

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

RİJİT POLİÜRETANLAR İÇİN ÇOK
FONKSİYONEL YILDIZ POLİOLLER

Elif KAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

Danışman

Doç. Dr. Sevnur DOĞRUYOL

Şubat, 2025

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**RİJİT POLİÜRETANLAR İÇİN ÇOK FONKSİYONEL YILDIZ
POLİOLLER**

Elif KAYA tarafından hazırlanan tez çalışması 26.02.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Sevnur DOĞRUYOL
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Sevnur DOĞRUYOL, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nergis ARSU, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Nurcan KARACA, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışmanım Doç. Dr. Sevnur DOĞRUYOL sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Rijit Poliüretanlar İçin Çok Fonksiyonel Yıldız Polioller” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Elif KAYA

İmza



Aileme

TEŐEKKÜR

Öđrencisi olarak Doç. Dr. Sevnur DOĞRUYOL'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım. Süreç boyunca desteğini asla esirgemeyip her soruma sabırla, sevgiyle yanıt verdiği için ve yol göstermekten hiç kaçınmadığı için çok teőekkür ederim. Danışman arayışında olduğum süre zarfında beni Doç. Dr. Sevnur DOĞRUYOL ile tanıştıran Prof. Dr. Nergis ARSU'ya sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Süreç boyunca yanımda olan aileme her zaman sevgilerini ve güven duygusunu hissettirdikleri için sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Elif KAYA

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiv
1 GİRİŞ	1
2 GENEL BİLGİ	3
2.1 Polimerler.....	3
2.1.1 Polimerlerin Oluşumu	3
2.1.2 Polimerlerin Tarihi Gelişimi	4
2.1.3 Polimerlerin Moleküler Yapısı ve Gruplandırılması	5
2.1.4 Polimerlerin İşlevselliği	7
2.1.5 Katılma Polimerizasyonu	9
2.1.6 Kondenzasyon Polimerizasyonu	11
2.1.7 Poliüretanlar (PU)	12
2.1.8 Polioller	14
2.1.9 Polieterler	15
2.1.10 Poliesterler	16
2.1.11 İzosiyanatlar	16
3 DENEYSEL ÇALIŞMA	17
3.1 Deneysel Çalışma Süreçleri	17
3.1.1 Kimyasal Maddeler	17
3.1.2 Cihazlar ve Uygulanan Testler	18

3.1.3 Üretim Adımları	21
3.1.4 Kullanılan Formüller ve Hesaplamalar	23
3.1.5 Sprey Poliüretan Oluşumu	28
4 SONUÇ	30
KAYNAKÇA	31
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	34



SİMGE LİSTESİ

f	Fonksiyonalite
M_A	Molekül ağırlığı



KISALTMA LİSTESİ

BDO	1,4-bütan diol
DEG	Dietilen Glikol
HDI	Hekzametilen Diizosiyanat
HMDI	Hidrojenlenmiş MDI
MDI	Metilen bis Difenilizosiyanat
PETN	Pentaeritriol
PMDI	Polimerik Diizosiyanat
PTMEG	Polimetilen Eter Glikol
PU	Poliüretan
TCP	Tris (2-kloroizopropil) fosfat
TDI	Toluen Diizosiyanat

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Etilenin polimerleşmesi sonucu polietilen oluşumu.....	3
Şekil 2.2 Polimer zincirlerinin basit gösterimleri	3
Şekil 2.3 Polimer moleküllerinin zincir şekilleri	6
Şekil 2.4 Vinil karbon-karbon çifte bağı	7
Şekil 2.5 Etil asetat oluşumu	7
Şekil 2.6 Süksinik asit dimetil ester oluşumu	8
Şekil 2.7 Polietilen tereftalatın kondenzasyon polimerizasyonu	8
Şekil 2.8 π bağının başlatıcı etkisi altında homolitik veya heterolitik açılması	9
Şekil 2.9 Benzoil peroksitin ayrışması	10
Şekil 2.10 İlk monomerik aktif merkezin oluşumu	10
Şekil 2.11 Büyüme adımı	10
Şekil 2.12 Baş-kuyruk düzenlenmesi	11
Şekil 2.13 Glikol ve adipik asit monomerlerinden poliester oluşumu	12
Şekil 2.14 İzosiyanat ve alkol reaksiyonu ile üretan oluşumu	12
Şekil 2.15 İzosiyanat grubunun aktif hidrojen bileşikleriyle etkileşimi.....	12
Şekil 2.16 Poliüretan oluşumu.....	13
Şekil 2.17 Poliester poliöl.....	14
Şekil 2.18 Polieter poliöl	15
Şekil 2.19 Poliester poliöl sentezi.....	15
Şekil 3.1 Polimerik diizosiyanat	17
Şekil 3.2 TCPP	17
Şekil 3.3 Üretim şeması.....	18
Şekil 3.4 Reaktör ürün üretim cihazı	19
Şekil 3.5 Brookfield viskozimetresi	19
Şekil 3.6 Viskozimetre spindle	19
Şekil 3.7 Titrator.....	20
Şekil 3.8 FTIR	20
Şekil 3.9 Köpük oluşumu	22
Şekil 3.10 Poliester poliöl sentezi reaksiyonu	23



TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Bazı polimerik maddelerin üretildiği tarihler	4
Tablo 3.1 Sprey poliüretan için kullanılan maddeler	18
Tablo 3.2 Uygulanan testler	21
Tablo 3.3 Poliester poliöl üretiminde kullanılan bileşen miktarı	24
Tablo 3.4 Poliester poliöl viskozitesi için kaydedilen sonuçlar ve kullanılan test standartları.....	24
Tablo 3.5 Poliester poliöl için kullanılan maddelerin özellikleri	25
Tablo 3.6 Poliester poliöl viskozitesi ayarlanırken kullanılan oranlar.....	27
Tablo 3.7 Viskozitesi ayarlanmış poliester poliölün fiziksel özellikleri.....	27
Tablo 3.8 Polimiks karışımı için kullanılan maddeler ve oranları	28
Tablo 3.9 İzosiyanat ile polimiks reaksiyon sonu özellikleri.....	28
Tablo 3.10 İzosiyanat ile polimiks karışım oranları.....	29

Rijit Poliüretanlar İçin Çok Fonksiyonel Yıldız Polioller

Elif KAYA

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Sevnur DOĞRUYOL

Poliüretanlar diizosiyanat ve dialkollerin kondenzasyon tepkimesiyle oluşan polimerlerdir. Esnek ve esnemeyen köpükler, dayanıklı elastomerler ve yüksek performanslı yapıştırıcılar, sentetik lifler, contalar ve sert plastik yapımında kullanılırlar. Rijit poliüretanlar, izosiyanat ve polimiks karışımlarından başlanarak iki bileşenli olarak üretilir. Günümüzde poliüretanların esnek köpükler (süngerler), esnek ve şişmeyen yapıdaki elastomerler, yapıştırıcılar, kaplamalar hem elastomer hem köpük yapısını içinde barındıran integral ürünler, sert köpükler (yalıtım malzemeleri), sert ve şişmeyen yapıdaki tahta taklidi ürünler gibi uygulamaları vardır. Bunların köpük yapısındaki poliüretanlarda genellikle polieter polioller kullanılır.

İzosiyanat bileşiklerinin tamamı ithal edilmekte, polimiks karışımlar ise polieter poliol, poliester poliol, katalistler, silikon yüzey aktif maddeler, alev geciktiriciler ve şişirici gazlardan oluşmaktadır. Bu karışımlarda kullanılan polieter poliol kullanım miktarı azaltılarak, poliester poliol kullanımını arttırılmaktadır. Polieter poliol sentezi ürünlerde düşük viskozite ve yüksek fonksiyonalite sağlamasına rağmen dışa bağımlılığı azaltamamaktadır. Ancak bu çalışmada tasarlanan poliester

poliol ile düşük viskozite ve yüksek fonksiyonalite sağlanırken aynı zamanda dışa bağımlılığı azaltmak hedeflenmektedir.

Bu tezde, dietilen glikol, pentaeritritol, tetrabutil titanat, adipik asit, polimerik diizosiyanat, tris (2-kloroizopropil fosfat, amin katalizör, şişirici ajan, silikon surfaktant ve polieter poliol kullanılarak hidroksil sonlu bir poliester sentezlenmiş ve Karl Fischer cihazı ile yüzde su miktarı kontrol edilmiştir. Sentezlenen poliester poliol, asitlik testi (ASTM D4662), OH testi (ASTM D4274-11), viskozite ölçüm testi (ASTM D 4878), basma mukavemeti testi (UNI6350-1968) ve boyutsal kararlılık testi (UNI8069) ile karakterize edilmiştir. Tüm denemeler sonucunda viskozitesi ayarlanmış poliolün asit sayısı ≤ 4 , OH numarası 370 mg KOH/g ve viskozitesi 35°C’de 30 000 cP olarak gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Rijit poliüretan, poliester poliol, polieter poliol, izosiyanat

Multifunctional Star Polyols for Rigid Polyurethanes

Elif KAYA

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sevnur DOĞRUYOL

Polyurethanes are polymers formed by the condensation reaction of diisocyanates and dialcohols. They are used to make flexible and rigid foams, durable elastomers and high-performance adhesives, synthetic fibers, gaskets and rigid plastics. Rigid polyurethanes are produced as two-component starting from isocyanate and polyol blends. Today, polyurethanes have applications such as flexible foams (sponges), flexible and non-swelling elastomers, adhesives, coatings, integral products that contain both elastomer and foam structure, rigid foams (insulation materials), rigid and non-swelling wood imitation products. Polyether polyols are generally used in polyurethanes in their foam structure.

All isocyanate compounds are imported, while polyol mixtures consist of polyether polyols, polyester polyols, catalysts, silicone surfactants, flame retardants and blowing gases. The amount of polyether polyol used in these blends is reduced and the use of polyester polyol is increased. Although polyether polyol synthesis provides low viscosity and high functionality in products, it cannot reduce foreign dependency. However, with the polyester polyol designed in this study, it is aimed to reduce foreign dependency while providing low viscosity and high functionality.

