroksillendirme işleminden sonra bu yağlardan elde edilen poliüretanlar aspir yağı, pamuk yağı, hint yağı ve alg yağı poliollerden sert poliüretan elde edilmiştir. Bitkisel yağlardan ve yağlardan elde edilen poliollerden üretilen poliüretanların numune görüntüleri Çizelge 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.4. Poliüretan görselleri

| Kullanılan Yağ-Poliol Çeşidi             | Poliüretan Çeşidi                                                                                                                                                            |
|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Hint yağı (direk)                        |                                                                                           |
| Hint yağı polioller (sulu çözelti)       |                                                                                          |
| Hint yağı polioller (0.1 N NaOH çözelti) | <br> |
| Hint yağı polioller (Aseton:su çözelti)  |                                                                                          |

**Çizelge 5.4. (devamı) Poliüretan görselleri**

Hint yağı poliol (Etanol:su çözelti)



Alg yağı (direk)



Alg yağı (poliol)



Aspir yağı



Aspir yağı (poliol)



Pamuk yağı (poliol)





Dökümler sonucunda elde edilen ticari polioller elde edilen poliüretan görüntüleri Çizelge 5.5’de verilmiştir.

**Çizelge 5.5.** Ticari poliolden elde edilen poliüretan görselleri

| Kullanılan Yağ-Poliol Çeşidi     | Poliüretan Çeşidi                                                                    |
|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Ticari biyopoliol TD             |    |
| Ticari biyopoliol RD             |   |
| Poliol 400 (Petrol bazlı poliol) |  |

### 5.2.1. Sertlik ölçümleri

Poliollerden elde edilen poliüretanların sertlik ölçümleri TQC Shore D Sertlik Cihazı ile gerçekleştirildi. Ölçüm sonuçları Çizelge 5.6’de verilmiştir. Diolleme reaksiyonundan sonra poliüretanların sertlik dereceleri artmıştır. Ticari biyopoliollerin petrol bazlı poliüretandan yüksek sertlik derecesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Alg yağından elde edilen poliüretanın ticari biyopoliollerden elde edilen poliüretana yakın sonuç verdiği gözlemlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde farklı parametrelerde gerçekleştirilen diolleme reaksiyonu sonucunda elde edilen poliollerin petrol bazlı poliüretanın yerine kullanılabileceği öngörülmüştür.

**Çizelge 5.6.** Poliüretan örneklerinin sertlik sonuçları

| Numune kodu | Poliol türü                            | Döküm oranı | Poliüretanın Sertliği (Shore-D) |
|-------------|----------------------------------------|-------------|---------------------------------|
| RD1-1       | Biopoliol RD                           | 1/1         | 60                              |
| RD2-1       | Biopoliol RD                           | 2/1         | 30                              |
| RD3-1       | Biopoliol RD                           | 3/1         | 27                              |
| TD1-1       | Biopoliol TD                           | 1/1         | 50                              |
| TD2-1       | Biopoliol TD                           | 2/1         | 47                              |
| TD3-1       | Biopoliol TD                           | 3/1         | 40                              |
| P1-1        | Petrol bazlı polioli (Poliol 400)      | 1/1         | 33                              |
| P2-1        | Petrol bazlı polioli (Poliol 400)      | 2/1         | 35                              |
| P3-1        | Petrol bazlı polioli (Poliol 400)      | 3/1         | 35                              |
| HNT1-1      | Hint Yağı                              | 1/1         | 10                              |
| HNT2-1      | Hint Yağı                              | 2/1         | 25                              |
| HNT3-1      | Hint Yağı                              | 3/1         | 10                              |
| ASP         | Aspir yağı                             | 2/1         | -                               |
| PAM         | Pamuk yağı                             | 15/1        | -                               |
| ALG         | Alg yağı                               | 1.7/1       | -                               |
| SSÖ1        | Hint yağı polioli (sulu çözelti)       | 2/1         | 20                              |
| SSÖ1-1      | Hint yağı polioli (0,1 N NaOH çözelti) | 1/1         | 30                              |
| SSÖ1-1      | Hint yağı polioli (0,1 N NaOH çözelti) | 2/1         | 45                              |
| SSÖ1-1      | Hint yağı polioli (0,1 N NaOH çözelti) | 3/1         | 35                              |
| ÇLŞ6        | Hint yağı polioli (Aseton:su çözelti)  | 2.5/1       | 45                              |
| ÇLŞ7        | Hint yağı polioli (Etanol:su çözelti)  | 2.1/1       | 20                              |
| SSÖ5        | Aspir yağı polioli                     | 1.5/1       | 25                              |
| SSÖ6        | Pamuk yağı polioli                     | 5/1         | 55                              |
| ALG-P       | Alg yağı polioli                       | 1/1         | 75                              |