In this thesis, a hydroxyl-terminated poliester was synthesized using diethylene glycol, pentaerythritol, tetrabutyl titanate, adipic acid, polymeric diisocyanate, tris (2-chloroisopropyl phosphate, amine catalyst, blowing agent, silicone surfactant and polyether polyol and the percentage water content was controlled by Karl Fischer device. The synthesized poliester polyol was characterized by acidity test (ASTM D4662), OH test (ASTM D4274-11), viscosity measurement test (ASTM D 4878), compressive strength test (UNI6350-1968) and dimensional stability test (UNI8069). As a result of all measurements, the viscosity-adjusted polyol was observed to have an acid number ≤ 4 , OH number 370 mg KOH/g and viscosity of 30,000 cP at 35 °C.

Keywords: Rigid polyurethane, poliester polyol, polyether polyol, isocyanate

1 GİRİŞ

Poliüretanlar en spesifik tanımı ile, çok sayıda karbamat (üretan) bağlantılar içeren polimerlerdir. Poliüretan ve poliizosiyanat terimleri, poliüretan ve poliizosiyanatlar için genel isimlerdir [1]. Üretanlar olarak da adlandırılan poliüretanlar, esnek ve sert köpükler, elastomerler, kaplamalar ve yapıştırıcılar gibi geniş bir ürün yelpazesi oluşturmak için kullanılırlar. Poliüretan, reaksiyon ürünlerine dayanan geniş bir polimer ailesi olarak tanımlanabilir ve bir hidroksil grubu içeren bileşiklerle organik bir izosiyanattan oluşur. Poliüretanın özellikleri moleküler yapı tarafından kontrol edilir ve şunları içerir; esneklik/sertlik dereceleri, yoğunluk (köpüklü veya katı), hücresel yapı, hidrofilitik veya hidrofobiklik, işleme özellikleri ve son kullanım özellikleri. İşleme özellikleri, temel plastik yapıları, yani malzemenin termoplastik (doğrusal moleküler yapı) veya termoset (çapraz bağlı moleküler yapı) olması ile kontrol edilir [2].

Poliüretan köpükler hayatın birçok farklı alanında uygulama alanı bulmaktadır. İnşaat sektörü, buzdolabı imalatı, ayakkabı sektörü, otomotiv sektörü, sağlık sektörü, mobilya sektörü, değişik sanayi ürünlerinde kullanılmaktadır. Poliüretan üretiminde kullanılan polioller bileşikler genellikle 400-5000 g/mol aralığında moleküler ağırlığına sahip bileşiklerdir. Dioller veya glikollerin zincir uzunluğuna bağlı olarak poliüretanın özellikleri değişir. Eğer polioller düşük molekül ağırlığına sahipse sert plastikler, yüksek molekül ağırlığına sahipse esnek elastomerler oluşturur.

Bu çalışmada inşaat sektöründe izolasyon için kullanılan sprey poliüretan köpük formülasyonu yapılarak üretilen poliester polioller miktarı yüksek miktarda kullanılan poliester polioller kullanımını azaltılmıştır. Poliester polioller üretimi ülkemizde yapılmamaktadır ve poliester poliollere göre daha yüksek fiyatlardadır. Bir başka

açılım olarak bu üretilen poliester poliöl ihracatta da farklı ülkelerin polieter kullanımını azaltacağı için tercih edilebilecektir.

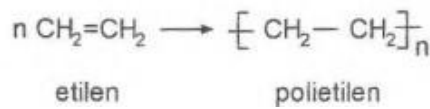
Sentezlenen ve sonrasında viskozitesi ayarlanan poliester poliöl, perde beton, teras, zemin, duvar uygulamalarında kullanılan sprey poliüretan köpük uygulamasında kullanılmış olup formülasyon çalışması yapılmıştır. Sentezlenen poliüretan köpük numuneleri bir gün bekletildikten sonra bazı fiziksel testlere tabi tutularak karakterize edilmiştir.



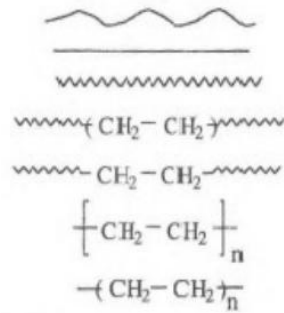
2.1 Polimerler

2.1.1 Polimerlerin Oluşumu

Polimerler, küçük moleküllerden oluşan birbirine kovalent bağlarla bağlı makromoleküllerdir. Monomerler, polimerizasyon reaksiyonu sonucunda birbirleriyle kovalent bağlarla bağlanarak polimer moleküllerine dönüşürler. Etilenin polimerizasyon ile polietilene dönüşmesi basit bir reaksiyon ile belirtilebilir. Etilenin, polietilene dönüşmesi örneğinde olduğu gibi, birçok monomerin kimyasal bağlanması sonucunda zincir benzeri, uzun moleküller ortaya çıkar (Şekil 2.1). Bu sebeple polimer zinciri, polimer molekülü ve makromolekül terimleri aynı anlamlara gelmektedir. Doğrusal bir polietilen zinciri basitçe Şekil 2.2’de görülebilir.



Şekil 2.1 Etilenin polimerleşmesi sonucu polietilen oluşumu



Şekil 2.2 Polimer zincirlerinin basit gösterimleri

Bu gösterimlerden, polimer zincirindeki karbon atomlarının -C-C-C-C-C- gibi çizgi üzerine dizildiği düşünülmemelidir. Karbon atomları birbirlerine kovalent olarak bağlıdır ve sp^3 hibridizasyonundan dolayı düzenli dörtyüzlü geometriyi takip ederek zincir boyunca dizilirler [1,29,30].

2.1.2 Polimerlerin Tarihi Gelişimi

İnsanlar polimerleri doğrudan kullanmak için çeşitli yöntemler geliştirmişlerdir. Proteinler ilk ve en temel doğal polimerlerdendir. İlk insanlar et içerisindeki proteini pişirme gibi yöntemler ile bozundurmamayı keşfetmiş, ayrıca yün gibi doğal lifleri giyim alanında kullanmışlardır. Deri ürünleri üretmek için hayvan derilerinden ve kaplumbağa kabuklarından faydalanmışlardır. Deneme yanılma yoluyla hangi kimyasal olay ile karşı karşıya olduğunu bilmeden, herhangi bir kimyasal veri olmadan deneyler sonucunda elde edilen polimerler olmuştur. Örneğin Schönbein tarafından çalışılan selüloz nitrat kullanılarak, 1846'da Menard tarafından Collodion keşfedilmiştir. Collodion yer kaplamalarında kullanılmıştır [1].

Metaller ve inorganik bileşikler hariç neredeyse her şey polimeriktir. İnsan vücudundaki proteinleri nükleik asitler, giyim, nişasta, otomobil gibi alanlarda bile polimerik malzemeler mevcuttur [28-30].

1770'de Priestley tarafından doğal kauçuğun kurşun kalem ile yazılanları sildiği keşfedilerek 'rubber' kelimesi türetilmiştir [4]. 1920'li yıllarda Hermann Staudinger tarafından 'polimerizasyon' kavramı yayınlamasıyla beraber gelişmiştir [3]. Staudinger makromolekül hipotezini geliştirmiştir ve polimerler üzerine çalışmalar hızlanmıştır. Yaygın olarak kullanılan polimerik maddelerin keşfedildiği tarihler Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1 Bazı polimerik maddelerin üretildiği tarihler

Polimer	Keşfedildiği Yıl
Polimetilakrilat	1931
Polistiren	1937

Tablo 2.1 Bazı polimerik maddelerin üretildiği tarihler (devamı)

Polimer	Keşfedildiği Yıl
Poliamitler	1938
Poliesterler	1942
Silikonlar	1942
Polietilen	1943
Poliüretan köpük	1954
Polipropilen	1957
Polikarbonat	1957
Stiren-bütadien blok kopolimerleri	1965

2.1.3 Polimerlerin Moleküler Yapısı ve Gruplandırılması

Polimerlerin akışkanlığını belirleyen en önemli faktör molekül ağırlığıdır. Molekül ağırlığı arttıkça polimerin boyutu da artmaktadır [5,25,26,32]. Molekül ağırlığı daha az olan polimerlerde genellikle boncuklu ve daha kısa lifler elde edilirken, molekül ağırlığı arttıkça daha uzun ancak boncuksuz lifler elde edilir [36,37].

Polimerlerin sentezi sırasında farklı uzunlukta zincirler olduğundan molekülün büyüklüğü net bir şekilde söylenememektedir. Polimerden alınan 1 mol polimerin ağırlığı, yaklaşık molekül ağırlığı değerini vermektedir. Polimerler maddelerin büyüklüğü, polimerleri diğer kimyasal maddelerden farklı kılan en büyük özelliğidir. Bu sebeple büyük molekül ağırlıklı maddeler polimer adı altında toplanabilir. Makromoleküller, polimerlerin özelliklerine önemli ölçüde katkı sağlar. Örneğin; belirli bir zincir büyüklüğünün üzerinde gerekli mekanik özellikler kazanılır [1,25,26].

Polimerler davranışları ve özellikleri sayesinde katıların alt grubunu oluşturur. Katı hal; organik monomer içeren küçük katılar ve polimer içeren büyük katılar olarak ikiye ayı grupta incelenebilir.

Polimerlerin özelliklerini etkileyen bir faktör de polimer zincirlerinin şekilleridir. Şekil 2.3'te olduğu gibi polimer molekülleri dallanmış, doğrusal ve çapraz bağlı olabilir. Aşırı çapraz bağlanma, ağ yapılı bir polimere yol açar [6,7].



Şekil 2.3 Polimer moleküllerinin zincir şekilleri

Dallanmış polimer veya doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözülebilir ya da eritilebilir. Ağ polimerleri yapısındaki çapraz bağlanma dolayısıyla çözünemez ya da eriyemez. Zincir formlarına göre polimerler üç başlık altında sınıflandırılabilir; Termoplastikler, elastomerler ve termosetler. Plastik kelimesinin tam karşılığı olan termoplastikler, günlük yaşamda en çok kullanılan polimerlerdir ve dallanmış ve doğrusal zincirlere sahiptir. Termoplastikler ısı etkisi ile yumuşatılabilir, yeniden şekil verilebilir ve eritilebilirler. Kristal yapılı veya amorf olabilirler. Amorf polimerlerde bir düzen yoktur ve zincirlerin arasında rastgele bir yapı mevcuttur. Plastikler genellikle kristal ve amorf bölgeleri bir arada bulundurur ve yarı kristal yapıdadır. Termoplastikler, yarı kristal termoplastikleri de kapsar. Kristallik oranı polimere göre değişkenlik gösterir. Kristalleşme yeteneği polimer zincirinin dallanmasına, moleküler düzenine, moleküler arası etkileşimi gibi etkenlere bağlıdır [14-16,31].

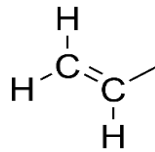
Elastomerler ise polimerlerin zincir yapılarından kaynaklı, aralarındaki az miktardaki çapraz bağlanma nedeniyle esnek ve elastik özellik gösterirler. Çekme ile uzama özelliği gösterirler ve uygulanan çekme kuvveti bırakıldığında elastomer eski haline döner. Polimer zincirlerine uygulanan çekme etkisi ile zincirler birbirleri üzerinde kayma gösterir. Ancak yapısında bulunan çapraz bağlar kalıcı bir akış olmasını engeller ve uygulanan kuvvet kaldırıldığında eski konumlarına geri dönerler. Poliüretan elastomerler blok kopolimerler olmakla birlikte sert ve esnek parçalar olarak sınıflandırılır. Sert kısımlar kısa zincirli glikoller ve diizosiyanatlar ile reaksiyon sonucu elde edilir. Sert ve dayanıklı poliüretanlar oluşur. Esnek

parçalar ise polimerizasyon derecesi 15'in üzerindeki poliester diollerle meydana gelir [12,14,16,34].

Termosetler, yoğun çapraz bağlar (ağ yapısı) içeren sert polimerik maddelerdir. Eritme ya da yeniden şekil verme termosetlerde mümkün değildir. Termosetlerin ayrışabilmesi için zincir ve bağların yüksek sıcaklıklarda kopması gerekmektedir. Şekil verilmeden önce termosetler viskoz bir sıvı halindedir. Reçine olarak bilinen bu viskoz sıvı çeşitli katkı ve dolgu maddeleri içerir ve kalıplama sonrasında kullanılabilir bir termoset malzemeye dönüşür. Kısmen polimerizasyona uğrayan ve akış özelliklerini koruyan ön polimerler ile birlikte reçinenin ışık, ısı gibi etkenlere maruz kalarak çapraz bağlı bir polimere dönüşmesiyle termoset malzeme oluşur. Televizyon dolapları, melamin tabaklar, telefon kutuları termoset malzemelerdir. Termoset elastomerlerin geri dönüştürülmesi çapraz bağların varlığı sebebiyle zordur. Bu malzemelerin çözeltilere karıştırılarak çözünmesi engellenir ve ısı, sıcaklık ile yeniden şekillenmesi zorlaşır. Geri dönüşümü, öğütme işlemi ile başlar ve uygun çözücülerle yumuşatılarak istenilen şekil verilir [12,16,17].

2.1.4 Polimerlerin İşlevselliği

Monomerler, polimer zincirine dönüşmek için ikiden fazla bağlanma noktası içermek zorundadır. Bu bağlanma noktalarının miktarı polimerin işlevselliğidir. Vinil bileşiklerindeki ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) karbon-karbon çifte bağının varlığı, bu bileşiklerin iki fonksiyonlu olmasına sebep olur (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Vinil karbon-karbon çifte bağı

Etil alkol ve asetik asit mono fonksiyonel yapılarıdır ve kondenzasyon reaksiyonu ile birlikte etil asetat oluşumunu sağlar. Oluşan etil asetatın reaksiyona girecek herhangi bir fonksiyonel grubu kalmadığı için reaksiyon devam etmez (Şekil 2.5).



Asetik asit Etil alkol Etil asetat

Şekil 2.5 Etil asetat oluşumu

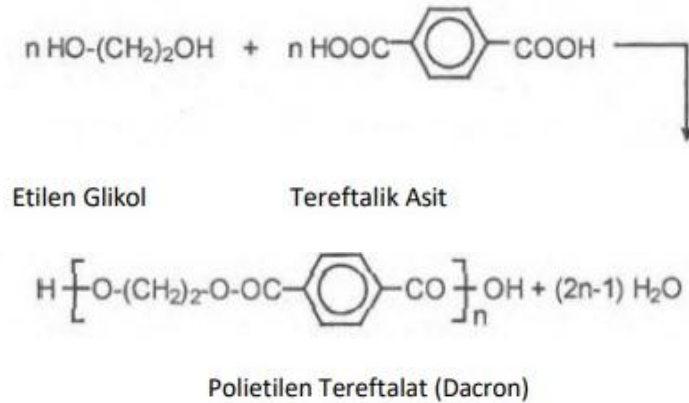
Alkol veya karboksilik asitten biri çift fonksiyonlu ise, örneğin etilen glikol kullanılıyorsa, reaksiyonlar devam edebilir (Şekil 2.6). Daha yüksek molekül ağırlıklı bir ester elde edilir, ancak oluşan ester daha ileri reaksiyonlar verebilecek bir fonksiyonel grup taşımadığı için reaksiyon bu adımdan daha ileri gidemez. Eğer her iki başlangıç maddesi de iki fonksiyonel grup taşıyorsa (etilen glikol ve tereftalik asit gibi), uzun polimer zincirleri poliester (Dacron) elde edilir (Şekil 2.7).



Şekil 2.6 Süksinik asit dimetil ester oluşumu

Polimerlerin akma, sertlik, uzama, kopma gibi özellikleri, polimerlerin yapısına ve oluşum sürecinde kullanılan tekniklere göre farklılık gösterebilir. Deformasyon olarak adlandırılan özellikler polimerlerin yapısı hakkında bilgi vermektedir. Uygulanan bir kuvvet ile moleküler bağlarının gerilmesi, bağ açılarının değişmesiyle “Elastik Deformasyon” gözlemlenir. Uygulanan kuvvet ortadan kaldırıldığında eski haline dönüş oluyor ise “İdeal Elastik Deformasyon” olarak adlandırılır [4].

Elastik deformasyonda basit çekme, basit kayma ve eşdeğer sıkıştırma şeklinde sınıflandırılmış kuvvetler söz konusu olur.



Şekil 2.7 Polietilen tereftalatın kondenzasyon polimerizasyonu

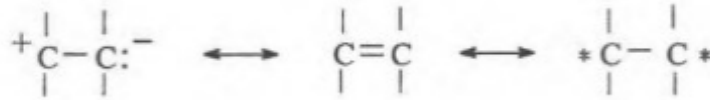
Viskoz deformasyon ile polimerin uygulanan kuvvet etkisiyle akışkanlığının etkilendiğini gözlemlenir. Polimerdeki moleküller kayma etkisiyle geri dönüşü olmayacak şekilde yer değiştirdiği görülür. Kayma gerilimi;

$$\text{Kayma Gerilimi} = \text{Sabit} \times \text{Kayma Hızı} \quad (2.1)$$

Denklem 2.1 ile gösterilebilir ve yorumlanabilir. Uygulanan bu etki geri dönüşü olmayan uzama sağlar. Polimerler mekanik özellikleri sayesinde molekül kütlesi arttıkça daha sert ve dayanıklı bir ürün olduğu gözlemlenir. Polimerlerin yorulma olarak adlandırılan bir diğer özelliği sürekli kullanılan polimer ürünün dış etkenler dolayısıyla maruz kaldığı titreşim, baskı gibi kuvvetler sayesinde deformasyon yaşadığı görülür. Tüm etkenler göz önünde bulundurularak polimer ürünün kullanım süresi, kullanım koşulları uygun testler ile belirlenmektedir [4].

2.1.5 Katılma Polimerizasyonu

Doymamış vinil bileşikler ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) π bağlarının doğası gereği çift bağ içerdiklerinden serbest radikal başlatıcılar veya iyonik başlatıcılar ile kolayca etkileşime girerek katılma polimerizasyonunu başlatacak aktif merkezleri sağlarlar. Bu sebeple katılma polimerizasyonu için en uygun monomerlerdir. Zincirlerin büyümesi, aktif merkezlerinin nötralizasyonuna sebep olan sonlandırma reaksiyonları ile sona erer. Katılma polimerizasyonu başlatma, büyüme ve sonlandırma basamakları ile ilerler. Monomerin kimyasal yapısına göre başlatıcı tipi seçilir. π bağı, başlatıcı etkisi altında homolitik veya heterolitik açılmaya uğrayabilir (Şekil 2.8).

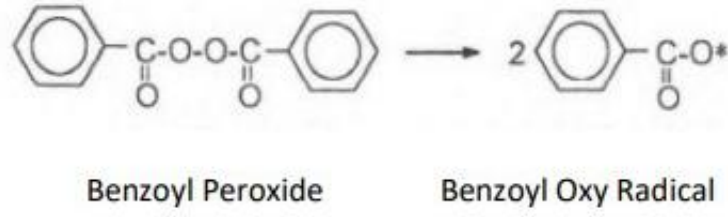


Şekil 2.8 π bağına başlatıcı etkisi altında homolitik veya heterolitik açılması

Vinil monomerindeki çift bağ üzerinde bulunan elektron yoğunluğunu siyano, karbonil gibi elektron çekici gruplar azaltacağından dolayı başlatıcı monomerin etkisini arttırır. Serbest radikaller elektriksel nötrallik sebebiyle seçici olmadığından karbon-karbon çift bağı ile kolayca etkileşime girer. Bu sebeple vinil monomerleri genellikle radikal başlatıcı olarak kullanılabilirler. Radikal aktif merkezin rezonans kararlılığı da çoğu süstitüent tarafından kolayca sağlanır [37-39].