### 5.2.2. Poliüretanların mekanik özellikleri

Farklı bitkisel yağ bazlı poliollerden elde edilen poliüretanlardan standart numuneler hazırlanarak çekme testleri yapılmıştır. Bitkisel yağ bazlı poliüretanların uygulanan kuvvet karşısında deformasyonu, yüzde uzama miktarı ve oluşan gerilme belirlenmiştir. Elde edilen poliüretanların analiz sonuçları Çizelge 5.7’de verilmiştir.

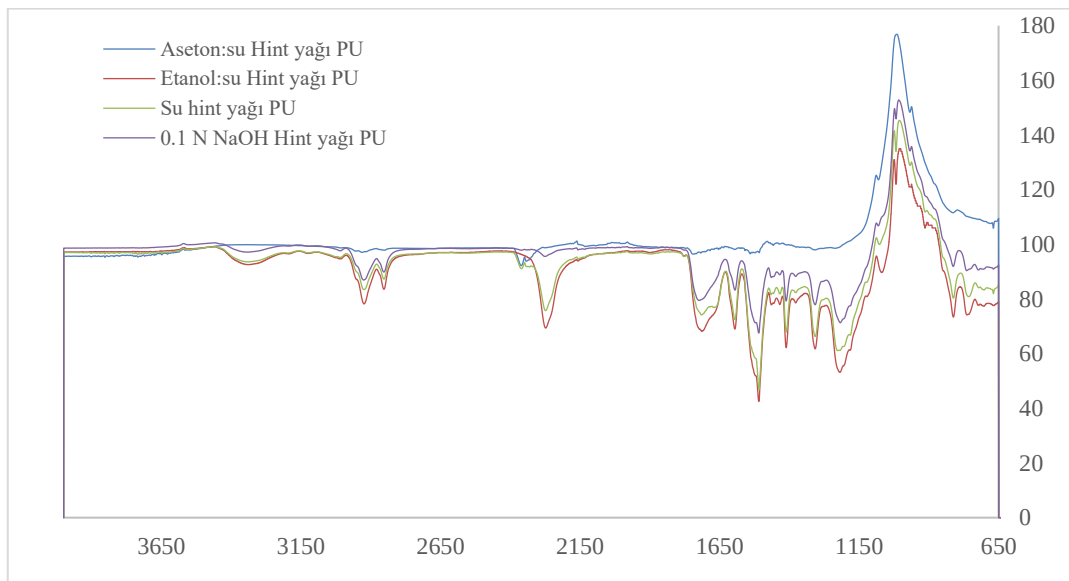
**Çizelge 5.7.** Çekme mukavemeti analiz sonuçları

|                                      | OH sayısı | %<br>Koparken<br>uzama | Gerilme<br>mukavemeti |
|--------------------------------------|-----------|------------------------|-----------------------|
| Diollenmiş Alg yağı PU               | 256       | 34                     | 17,5                  |
| Diollenmiş Aspir yağı PU             | 278       | 18                     | 1,3                   |
| Diollenmiş Pamuk yağı PU             | 75        | 14                     | 3,5                   |
| Diollenmiş Hint yağı PU (aseton:su)  | 186       | 21                     | 8,9                   |
| Diollenmiş Hint yağı PU (etanol:su)  | 198       | 23                     | 9,6                   |
| Diollenmiş Hint yağı PU (su)         | 247       | 23                     | 11,1                  |
| Diollenmiş Hint yağı PU (0,1 N NaOH) | 255       | 17                     | 15,1                  |
| Ticari Biopoliol RD                  | 373       | 35                     | 12,3                  |
| Ticari Biopoliol TD                  | 274       | 20                     | 9,5                   |