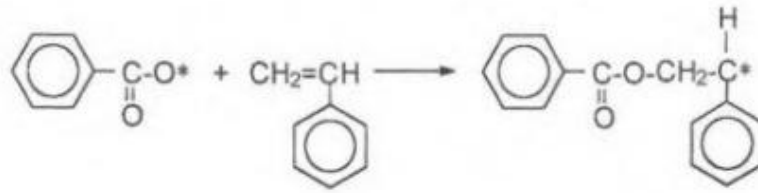
• Başlama

Başlatma adımında, başlatıcı dekompoze olarak başlatıcı radikallerini üretir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 Benzoil peroksitin ayrışması

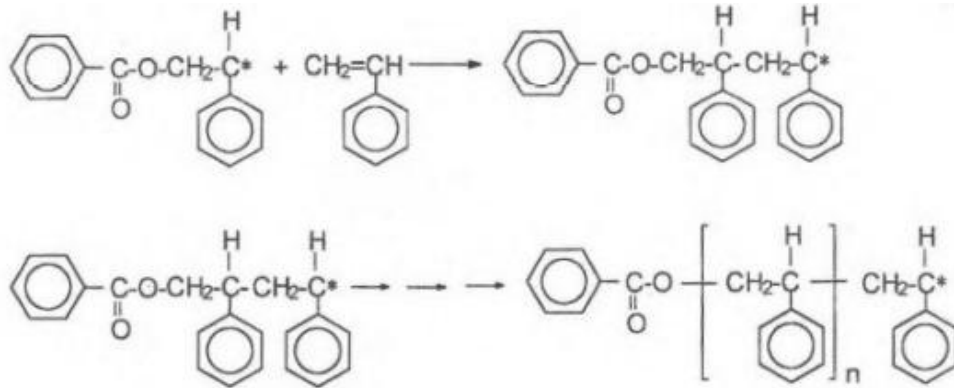
Benzoil peroksitin başlatıcı olarak kullanıldığı bir sistemde, ortamda stiren gibi bir monomer varsa, benzoil peroksitin ayrışma reaksiyonu ile oluşan serbest radikaller başlatma reaksiyonu ile ilk monomerik aktif merkezleri oluşturur (Şekil 2.10) [35].



Şekil 2.10 İlk monomerik aktif merkezin oluşumu

• Büyüme

Büyüme basamağı, monomerlerin oluşan ilk monomerik aktif merkeze sırayla eklenmesiyle ilerler (Şekil 2.11).

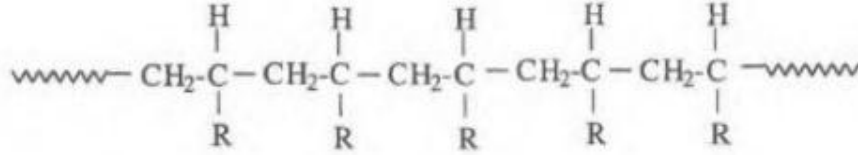


Şekil 2.11 Büyüme adımı

Katalizörler başlatıcı değildir. Monomer moleküllerini ekleyerek polimer zincirlerini oluşturan başlatıcıdan oluşan serbest radikaller ise zincir uçlarında kalırlar.

Birçok monomerin bir araya gelmesiyle oluşan büyük polimer moleküllerinin yanı sıra, başlatıcıdan sağlanan ve polimerin zincirlerinin uçlarında yer alan yapılar ihmal edilir düzeyde polimerin yapısına ve ağırlığına katkı sağlar [1]. Polimer

zincirine yeni bir monomerin eklenmesi iki şekilde gerçekleşebilir. Eğer ekleme 1,3-ekleme (baştan kuyruğa ekleme) şeklinde gerçekleşirse, Şekil 2.12’de gösterilen baş-kuyruk diziliminde bir polimer zinciri oluşur.



Şekil 2.12 Baş-kuyruk düzenlenmesi

Ekleme 1,2- veya 1,4- ekleme (baştan başa veya kuyruktan kuyruğa ekleme) şeklinde ilerlerse, baştan başa (veya kuyruktan kuyruğa) sırayla bir zinciri oluşur. Deneysel çalışmalar, genel olarak radikal katılma polimerizasyonunun baş-kuyruk katılması gibi ilerlediğini göstermektedir.

• Sonlanma

Sonlanma reaksiyonları, büyüyen polimerik zincirlerin birbirleri ile verdikleri reaksiyonlar ile aktivitelerini kaybederek aktif olmayan polimer zincirlerine dönüştükleri basamaktır. Bu polimerizasyonda aktif polimer zincirleri aktivitelerini sonlanma reaksiyonları ve zincirleme transfer reaksiyonları ile kaybederler. Zincir transfer reaksiyonunda polimer zincirinin aktivitesi, ortamdaki başka bir türe aktarılarak yeni bir polimerizasyon türü oluşur ve bu yeni aktif tür sonlanmalardan etkilenmez, yalnızca polimerin molekül ağırlığı azalır.

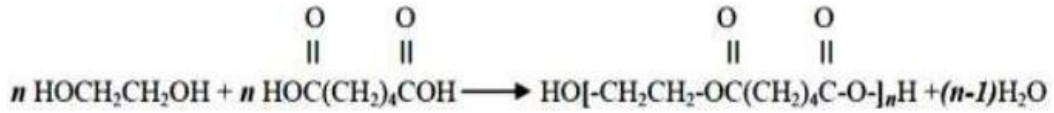
Sonlandırma reaksiyonları iki farklı şekilde ilerleyebilir. Kombinasyon (Birleşme) ile sonlandırma ve orantısız sonlanma ile sonlandırma. Birleşme ile sonlandırma basamağı daha uzun bir polimer zincirinin oluşmasına sebep olan sonlandırma türüdür. Polimerin molekül ağırlığını arttırarak ilerler. Bu sonlanma türünde zincirin her iki ucunda başlatıcıdan sağlanan moleküler yapılar bulunur.

Orantısızlaşma sonlandırması türünde ise hidrojen atomları polimer zincirinin bir ucundan diğerine aktarılır ve polimer zincirleri başlangıçtaki boyutlarını korur. Polimer zincirleri başlatıcıdan gelen moleküler yapının sadece bir ucuna sahiptir. Polistiren makroradikalleri genellikle birleşme ile sonlanır [1,35].

2.1.6 Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonu, fonksiyonel gruplar taşıyan polimerlerin reaksiyon ile daha küçük moleküller çıkışı temeline dayanmaktadır. OH, COOH,

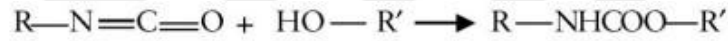
NH₂ gibi fonksiyonel gruplar ile gerçekleşen bu polimerizasyonda önce ortamdaki herhangi iki monomerin tepkimeye girmesiyle “Dimer” oluşumu gerçekleşir. Oluşan dimer farklı bir monomerle birleşerek “Trimer” oluşur. Bir monomer ile daha birleşerek “Tetramer” oluşumu gerçekleştirilebilir. Bu şekilde zincirlenerek polimerin kütlesi yavaş bir şekilde artmaktadır. İstenilen polimer istenilen molekül ağırlığına ulaşıldığında reaksiyonun durdurulmasıyla tamamlanır [1,8,35].



Şekil 2.13 Glikol ve adipik asit monomerlerinden poliester oluşumu

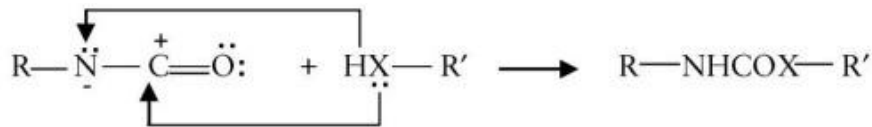
2.1.7 Poliüretanlar (PU)

Üretan ilk olarak 1849 yılında Wurtz tarafından bir izosiyanat ve bir alkol reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. İzosiyanat ve alkol reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyondur (Şekil 2.14) [9].



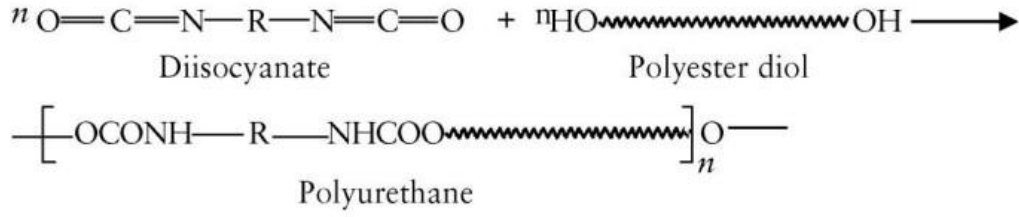
Şekil 2.14 İzosiyanat ve alkol reaksiyonu ile üretan oluşumu

Rezonans yapıları sebebiyle izosiyanat grupları aktif hidrojen grupları içeren bileşikler ile yüksek reaktivite sağlar. Elektron yoğunluğu O > N > C şeklinde sıralanabilir. C atomu pozitif, O atomu negatif yüke sahip olduğundan aktif hidrojen bileşiklerinin nükleofil merkezleri C atomuna saldırır ve -NCO gruplarının N atomuna eklenir. Böylece aktif hidrojen gruplarına karşı -NCO gruplarının reaktivliği artar ve elektron veren grupların reaktivliği azalır (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 İzosiyanat grubunun aktif hidrojen bileşikleri ile etkileşimi

1937 yılında ise Dr. Otto Bayer uzun ve yoğun çalışmalarının sonunda poliester diol ile diizosiyanatın reaksiyonu sonucunda “Poliüretanı” keşfetmiştir (Şekil 2.16) [9].



Şekil 2.16 Poliüretan oluşumu

Üretanlar diğer adıyla karbamatlar, önceleri alkollerin karakterizasyonu için kullanılan ve kaliteli olduğu bilinen organik bileşiklerdir. Reaksiyonun oransal dönüşümü (p) oldukça yüksek olduğundan, Bayer dihidrik alkoller ve diizosiyanatların reaksiyonu ile çok sayıda faydalı poliüretan (PU) hazırlayabilmiştir. İzosiyanatlar su ile reaksiyona girerek kararsız karbamik asitler üretir, bunlar da ayrışarak diaminler ve şişirme maddesi olarak işlev gören karbondioksit oluşturur. Bu nedenle, reaktantlarda nem izleri mevcut olduğunda polimerik köpükler üretilir. Bu formların çoğu yerinde olduğundan ve izosiyanatlar toksik olduğundan, izosiyanat yerine prepolimerlerin kullanılması tercih edilir. Bu ön polimerler esnek veya sert hidroksil sonlu poliesterlerden veya polieterlerden hazırlanır [18].

Birçok poliüretan diizosiyanatlardan ve makroglikoller olan poliollerden üretilir. Polimerdeki allofanat ve biüret çapraz bağlarının göreceli miktarları, üre ve üretan gruplarının göreceli miktarlarına ve reaksiyon koşullarına bağlıdır. Üre NH üretan NH'den daha reaktif olduğu için biüret bağlantılarına daha büyük bir eğilim vardır. İzosiyanat gruplarının izosiyanüratlar oluşturmak üzere trimerizasyonu da meydana gelir ve ek bir dallanma ve çapraz bağlanma kaynağı olarak hizmet eder [35]. En yaygın kullanılan diizosiyanatlar tolylene diisocyanate (TDI), methylene isocyanate (MDI) ve polimerik izosiyanattır (PMDI). Bunların karışımları, anilin ve formaldehitin asit katalizli kondensasyonundan elde edilebilir. MDI ve PMDI, MDI'nin damıtma kullanılarak ayrıldığı yan ürünlerdir. Anilin ise benzenin nitrasyonundan ve ardından elde edilen nitrobenzenin hidrojenasyonundan üretilir. 2,4- ve 2,6-toluen diizosiyanatlar (TDI'lar) benzer şekilde toluenin nitrasyonundan ve ardından elde edilen dinitrotoluenlerin hidrojenasyonundan üretilir. Polioller genellikle polieter ya da poliester bazlıdır. Polieter dioller, alkilen oksitlerin halka açıcı polimerizasyonundan oluşur [43].

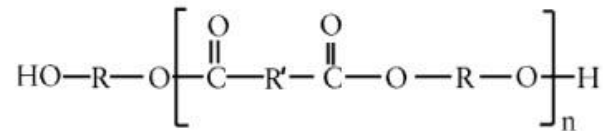
Birçok poliüretan, dioller ve diaminlerin karışımları kullanılarak sentezlenir. Diaminler izosiyanat grupları ile reaksiyona girerek polimere ilave üre bağları ekler. Böylece, tipik poliüretan aslında hem üretan hem de üre tekrar birimleri içerir. Hem üretan hem de üre bağlantılarının NH bağları izosiyanat gruplarına eklenerek sırasıyla allofanat ve biüret bağlantıları oluşturduğundan durum daha da karmaşıktır. Bu reaksiyonlar polimerin dallanmasına ve çapraz bağlanmasına neden olur.

Poliüretanlar iyi aşınma, yırtılma ve darbe direncinin yanı sıra yağ ve gres direncine sahiptir. Kapalı hücre morfolojisine sahip sert köpüklü ürünler mükemmel yalıtım özelliklerine sahiptir ve ticari çatı kaplama, konut mantolama ve su ısıtıcıları, tanklar, borular, buzdolapları ve dondurucular için yalıtımda geniş kullanım alanı bulur.

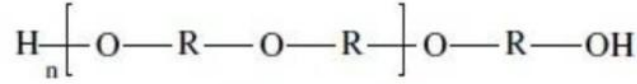
Esnek köpükler, diizosiyanatların ve polieter triollerin üç işlevliliğine sahip yapılarıyla reaksiyona girip üç boyutlu bir ağ oluşumuyla ortaya çıkar. Bu köpükler genellikle su eklenerek üretilir, bu da reaksiyona girmemiş izosiyanat gruplarıyla etkileşime girerek karbondioksit gazı üretir ve açık hücreli bir yapı oluşur. Bu yapı, yatak takımları, mobilyalar, otomotiv koltukları ve halı altlıkları gibi ürünlerde kullanılır. Daha sert köpükler genellikle PMDI ve difonksiyonel polieter dioller arasındaki reaksiyondan oluşur. Çok işlevlilik, farklı sayıda reaksiyona girmemiş izosiyanatı ayırmaya sahip PMDI'lar ve 2'den büyük işlevselliğe sahip polioller kullanılarak kontrol edilir. Artan çapraz bağlar, daha sert bir ürünün elde edilmesini sağlar. Bu malzemeler soğutma, bina ve inşaat, yalıtım ve depolama alanlarında kullanılmaktadır [43,35].

2.1.8 Polioller

Birden fazla hidroksil grubu içermesiyle birlikte ester, eter, amid gibi diğer fonksiyonel grupları da içerebilen yapılar polioller olarak adlandırılabilir (Şekil 2.17).

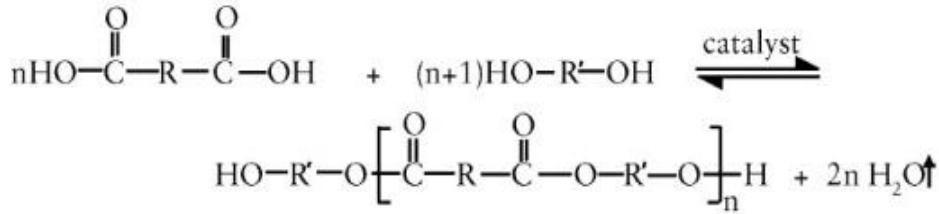


Şekil 2.17 Poliester polioller



Şekil 2.18 Polieter poliöl

Bir epoksit ile aktif hidrojen içeren bileşiklerin reaksiyonu sonucu ‘‘Polieter Poliöl’’ elde edilir. Halka açma reaksiyonu ile de polieter poliöl elde edilebilir. Poliollere glikol, etilen glikol, 1,4-bütan diol (BDO) örnek verilebilir. Düşük molekül ağırlığına sahip polioller sert ve rijit poliüretan (PU) oluşturur. Daha yüksek molekül ağırlığına sahip polioller daha esnek alkil zincirleri oluşturur. Yumuşak PU, daha düşük işlevselliğe sahip uzun zincirlerden oluşurlar. Yüksek işlevselliğe sahip polioller kısa zincirli poliollerdir. Kısa zincirli polioller daha sert daha dayanıklı ve çapraz bağlı ürünler oluşturur [10]. Poliester polioller ise kuvvetli bağ oluşumunu destekleyecek oranda hidrojen bağına sahiptir ve çekme mukavemeti oldukça yüksek sert ürünler oluşturur (Şekil 2.19).



Şekil 2.19 Poliester poliöl sentezi

Poliollerin molekül ağırlıklarını hesaplamak için kullanılan denklem (Eşitlik 2.2) yaklaşık bir değer verecektir [11].

$$\text{OH değeri} \left(\text{mg} \frac{\text{KOH}}{\text{g}} \right) = \frac{56,1 \times \text{işlevsellik}}{M_A} \times 1000 \quad (2.2)$$

2.1.9 Polieterler

1956 yılında Hay, polimerik aromatik eterlerin üretimini sağlayan bir katalizör keşfetti. Amaç polimerleri başlangıç malzemelerinden kolayca fenolden elde etmektir. Günümüzde ise fenolden değil 2,6-dimetilfenolün katalitik kuplajlarından sentezlenmiştir. Poli (oksipropilen) glikol en yaygın polieterdir ve propilen oksidin alkalın polimerizasyonu ile oluşur. Esnekliği yüksek ve düşük maliyetli özellikler sağlar. Daha yüksek mukavemet için politetra metilen eter glikol (PTMEG) kullanılmaktadır. PTMEG, tetrahidrofuranın asidik koşullarda polimerizasyonu ile üretilir. PTMEG ile yapılan poliüretanlar, mühendislik açısından yüksek tokluk,

dayanıklılık, aşınma direnci, hidroliz direnci gibi üstün özellikler gösterir ve bu nedenle yüksek performanslı polimerler arasında yer alır [11,19,20].

2.1.10 Poliesterler

Lineer alifatik poliesterler, poliüretan elastomerlerin yüksek dayanımını arttırmak için kullanılır. Poliester bazlı poliüretanların termal özelliklerine, ester gruplarının yoğunluğuna bağlıdır. Ester grubundaki bir artış, düşük sıcaklıklarda esnekliği azaltır, daha sert bir ürün sağlar. Ester grubundaki artış ise tam tersine etki göstererek düşük sıcaklıkta esnekliği artırır ve daha az dayanıklı bir ürün sağlar [11, 20-22].

2.1.11 İzosiyanatlar

Toluen diizosiyanat (TDI) ve metilen bis difenilizosiyanat (MDI) daha yüksek fonksiyonellik ve çapraz bağlanma amacıyla en yaygın kullanılan oligomerlerdir. Ultraviyole ışınına ve dış hava koşullarına dayanıklılık sağlamak amacıyla, heksametilen diizosiyanat (HDI) ve hidrojenlenmiş MDI (HMDI) gibi alifatik poliizosiyanatlar tercih edilir [23,33].

İzosiyanatların reaktifliği, kimyasal yapılarına bağlı olarak değişir. Aromatik izosiyanatlar genellikle alifatik izosiyanatlardan daha reaktiftir. İzosiyanat moleküllerinde, çekici elektronların parçalandığı, izosiyanat karbonundaki kısmi pozitif yükü hafifleten, reaksiyon bölgesinden uzaklaşan negatif yükü daha verimli bir şekilde yönlendirir [12,23,33].