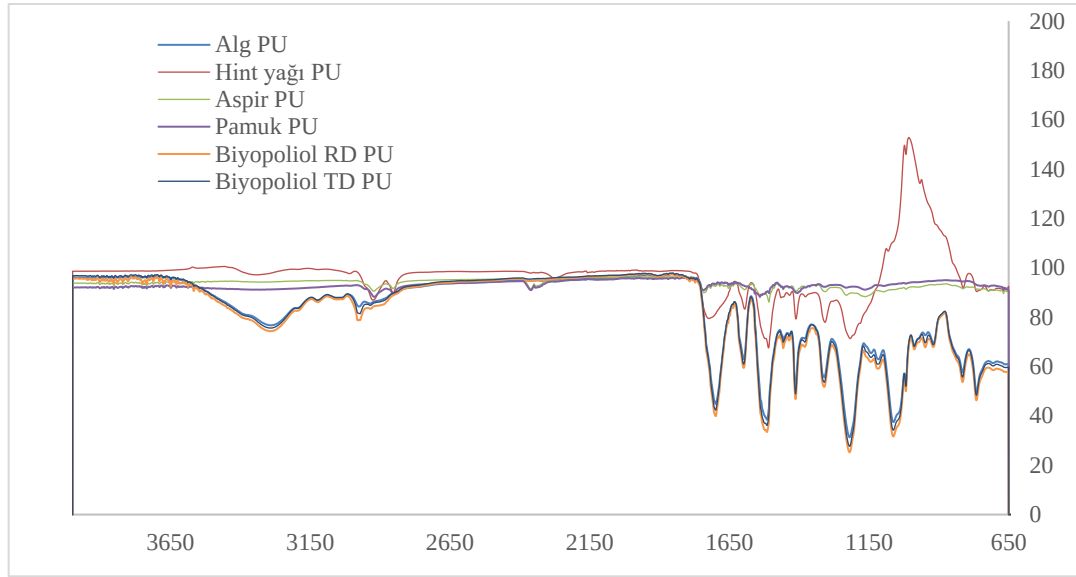
### 5.2.3. Poliüretanların FTIR analizi

OH değeri yüksek olan polioller kullanılarak elde edilen poliüretanların ve ticari poliollerden elde edilen poliüretanların FTIR analizi yapıldı.  $1735 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  N-H,  $1250 \text{ cm}^{-1}$  C-N,  $1100 \text{ cm}^{-1}$  C-O titreşim pikleri bulunmaktadır.  $2500-2750 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ’ den küçük piklerin titreşimleri yoğunluğu düşük olduğu için değerlendirilememiştir.

FTIR analizi yapılan poliüretanların diolleme sonrasında çekilen FTIR analizlerindeki O-H bağının dalga boyunun genişliğinin izosiyanat aktif grubu ile kapanarak azaldığı ve kapandığı görülmüştür.



**Şekil 5.13.** Hint yağı bazlı poliüretanların FTIR spektrumları



**Şekil 5.14.** Bitkisel yağ poliollerinden üretilen poliüretanların FTIR spektrumları

#### 5.2.4. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları

Poliüretanlar üretilen bağları nedeniyle oldukça düşük termal kararlılık sergiler. Bitkisel yağ bazlı poliüretanların bozunması üç adımlı gerçekleşirken oksipropilen esaslı poliüretanlar tek adımda bozunurlar. Bozunmanın ilk adımında 300-340°C arasında zayıf üretilen bağlarının bozunur. İzosiyanat ve alkolün ayrışması, birincil aminler ve olefinlerin oluşumu veya ikincil aminlerin oluşumu yoluyla gerçekleşir. İkinci bozunma, 380- 410°C’de genellikle polimer ağlarının parçalanmasıyla gerçekleşir. 440-460°C’de üçüncü pikler, kalan tüm bileşenlerin gazlaştırılmasına bağlı olabilir. Yüksek (600 °C) sıcaklıklardan sonra poliüretandaki inorganik bileşenler kalmıştır [46]. Poliüretanların termogravimetrik parametreleri Çizelge 5.8’de gösterilmiştir.