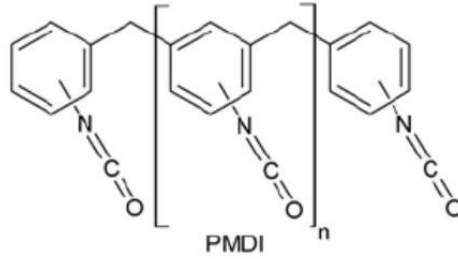
3

DENEYSEL ÇALIŞMA

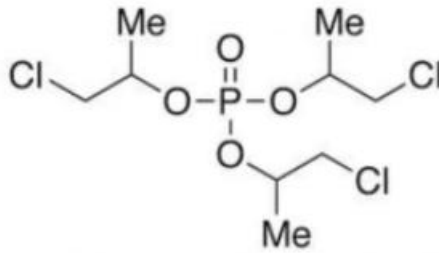
3.1 Deneysel Çalışma Süreçleri

3.1.1 Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kimyasal madde olarak DEG (dietilen glikol), PENTA (pentaeritritol), TIBT (tetrabutil titanat), Adipik asit, PMDI (polimerik diisosiyanat) (Şekil 3.1), TCPP (Tris (2-kloroizopropil) fosfat) (Şekil 3.2), Tegoamin MEG (amin katalizör) ve Metilal (şişirici ajan) kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Polimerik diisosiyanat



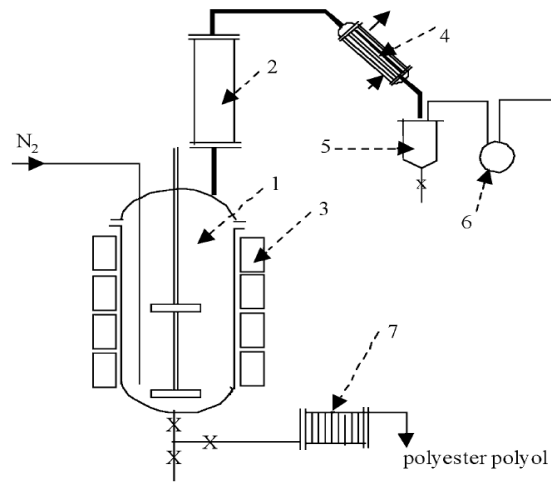
Şekil 3.2 TCPP

Tablo 3.1’de sprej poliüretan üretimi için kullanılan maddelerin tedarik edildiği firmalar belirtilmiştir.

Tablo 3.1 Sprey poliüretan için kullanılan maddeler

Polimerik Diizosiyanat (PMDI)	PM 200 (YANTAI WANHUA CHEMICALS)
(Tris (2-kloroizopropil) fosfat) (TCPP)	TCPP (OCEANCHEM GROUP)
Trietilen Diamin Monoetilen Glikol	TEGOAMİN MEG (EVONİK AG)
Dimetoksimetan	METHYLAL (LAMBİÖTTE CHEMICALS)
Silikon sürfaktant	DABCO DC 193 (EVONİK AG)
Polieter poliöl	CARPOL GSP 280 (CARPENTER POLYOL)
Amin katalizör	TEGOAMİN 1027 (EVONİK AG)
Dibütil tin dilaurat	KOSMOS 19 (EVONİK AG)

3.1.2 Cihazlar ve Uygulanan Testler



Şekil 3.3 Üretim şeması

- Poliester Poliöl Isıtmalı Reaktörü

- Ayırma Kolonu
- Isıtma/Soğutma Ceketi
- Su Buharı Isı Değıştiricisi
- Kondens Su Tankı
- Vakum Pompası
- Filtre



Şekil 3.4 Reaktör ürün üretim cihazı



Şekil 3.5 Brookfield viskozimetresi



Şekil 3.6 Viskozimetre spindle

Tablo 3.6’da verilen oranlarda uygun bir kap içerisinde alınan sıvı haldeki numune belirli hızda dönen viskozimetre spindle cihazı ile sıvı içinde dönerken gösterdiği direnç ölçülerek viskozite hesaplaması yapılmıştır.



Şekil 3.7 Titratör

Reaksiyonun asitlik değerini belirleyebilmek için kullanılan titratör harcanan baz titrantın miktarına göre asitlik değerini ölçmeye yardımcı olur (Şekil 3.7).



Şekil 3.8 FTIR

Reaksiyonun fonksiyonel gruplarının varlığını incelemek için kullanılan FTIR, OH varlığını belirlemeye yardımcı olmuştur. FTIR ayrıca son ürünün bileşimini doğrulamada ve safsızlık kontrolü için de kullanılmıştır (Şekil 3.8). Uygulanan testler ASTM standartları ile birlikte Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2 Uygulanan testler

Testler	Standartlar
Asitlik Testi (mgKOH/gr)	ASTM D4662
OH Testi (mgKOH/gr)	ASTM D4274-11
Viskozite (35°C, cP)	ASTM D 4878
Basma Mukavemeti	UNI 6350-1968
Boyutsal Kararlılık	UNI 8069

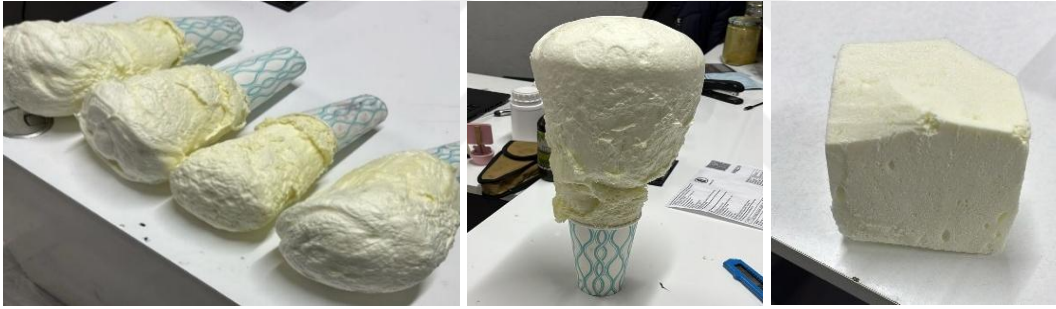
3.1.3 Üretim Adımları

3.1.3.1 Yüksek Fonksiyonalite Poliester Poliöl Üretim Adımı

- Reaktör cihazına Pentaeritriol ve DEG 2000 g ürün yüklemesi için alınır. Reaktör cihazı ısısı 160°C ayarlanır ve ısıtılmaya başlanır.
- Karışım sıcaklığı 80°C olduğunda formülasyona göre Adipik asit ilave edilir.
- Sıcaklık 140-150°C civarına ulaştığında esterleşme reaksiyonunda gözlemlenen su çıkışından sonra kondens tankına su gelişi başlar. Reaksiyon sıcaklığı 215-225°C aralığına yükseltilir.
- Ara zamanlarda alınan numunelere asit değeri kontrolü sağlanır. Asit değeri 30 mg KOH/g civarına ulaşması beklenir ve su gelişinin azalması gözlemlendiğinde Tetrabutil titanat ilavesi yapılır.
- Katalizör ilavesinden sonra su gelişinin azalması ve asit değerinin 15 mg KOH/g civarına düşmesi beklenir. Düşüş gözlemlendikten sonra 50 mmHg ile başlayarak sisteme vakum yapılır. Vakumun kapatılması su gelişine göre belirlenir. Su gelişi azaldıkça vakum azaltılır ve su gelişi tamamen durduğunda vakum kapatılır.
- Vakumun tamamen kapatılma aşamasına gelindiğinde, gelen sudan örnek numune alınıp içindeki % su miktarı Karl Fischer ile ölçülür. Gelen su miktarının

en az %97 olması beklenir. Bu su miktarı kolonun doğru çalıştığını ve teorik olarak reaksiyonun çalıştığını gösterir.

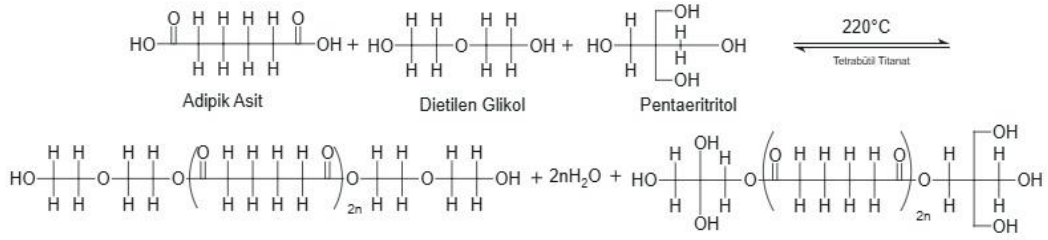
- Esterleşme reaksiyonu ile elde edilen su miktarı, kullanılan adipik asit miktarı ile doğru orantılı olup suyun miktarı, asitlik değeri ve distilasyon kolonundan çıkan sudaki glikol miktarı kontrolü ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığına karar verilir.
- Teorik su çıkışı miktarı= Adipik Asit Molekül Ağırlığı x 2 x 18 (H₂O MW)
- 2000 g ürün yüklemesi için kullanılan Adipik asit miktarı=880,2 g
- Teorik su çıkışı miktarı= (880,2/146) x 2 x 18= 216,82 g
- Hedeflenen asit miktarı = ≤ 5 mg KOH/g
- Hedeflenen değerlere ulaşıldığında ürün hızla soğumaya alınır ve geri reaksiyon oluşumu engellenir.



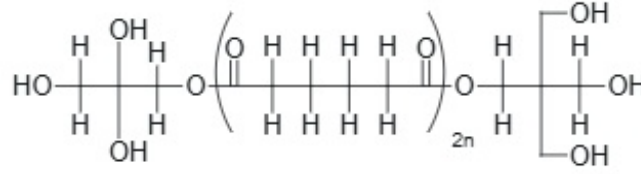
Şekil 3.9 Köpük oluşumu

Tablo 3.8’de verilen oranlar ile hazırlanmış Polimiks ile hazır temin edilen izosiyanat bir kapta fiziksel olarak karıştırılır ve hedeflenen yüksek fonksiyonlularite poliester poliolden sprey poliüretan köpük üretimi gerçekleşir. Karıştırma kabında gözlemlenen ürün köpük uygulama tabancaları ile zeminlere uygulanır ve zemin üzerinde aynı performansta bir ürün gözlemlenir. Isı, su ve ses yalıtımlarında kullanılan sprey poliüretan köpük üretimi tamamlanır (Şekil 3.9).

3.1.3.2 Reaksiyon Mekanizması ve Ürün



Şekil 3.10 Poliester poliöl sentezi reaksiyonu



Şekil 3.11 Yıldız poliöl

Tablo 3.3'te belirtilen miktarlarda adipik asit, dietilen glikol ve pentaeritritol, 220°C'de tetrabütül titanatın katalizörlüğünde gerçekleşen reaksiyonun ürünü Şekil 3.10'da verilmiştir. Adipik asitin karboksil grupları, dietilen glikol ve pentaeritritol'ün hidroksil grupları ile reaksiyona girer. Bu sırada ester bağları oluşur ve yan ürün olarak su açığa çıkar. Sentezlenen ve karakterizasyonu gerçekleştirilen yıldız poliöl (Şekil 3.11) ismi ise üründeki pentaeritritolün molekül yapısından gelmektedir.

Oluşan monomerler, uzun zincirli poliester zincirleri oluşturur. Polimerin yapısında ise bu zincirler bulunur. Bu reaksiyon ile açığa çıkan poliester poliöl, Tablo 3.8'de miktarları verilen polimiks karışımına eklenerek sprey poliüretan köpük bileşenlerinden biri elde edilir.

3.1.4 Kullanılan Formüller ve Hesaplamalar

3.1.4.1 Poliester Poliöl Fonksiyonalite Hesaplama

Poliester poliöl fonksiyonaliteleri (f), dallı glikol fonksiyonaliteye, poliester poliölün eş değer ağırlığına (M_A) ve 1 mol dallanmış glikolün poliester verimine bağlıdır. Fonksiyonalite poliester poliölün aktif grup sayısını verir. Yüksek fonksiyonalite daha güçlü çapraz bağlar sağlar. Fonksiyonalite 2 civarında olduğunda daha esnek, 3 civarında ise daha rijit polimerler meydana gelir [40].

$$\frac{f_{PETN} \times \frac{PETN \text{ miktarı}}{PETN M_A} + \frac{DEG \text{ miktarı}}{DEG M_A} \times f_{DEG}}{\frac{PETN \text{ miktarı}}{f_{PETN}} + \frac{DEG \text{ miktarı}}{f_{DEG}}} \quad (3.1)$$

Tablo 3.3 Poliester poliöl üretiminde kullanılan bileşen miktarı

Malzeme Adı	Yüzde (%)	Kütle (g)
Adipik Asit	44,01	880,2
Pentaeritriol	25,19	503,8
Dietilen Glikol	30,7985	615,97
Tetrabutil Titanat	0,0015	0,03

Poliester poliöl sentezinde kullanılan hammaddelerin üretim adımlarını takip ederek kullanım oranları Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.4 Poliester poliöl viskozitesi için kaydedilen sonuçlar ve kullanılan test standartları

Test	Sonuç	Test Standardı
Asit Sayısı	<5 mgKOH/g	ASTM D4662
OH Numarası	465 mgKOH/g	ASTM D4274-11
Viskozite (35°C, Cp)	30,000	ASTM D 4878
Fonksiyonalite	3,12	-

Tablo 3.4’de verildiği üzere, ASTM D4662 testi, yağların oksidasyona karşı gösterdiği direnci ve performansını değerlendirmek amacıyla uygulanan bir testtir. Yüksek asit sayısı oksidasyonun yüksek olacağını ve zayıf performans vereceğini gösterir. ASTM D4274-11 oksidasyon seviyesini belirlemek için uygulanan bir testtir. OH sayısı arttıkça zayıf performans ve oksidasyonun artmasına sebep olur. ASTM D 4878 testinin amacı poliester poliölün sıcaklık değişimleri ile viskoziteyi belirlemektir. Yüksek viskozite indeksi değeri daha az sıcaklık etkisi gösterir ve daha stabil bir viskoziteye sahip olur. Sıcaklık değişiminin az olması ürünün daha viskoz olduğunu gösterir [41].

Fonksiyonalite hesaplanırken fonksiyonalite formülü (Denklem 3.1) ve aşağıda belirtilen (Tablo 3.5) maddelerin molekül ağırlığı, fonksiyonalitesi esas alınmıştır.

Tablo 3.5 Poliester poliöl için kullanılan maddelerin özellikleri

MADDE ADI	M _w (g/mol)	Fonksiyonalite
Adipik Asit	146,14	2
Pentaeritriol	136,15	4
Dietilenglikol	106,12	2

3.1.4.2 Hesaplamalar

Eşdeğer ağırlık (EQW) hesaplamaları yapılırken kullanılan formüller ve sonuçlar aşağıda verilmiştir.

$$EQW(\text{adipik asit}) \frac{MW}{fonksiyonalite} = \frac{146,14}{2} = 73,07g/mol \quad (3.2)$$

Denklem 3.2 ile gösterilen hesaplamada adipik asitin molekül ağırlığı ve fonksiyonelliği ile adipik asit için eşdeğer ağırlık hesaplanmıştır.

$$EQW (\text{ADİPİK ASİT}) = \frac{880,2g}{73,07g/mol} = 12,045 mol \quad (3.3)$$

Üretimde kullanılan 880,2 g adipik asidin eşdeğer miktar hesabı yapılmıştır ve sonuç kaydedilmiştir. Pentaeritriol, (Denklem 3.4 ve 3.5) ve dietilen glikol (Denklem 3.6 ve 3.7) için aynı işlemler tekrarlanmıştır.

$$EQW_{(pentaeritriol)} \frac{MW}{fonksiyonalite} = \frac{136,15}{4} = 34,0375 \text{ g/mol} \quad (3.4)$$

$$EQW_{(pentaeritriol)} = \frac{503,8g}{34,0375g/mol} = 14,7992 \text{ mol} \quad (3.5)$$

$$EQW_{(dietilenglikol)} \frac{MW}{fonksiyonalite} = \frac{106,12}{2} = 53,06 \text{ g/mol} \quad (3.6)$$

$$EQW_{(dietilenglikol)} = \frac{615,96g}{53,06g/mol} = 11,6085 \text{ mol} \quad (3.7)$$

EQWSU hesabı (Denklem 3.8) ile 8,2 g adipik asit için suyun eşdeğer miktarı hesaplanmıştır.

$$EQW_{SU} = (880,2 / EQW_{(ADİPİK ASİT)}) * 2 * EQW_{(SU)} \quad (3.8)$$

$$= (880,2 / 73,07) * 2 * (18/2) = 216,8277$$

Denklem 3.1'de verilen formüle göre fonksiyonalite hesabı aşağıda verildiği gibi kaydedilmiştir.

$$4 \times \frac{503,8g}{136,15g/mol} + \frac{615,96g}{106,12g/mol} \times 2$$

$$\frac{\frac{503,8g}{136,15g/mol} + \frac{615,96g}{106,12g/mol}}{\frac{4}{4} + \frac{2}{2}} = 3,12$$

Poliester poliöl için eşdeğer ağırlığı hesaplanırken (Denklem 3.9) önce poliester poliöl için kullanılan bileşenlerin eşdeğer ağırlığı çıkarılır. Ardından çıkan su miktarı (Denklem 3.10) dikkate alınarak son eşdeğer ağırlık elde edilir.

- 1. ADIM

$$EQW_{(PES)} = (EQW_{(PENTAERİTRİTOL)} + EQW_{(DİETİLEN GLİKOL)}) - (EQW_{(ADİPİK ASİT)}) \quad (3.9)$$

$$EQW_{(PES)} = (14,7992 + 11,6085) - 12,045 = 14,3627$$

- 2. ADIM

$$EQW_{(PES)} = (DEĞ MİKTARI + PENTAERİTRİTOL MİKTARI + ADİPİK ASİT MİKTARI - ÇIKAN SU MİKTARI) / EQW_{PES} \quad (3.10)$$

$$EQW_{(PES)} = (880,2 + 503,75 + 615,96 - 216,8277) / 14,3627 = 124,15$$

Poliester poliöl için OH hesaplamasında (Denklem 3.11) poliester poliölün 1 gramında ne kadar KOH ile aynı reaktiviteye sahip OH grubu olduğu hesaplanır.

$$OH_{PES} = 56100 / EQW_{(PES)} = 56100 / 124,15 = 451,87 \quad (3.11)$$

$$HESAPLANAN\ OH = 451,7\ mg\ KOH/g$$

Poliester poliöl için 3.12 Denklemine göre ortalama moleköl ağırlığı hesaplanmıştır.

$$MW_{PES} = (56100 / OH) * PES\ FONK \quad (3.12)$$

$$MW_{PES} = (56100 / 451,7) * 3,12 = 387,50\ g/mol$$

Tablo 3.6 Poliester poliöl viskozitesi ayarlanırken kullanılan oranlar

Malzeme Adı	Yüzde (%) Miktar
Poliester Poliöl	80
TCPP	20

Poliester poliöl viskozitesi ayarlamak için malzemelerin kullanım oranı yüzde miktarı olarak Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.7 Viskozitesi ayarlanmış poliester poliölün fiziksel özellikleri

Uygulanan Test	Sonuç
Asit Sayısı	$\leq 4\ mgKOH/g$
OH Numarası	$370\ mgKOH/g$
Viskozite (35°C, Cp)	10.000

Tablo 3.7 ile asit sayısı, OH numarası ve viskozite değerleri gösterilmiş olup poliester poliölün fiziksel özelliklerine yer verilmiştir. Poliester poliölün viskozitesi ayarlandıktan sonra serbest asit sayısının <4 olduğu görülüp, düşük asit sayısının daha yüksek reaktivite göstereceği ve daha az yan ürün oluşacağı şeklinde

yorumlanmıştır. Yüksek OH numarası ile daha rijit ve çapraz bağlı bir yapı elde edileceği ön görülüp viskozite değeri ile akışkanlık derecesi kaydedilmiştir.