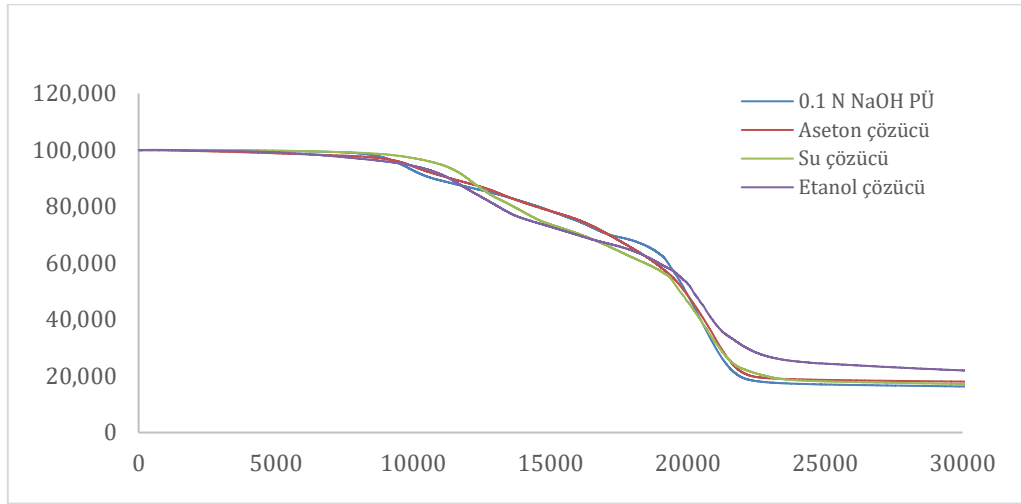
Başlangıç sıcaklıkları incelendiğinde elde edilen biyopoliollerden elde edilen poliüretanların ısıl degradasyonu ticari biyopoliolden daha düşük olduğu görülmüştür. %50 ağırlık kaybı, bütün poliüretanlar için 400-450°C sıcaklıkları arasında gerçekleşmiştir (Çizelge 5.8).

**Çizelge 5.8.** Poliüretan TGA analiz sonuçları

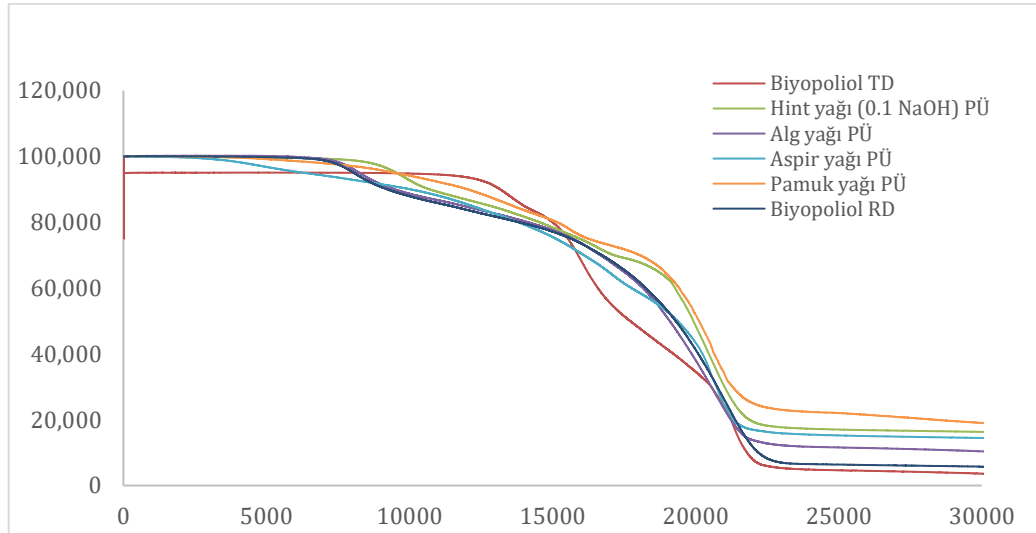
| Poliüretan türü                     | T başlangıç (°C) | T %50 (°C) | T bitiş (°C) | Kalıntı(%wt) |
|-------------------------------------|------------------|------------|--------------|--------------|
| Diollenmiş Alg yağı PU              | 136,78           | 420,17     | 692,16       | 9,56         |
| Diollenmiş Aspir yağı PU            | 30,83            | 431,67     | 805,33       | 13,28        |
| Diollenmiş Pamuk yağı PU            | 39,36            | 450,15     | 801,4        | 15,26        |
| Diollenmiş Hint yağı PU (aseton:su) | 32,10            | 442,92     | 794,37       | 17,13        |