3.1.5 Sprey Poliüretan Oluşumu

Tablo 3.8 Polimiks karışımı için kullanılan maddeler ve oranları

Hammadde	Yüzde (%) Miktar
Poliester Poliöl Ürün	55,8
GSP 280	14
TCPP	7
SU	1,5
METHYLAL	11,2
DABCO 1027	0,7
DABCO EG	8,4
DABCO DC-193	1
KOSMOS 19	0,4

Tablo 3.8’de sprej poliüretan yapımında kullanılan maddeler ve kullanım oranları verilmiştir. Elde edilen poliester poliöl içinde olacak şekilde verilen oranlarda (Tablo 3.8) fiziksel bir şekilde karıştırılır. Elde edilen sıvı ürün poliüretan uygulama tabancaları ile uygulanır ve köpük formu gözlemlenir.

Tablo 3.9 İzosiyanat ile polimiks reaksiyon sonu özellikleri

İzosiyanat (PMDI) Sıcaklığı	17 °C
Polimiks Sıcaklığı	17 °C

Tablo 3.9 İzosiyanat ile polimiks reaksiyon sonu özellikleri (devamı)

Kremleşme Zamanı	9-10 s
Kürleşme Zamanı	13 s
Köpük Serbest Yoğunluğu	28 kg/m ³

İzosiyanat ve hazırlanan polimiks karışımın fiziksel olarak bir kaptaki Tablo 3.10'daki oranlara göre birleştirildikten sonra yapılan gözlemler kaydedilmiştir. (Tablo 3.9) 17°C sıcaklıkta bileşenler 9-10 saniyede kremleştiği kaydedilmiştir. İzolasyon köpüklerinde kısa kremleşme süresi köpüğün yüzeyde sabit kalmasını sağlayacaktır. Kürleşme süresi ile köpüğün 13 saniye süreyle sertleştiği ve mekanik dayanımının yüksek olduğu gözlenir. Serbest yoğunluk ise poliüretanlarda 25-40 kg/m³ aralığında olması beklenir. 20-25 kg/m³ aralığında hafif ve mekanik olarak güçlü köpükler beklenir. Daha yüksek yoğunluklarda dayanıklı ancak daha ağır köpükler gözlemlenir. Hafif ürün her zaman uygulama sonrası talep edilmektedir.

Tablo 3.10 İzosiyanat ile polimiks karışım oranları

Madde Adı	Oran	İndeks
İzosiyanat	110	120
Polimiks	100	

4 SONUÇ

Bu tez çalışmasında rijit poliüretanlar için yeni çok fonksiyonel yıldız poliöl sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Formülasyonları belirlenerek Polimiks ve izosiyanatın fiziksel karışımı sağlanarak yüksek fonksiyonlu sprej poliüretan sentezi sağlanmıştır. Poliester poliöl formülasyonu tasarlanmıştır ve reaksiyon sonuçlarının yeterli olduğu gözlemlenmiştir. Viskozitesi ayarlanmış olup poliester poliölün formülasyon sonuçları kaydedilmiştir. Sprej poliüretan köpüğün boyutsal kararlılığı, yoğunluğu, zaman ve sıcaklık değerleri dikkate alınarak değerlendirilmiş olup sprej poliüretanın inşaat sektöründe yalıtım malzemesi olarak kullanılabileceği tasarlanmaktadır.

KAYNAKÇA

- [1] M. Saçak, Polimer kimyası. Ankara, Gazi Kitapevi, 2002.
- [2] K. Babooram, "Brief overview of polymer science," in Polymer Science and Nanotechnology, R. Narain Ed., Elsevier, 2020, pp.3-12.
- [3] H. Avcı, Polimerler: özellikleri ve uygulamaları, Eskişehir, Üniversite Yayınları, 2021.
- [4] E. Saka, Polimerlerin tarihsel gelişimi. 2012.
- [5] X. Sun, B. Bai, "Chemical enhanced oil recovery," in Recovery Improvement, Gulf Professional Publishing, 2023, pp. 185-279.
- [6] Y. Liu, M. Hao, Z. Chen, L. Liu, Y. Liu, W. Yang, and S. Ramakrishna, "A review on recent advances in application of electrospun nanofiber materials as biosensors," Current Opinion in Biomedical Engineering, vol. 13, pp. 174-189, 2020.
- [7] B. Bahattin, Polimer kimyası, Ankara, ODTÜ Basım İşliğı, 1994.
- [8] Millî Eğitim Bakanlığı [MEB], Kimya teknolojisi polimer eldesi, Ankara, 2013.
- [9] M. Lonescu, Chemistry and technology of polyols for polyurethanes. Rapra Technology, 2005.
- [10] A. Das, P. Mahanwar, "A brief discussion on advances in polyurethane applications," Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, vol. 3, no. 3, pp. 93-101, 2020.
- [11] Y. Çalıkoğlu, "Epoksitlendirilmiş soya yağından tioglikolik asit ve tioglikolik metil esteri ile halka açarak oluşan poliollerden yeni poliüretan sentezi ve karakterizasyonu," Yüksek lisans tezi (yayımlanmamış), Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 2017.
- [12] M. Szycher, "Structure-property relations in polyurethanes," in Szycher's Handbook of Polyurethanes, CRC Press, 2012.
- [13] C.E. Carraher, Jr., Polymer chemistry. 6th ed., Florida, CRC Press, 2003.
- [14] W.H. Carothers, "Studies on polymerization and ring formation. I. An introduction to the general theory of condensation polymers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 51, no. 8, pp. 2548-2559, 1929.
- [15] C.E. Carraher, J.A. Moore, Eds., Modification of polymers, vol. 21. Springer Science & Business Media, 2012.
- [16] F. Calleja, Z. Roslaniec, Block copolymers. New York, Marcel Dekker, 2000.

- [17] C.E. Carraher, J.A. Moore, *Modification of polymers*. New York, Plenum, 1984.
- [18] J.M Buist, H.A. Gudgeon, "Polyurethane Technology". London: McClaren and Sons, Ltd.1968.
- [19] R. Arshady, *Polymer synthesis*. New York, Springer-Verlag, 1994.
- [20] O. Bayer, "Polyurethanes," *Annalen*, vol. 549, pp. 286, 1941.
- [21] C. Craver, C. Carraher, *Applied polymer science*. New York, Elsevier, 2000.
- [22] W.H. Carothers, J.A. Arvin, "Studies on polymerization and ring formation. II. Poly-esters," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 51, no. 8, pp. 2560-2570, 1929.
- [23] D. Russell, R. Smiley, *Practical chemistry of polyurethanes and diisocyanates*. Lancaster, Technomic, 1993.
- [24] S. Sandler, W. Karo, *Polymer synthesis*. vol. 2, 2nd ed., New York, Academic Press, 1993.
- [25] F.W. Billmeyer, *Textbook of polymer science*. 3rd ed., New York, Wiley Interscience, 1984.
- [26] W.D. Callister, *Materials science and engineering*. 5th ed., New York, Wiley, 2000.
- [27] C.E. Carraher, R.B. Seymour, *Fundamentals of polymer science*. Washington, D.C., ACS, 1985.
- [28] W.D. Callister, *Materials science and engineering: An introduction*. 4th ed., New York, Wiley, 1997.
- [29] B.M. Culbertson, C.U. Pittman, *New monomers and polymers*. New York, Plenum, 1983.
- [30] H.G. Elias, *An introduction to polymers*. New York, Wiley, 1997.
- [31] S.H. Goodman, *Handbook of thermoset plastics*. Park Ridge, Noyes, 1986.
- [32] A. Grosberg, A.R. Khokhlov, *Giant molecules*. Orlando, Academic Press, 1997.
- [33] H.F. Mark, "Applied polymer science," in *Polymeric Materials Division of ACS*, R.W. Tess and G. Paehlein, Eds., Washington, D.C., ACS, 1985.
- [34] M. Morton, *Rubber technology*. 3rd ed., New York, Van Nostrand-Reinhold, 1987.
- [35] G. Odian, *Principles of polymerization*. 4th ed., New York, John Wiley & Sons, 2004.
- [36] C.E. Carraher, M. Tsuda, Eds., *Modification of polymers*, ACS Symposium Series, New York, 1980.
- [37] J.A. Moore, *Reactions of polymers*. Boston, Reidal, 1974.
- [38] E.M. Fettes, Ed., *Chemical reactions of polymers*. New York, Wiley-Interscience, 1964.
- [39] G.A. Engelhard, H.H. Day, "Chlorinated rubber," *British Patent 2734*, 1859.
- [40] G. Oertel, *Polyurethane handbook*. 2nd ed., Hanser Publishers, 1991.

- [41] Z.Q. Wu, Z.H. Lu, H.Y. Li, and L.H. Wang, "The effect of viscosity index improvers on viscosity of engine oils," *Acta Petrolei Sinica Petroleum Processing Section*, vol. 18, no. 2, pp. 87-91, 2002.
- [42] Novista Chem, "Flame Retardant Plasticizer," [Online]. Çevrimiçi: <https://tr.novistachem.com/flame-retardant-plasticizer/62019001.html>.
- [43] C.E. Carraher, Jr., Seymour/Carraher's polymer chemistry. CRC Press, 6th ed., 2003.



TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. E. Kaya, and S. Doğruyol, “Synthesis and Characterization of Multifunctional Star Polyol for Rigid Polyurethanes”, 6. Uluslararası Boğaziçi Bilimsel Araştırmalar Kongresi, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul, Ocak 2025, 322-325.