**Çizelge 5.8. (devamı)** Poliüretan TGA analiz sonuçları

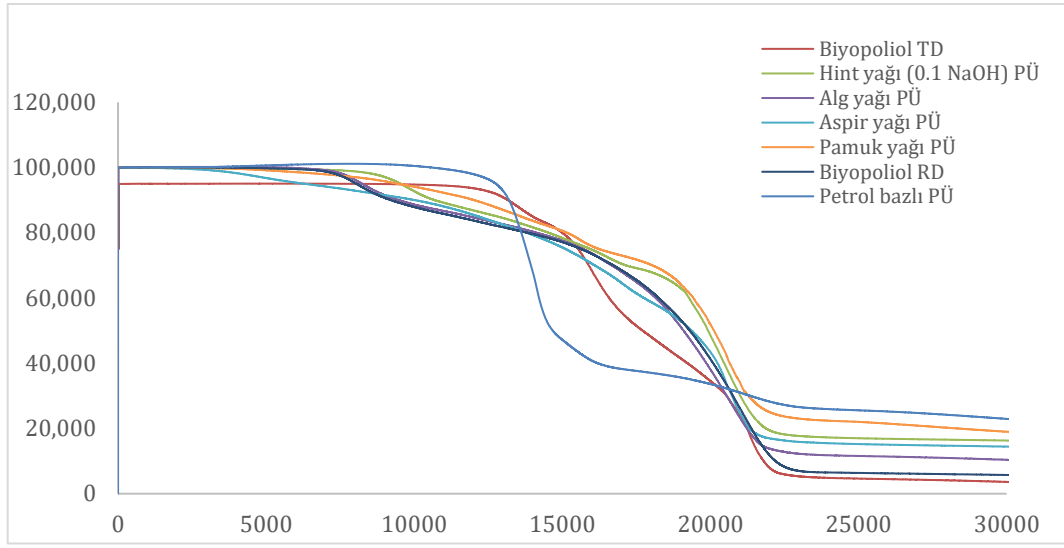
|                                      |        |        |        |       |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|-------|
| Diollenmiş Hint yağı PU (su)         | 93,99  | 439,20 | 800,79 | 15,87 |
| Diollenmiş Hint yağı PU (0,1 N NaOH) | 41,81  | 443,85 | 798,94 | 15,1  |
| Ticari Biopoliol RD                  | 156,09 | 423,6  | 689,56 | 5,44  |
| Ticari Biopoliol TD                  | 190,22 | 406,29 | 691,36 | 7,96  |
| Petrol bazlı polioliol PU            | 48,23  | 332,9  | 800,53 | 18,13 |



**Şekil 5.15.** Hint yağı bazlı poliüretanların TGA analiz sonuçları



**Şekil 5.16.** Bitkisel yağ bazlı poliüretanların TGA analiz sonuçları



**Şekil 5.17. Poliüretan TGA analiz sonuçları**

## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, beş farklı bitkisel yağ kullanılarak  $\text{KMnO}_4$  ile visinal diol sentezi yapıldı. Bitkisel yağların yapılarındaki doymamış bağların oranı ve safsızlıklar diolleme reaksiyonu etkilemektedir. Bu çalışmada kimyasal içerik olmaması için soğuk sıkım hint yağı, aspir yağı, pamuk yağı ve alg yağı kullanılmıştır. Bitkisel yağların FTIR spektrumlarında (Şekil 5.8) görüldüğü gibi bağ yapılarında benzerlikler görülmektedir. Ancak içermiş oldukları safsızlıklar ve doymamış yağ oranlarından dolayı diolleme reaksiyonu sonucunda elde edilen poliöl verimleri farklıdır.

Diolleme reaksiyonu hidroksil değerinin belirlenmesi sonucundaki değer ile bitkisel yağların yapısındaki çift bağ oranları kullanılarak diolleme reaksiyonun verimi hesaplanmıştır. Aynı koşullarda farklı bitkisel yağların diolleme reaksiyonu farklı verimlerde gerçekleşmiştir. Aspir yağı diolleme reaksiyonu %73,3, Alg yağı diolleme reaksiyonu %83, Hint yağı diolleme reaksiyonu %71 ve Pamuk yağı diolleme reaksiyonu %47 verim ile gerçekleşmiştir.

**Çizelge 6.1.** Elde edilen biyopoliollerin diolleme verimi

|                                              | Hint yağı | Aspir yağı | Pamuk yağı | Alg yağı |
|----------------------------------------------|-----------|------------|------------|----------|
| OH değeri                                    | 172       | 225        | 28         | 243      |
| Diolleme Reaksiyonu sonrası gerçek OH değeri | 255       | 278        | 75         | 256      |
| Diolleme Reaksiyonu sonrası teorik OH değeri | 360       | 379        | 160        | 308      |
| Diolleme verim yüzdesi (%)                   | 71        | 73,3       | 47         | 83       |

Çizelge 5.3’de verilen bitkisel yağ bazlı poliollerin viskozitesi ve yoğunlukları bitkisel yağlara göre daha yüksektir. Bitkisel yağlardaki çift bağların kırılarak hidroksil bağlanması ve zincir uzunluğundaki değişim sonucunda zincir büyümesi meydana gelir. Viskozite ve yoğunluğundaki artış molekül ağırlığının artması ve zincir uzunluğunun değişmesinden kaynaklanmaktadır.

Poliüretanların Çizelge 5.6’de sertlik analiz sonuçları incelendiğinde alg ve pamuk yağından elde edilen poliüretanların Biyopoliol TD elde edilen poliüretana yakın değerler verdiği, hint yağının 0,1 N NaOH ve Aseton:su çözelti olarak kullanıldığı poliolden elde edilen poliüretanın Biyopoliol RD poliüretanına yakın değerde olduğu gözlemlenmiştir.

Poliüretanların gerilme mukavemeti, sentezlendiği poliolün OH sayısı ile doğru orantılıdır. Bitkisel yağlardan elde edilen poliüretanların çekme mukavemeti sonuçları Çizelge 5.7’de verilmiştir. Farklı çözücüler kullanılarak hazırlanan  $\text{KMnO}_4$  çözeltisinden elde edilen hint yağı bazlı poliüretanların gerilme mukavemeti incelendiğinde poliolün sahip olduğu OH sayısı arttıkça gerilme mukavemeti az da olsa artış göstermiştir. Farklı NCO/OH oranlarından elde edilen bitkisel yağ bazlı poliüretanların gerilme mukavemeti analiz sonuçları farklılık göstermiştir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak poliüretanın kullanılacağı uygulamaya göre seçim yapılabilir.

Farklı bitkisel yağlardan elde edilen poliüretanları farklı mekanik özelliklere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Poliüretanların mekanik ve fiziksel özellikleri uygulama alanlarına göre değişim göstermektedir. Hidroksil sayısına yapılan müdahale ile uygulama alanları genişleyebilir. Bitkisel yağ bazlı poliüretanların geri dönüşümüne yönelik çalışmalar yapılabilir.

Çalışmanın devamında  $\text{KMnO}_4$  ile visinal diol sentezi ile

- Farklı bitkisel yağ kaynakları kullanılabilir.
- Atık biyokütleden elde edilen poliollerin OH değerlerini arttırmak için kullanılabilir.
- Farklı çözücü kaynakları kullanılarak reaksiyon sistemleri oluşturulabilir.
- Endüstriye uyarlamak için farklı deney tasarımları kullanılarak ortam şartlarında yapılması araştırılabilir.



## KAYNAKÇA

- [1] Sharmin, E. ve Zafar, F. (2012). History of polyurethane. Polyurethane (3-4). Hırvatistan: IN TECH.
- [2] Büyükyekdeli, H.A. (2020). *Akrilik Poliöl Ve İzosiyanat Bazlı Poliüretan İçine Nanoboyutlu İnorganik Partikül Katkılı Süperhidrofobik Yüzey Sentezi Ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). Kocaeli: Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [3] Lee, A., (2014). *Synthesis of Polyurethane from One Hundred Percent Sustainable Natural Materials Through Non-Isocyanate Reactions*. (Doktora Tezi). School of Chemical and Biomolecular Engineering. Georgia: Georgia Institute of Technology.
- [4] Kılınç, K. (2018). *Termoplastik Poliüretan/Talaş Ekokompozitleri* . (Yüksek Lisans Tezi). Karabük: Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [5] Şahin, B.K. (2019). *Deney Tasarımı Yöntemiyle Bir Esnek Poliüretan Sünger Üretim Prosesinin Optimizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). Erciyes: Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [6] Akindoyo, J.O., Beg, M.D., Ghazali, S., Islam, M.R., Jeyaratnam, N., Yuvaraj, A.R., (2016). RSC Advances. Polyurethane types, synthesis and applications - a review, 6(115) 53-82.
- [7] Duzan, S. (2022). *Çevre Dostu Su Bazlı Poliüretan Nanokompozit Verniklerin Geliştirilmesi Ve Film Özelliklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Yalova: Yalova Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü.
- [8] Pivec, T., Smole, M. S., Gašparič, P., Kleinschek, K. S. (2017). Polyurethanes for medical use – Scientific Review.
- [9] Cauda, V. Ve Cauda, F. (2012). Polyurethane in Urological Practice. *Polyurethane*, (123-127). Hırvatistan: IN TECH.
- [10] <http-1:https://www.researchandmarkets.com/reports/4118824/global-polyurethane-market-size-share-and-trends#product--toc> (Erişim tarihi: 16.10.2022)].
- [11] Erdem, S., Özpınar, G., Güngör A. (2011) Diizosiyanatların Polimerleşme Aktivitelerinin Hesapsal Yöntemlerle İncelenmesi. *Fen Bilimleri Dergisi*, 23(1), 33-45.
- [12] Herrington, R., Hock, K. (1997). Flexible polyurethane foams (Second Edition) Dow Chemical Co.
- [13] Gogoi, R., Alam, M. S., Khandal, R. (2014). Effect of increasing NCO/OH molar ratio on the physicochemical and thermal properties of isocyanate terminated polyurethane prepolymer. *International Journal of Basic and Applied Sciences*, 3(2), 118-123.
- [14] Herrington, R. and Hock, K. (1997). *Flexible Polyurethane Foams (Second Edition)* The Dow Chem. Co.
- [15] Gültekin, G. (2006). *Yara Örtü Malzemesi Uygulamaları İçin Yağ Asidi Temelli Poliüretan Filmlerin Üretimi*. (Yüksek lisans Tezi). İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [16] Steiner, E.C., Pelletier, R.R., Trucks, R.O. (1964). A Study of the Polymerization of Polypropylene Oxide Catalyzed by Anhydrous Potassium Hydroxide. *Journal of the American Chemical Society*, 86, 4678-4686.

- [17] Çalıkoğlu, Y. (2017). *Epoksitlendirilmiş Soya Yağından Tioglikolik Asit Ve Tioglikolik Asit Metil Esteri İle Halka Açarak Oluşan Poliollerden Yeni Poliüretan Sentezi Ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). Sakarya: Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [18] Özdeş, E. S. (2020). *Soya Yağı Esaslı Hidrofobik Poliüretan Dispersiyonlarının Sentezi, Karakterizasyonu Ve Özelliklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Kocaeli: Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [19] Yıldız, B. (2016). *New Functional Polyols For Polyurethane* (Doktora Tezi). İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [20] Çalış, T. (2007). *Poliüretan-Kil Nanokompozit Sentezi Ve Karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [21] Karel, Y. (2010). *Bitkisel Yağ Bazlı Poliöl Üretiminde ve Esnek Poliüretan Sünger Üretiminde Kullanılması* (Yüksek Lisans Tezi). Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [22] Kasi, G., Gnanasekar, S., Gn, Zhang, K., Kang, E. T., Xu, L. Q. (2022). Polyurethane-based composites with promising antibacterial properties. *Journal of Applied Polymer Science*, Cilt (139). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.52181>. (Erişim tarihi: 11.10.22).
- [23] Sönmez, Ç. (2019). *Pentaeritritol Proses Atığının Polyester Poliöl Ürününde Değerlendirilmesi* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul: İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü.
- [24] Akdoğan, E. (2011). *Farklı Katkı Maddelerinin Poliüretan Malzemelerin Mekanik Özellikleri Üzerine Etkileri* (Yüksek Lisans Tezi). Denizli: Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [25] Ionescu, M. (2005). The General Characteristics of Oligo-Polyols. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes* (Second Edition). United Kingdom: Smithers Rapra
- [26] http-1: <https://www.en-standard.eu/iso-4327> (Erişim Tarihi: 12.05.2022)
- [27] Ionescu, M. (2005). The General Characteristics of Oligo-Polyols. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, 47, United Kingdom: Smithers Rapra.
- [28] Zhang S., Xiang, A., Xiang, Tian, H., Raiulu, A. V. (2018). Water-Blown Castor Oil-Based Polyurethane Foams with Soy Protein as a Reactive Reinforcing Filler. *Journal of Polymers And The Environment Volume*, 26, 15–22.
- [29] Aastha S.Dutta(2018). Recycling of Polyurethane Foams, *Plastics Design Library. Polyurethane Foam Chemistry*, 2, 17-27.
- [30] Dalmızrak D., Göksu H., Gültekin M. S. (2014). A Facile Synthesis Of Vicinal Cis-Diols From Olefins Catalyzed By In Situ Generated  $Mn_xO_y$  Nanoaggregates. *The Royal Society Of Chemistry*, 1-9.
- [31] Nas, S., Gökalp, H.Y. ve Ünsal, M. (2001). Bitkisel Yağ Teknolojisi, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları*, 2-14.

- [32] Karaca, E., Aytaç, S. (2007). Yağ Bitkilerinde Yağ Asitleri Kompozisyonu Üzerine Etki Eden Faktörler. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 22 (1), 123-131.
- [33] Karel, Y. (2010). *Bitkisel Yağ Bazlı Poliöl Üretiminde ve Esnek Poliüretan Sünger Üretiminde Kullanılması* (Yüksek Lisans Tezi). Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [34] Mutlu, H.B. (2008). *Hint Yağı Temelli Poliüretan Hidrojel Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [35] Paraskar, P. M., Prabhudesai, M. S., Hatkar, V. M., Kulkarni, R. D. (2021). Vegetable Oil Based Polyurethane Coatings – A Sustainable Approach: A review. *Progress in Organic Coatings*.
- [36] Y. Li et al. (2015). Bio-based Polyols and Polyurethanes, *Springer Briefs in Green*, 20-28, Chemistry for Sustainability.
- [37] Lonescu, M. (2005). Rapra Technology, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, 34-43.
- [38] Petrovic Z.S., Zhang W., Javni I. (2005). *Structure and Properties of Polyurethanes Prepared from Triglyceride Polyols by Ozonolysis*, *Biomacromolecules*, 6, 713-719.
- [39] Arniza, M. Z., Hoong, S.S., Idris, Z., Hassan, H.A. (2015). Synthesis of Transesterified Palm Olein-Based Polyol and Rigid Polyurethanes from this Polyol. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92, 243–255.
- [40] Dehestani, Ahmad et al. (2005). Ligand-assisted reduction of osmium tetroxide with molecular hydrogen via a [3+2] mechanism. *Journal of the American Chemical Society*. 127 (10), 3423-3432.
- [41] Soldatenkov, A.T, Temesgen, A.V., Bekro, I. A., Soldatova, S. A., Foglia, T. A., Barr, P. A. ve Malloy, A. J. (1977). Oxidation of alkenes with use of phase transfer catalysis. *Journal of the American Chemical Society*. 99, A858–A861.
- [42] Dash, S. Patel, S., Mishra, B.K. (2009). Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects. *Tetrahedron*, 65, 707–739.
- [43] Aydo, S., Küsefo, S., Akman, U., ve Hortaçsu, Ö. (2006). Double-bond depletion of soybean oil triglycerides with  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}$  in dense carbon dioxide. *Korean Journal Chemical Engineering*, 23(5), 704-713.
- [44] Pawar, M. S., Kadam, A. S., Singh, P. C., Kusumkar, V. V., Yemul O. S. (2015). Rigid Polyurethane Foams From Cottonseed Oil Using Bio-Based Chain Extenders: A Renewable Approach. *Iranian Polymer Journal*, 25, 59-68.
- [45] Aydoğmuş, E. (2019). *Bitkisel Yağlardan Poliollerin Sentezlenmesi ve Üretilen Poliüretanların Karakterizasyonu* (Doktora Tezi). Elâzığ: Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [46] Karel, Y. (2010). *Bitkisel Yağ Bazlı Poliöl Üretimi ve Esnek Poliüretan Sünger Üretiminde Kullanılması* (Yüksek Lisans Tezi). Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [47] Solak, S. (2015). *Aspir Ve Çay Tohumu Yağlarının Endüstriyel Amaçlı Kullanımının İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Sakarya: Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

## ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0009-0002-7412-9328

Adı Soyadı : Serra Simge ÖZÜBEK

Yabancı Dil : İngilizce

### Eğitim:

- 2018, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği (%100 İngilizce)
- 2022, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı