

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİTKİSEL VE PETROKİMYASAL POLİOL KARIŞIMLARINDAN
POLİÜRETAN FİLMLEİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Seda TURPÇU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya Mühendisliği Programı**

**Danışman
Dr. Öğretim Üyesi Sennur DENİZ**

Temmuz, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİTKİSEL VE PETROKİMYASAL POLİOL KARIŞIMLARINDAN
POLİÜRETAN FİLMERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Seda TURPÇU tarafından hazırlanan tez çalışması 08.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğretim Üyesi Sennur DENİZ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Dr. Öğretim Üyesi Sennur DENİZ, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Osman İsmail, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof.Dr. Saadet Kevser PABUCCUOĞLU, Üye

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Danışmanım Dr. Öğretim Üyesi Sennur DENİZ sorumluluğunda tarafımda hazırlanan Bitkisel ve Petrokimyasal Poliöl Karışımlarından Poliüretan Filmlerin Sentezi ve Karakterizasyonu 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.

Seda TURPÇU

İmza



*Aileme
ve
biricik eşime*

TEŐEKKÜR

Çalışmalarım boyunca güveni, fikri ve bilimsel deneyimiyle bana yol gösterici ve yardımcı olan tez danışmanım Dr. Öğretim Üyesi Sennur DENİZ' e ve çalışmalarım sırasında yardımını esirgemeyen Fırat Yılmaz ve Tuğba İncirkuş' a,

Her zaman yanımda olan eşime ve hayatımın her aşamasında desteğini benden esirgemeyen aileme,

En içten teőekkürlerimi sunarım.

Seda TURPÇU

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ.....	IX
KISALTMA LİSTESİ.....	X
ŞEKİL LİSTESİ.....	XII
TABLO LİSTESİ.....	XIV
ÖZET.....	XVI
ABSTRACT.....	XVIII
1 Giriş.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Hipotez.....	3
2 Poliüretanlar ve Kullanım Alanları.....	4
2.1 Poliüretanlar.....	4
2.2 Poliüretanların Tarihçesi	5
2.3 Poliüretan Malzemelerinin Türleri.....	6
2.3.1 Poliüretan Köpük Malzemeler	6
2.3.2 Poliüretan Elastomer Malzemeler	6
2.3.3 Poliüretan Fiber Malzemeler.....	7
2.3.4 Poliüretan Kaplamalar.....	7
2.4 Poliüretanların Kullanım Alanları.....	7
2.4.1 Poliüretanların Köpük Olarak Kullanımı.....	8
2.4.2 Elastomer Olarak Kullanımı.....	11
2.4.3 Kaplama ve Yapıştırıcı Olarak Kullanımı.....	12
2.5 Poliüretanlarda Morfoloji ve Özellik İlişkisi.....	12

2.5.1	Poliolün Tipi ve Molekül Ağırlığının Poliüretan Morfolojisine Etkisi	14
2.5.2	Zincir Uzatıcının Poliüretan Morfolojisine Etkisi	15
2.5.3	Diizosiyanat Türünün Poliüretan Morfolojisine Etkisi	16
2.5.4	Hidrojen Bağının Poliüretan Morfolojisine Etkisi	17
2.5.5	Segmentlenmiş Poliüretanların Yüzey Özelliklerinin Poliüretan Morfolojisine Etkisi	17
3	Poliüretan Sentezi	19
3.1	Poliüretan Sentezi	19
3.2	Poliüretan Sentezinde Kullanılan Bileşenler	23
3.2.1	Polioller	23
3.2.2	İzosiyanatlar	27
3.2.3	Çözücüler	29
3.2.4	Zincir Uzaticılar	30
3.2.5	Katalizörler	32
3.2.6	Metal Organik Kafesler (MOF)	33
3.3	Biyo Esaslı Poliollerin Sentezi	34
3.3.1	Epoksidasyon ve Oksiran Halkası Açma Yolu	34
3.3.2	Hidroformülasyon ve Hidrojenasyon Yöntemi	36
3.3.3	Ozonlama Yöntemi	37
3.3.4	Tiyol-ene Bağlanma Yöntemi	40
3.3.5	Transesterifikasyon / Amidasyon Yöntemi	41
3.4	Bitkisel Poliöl Sentezinde Kullanılan Bitkisel Yağlar	42
3.4.1	Hint Yağı (Castor Oil)	42
3.4.2	Soya Yağı (Soybean Oil)	43
3.4.3	Kolza Tohumu Yağı (Rapeseed Oil)	44

3.4.4	Keten Tohumu Yağı (Linseed Oil).....	45
4	Deneysel Çalışmalar.....	46
4.1	Kullanılan Ekipmanlar.....	46
4.1.1	Biyo Esaslı Poliöl (ESOPOL) Sentezi.....	46
4.1.2	Poliüretan Sentezi.....	46
4.2	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	46
4.2.1	Biyo Esaslı Poliöl (ESOPOL) Sentezi.....	47
4.2.2	Poliüretan Sentezi.....	51
4.3	Deneysel Çalışmalar.....	57
4.3.1	Biyo Esaslı Poliöl Sentezi.....	57
4.3.2	Metal Organik Kafes (MOF) Sentezi.....	58
4.3.3	Poliüretan Sentezi.....	59
4.3.4	Poliüretan Filmlerin Hazırlanması.....	61
5	Sonuçlar ve Değerlendirme.....	63
5.1	PU Sentezlerinde Optimum Reaksiyon Koşullarının Belirlenmesi.....	63
5.2	Sentezlenen Biyo Esaslı Poliollerin Karakterizasyonu.....	64
5.3	Sentezlenen Poliüretan Filmlerin Bileşimleri ve Özellikleri.....	66
5.4	MOF'ların Karakterizasyonu.....	67
5.4.1	SEM Mikrografları.....	67
5.4.2	XRD Analizleri.....	69
5.4.3	BET Karakterizasyonları.....	70
5.5	FTIR Analizleri.....	70
5.5.1	H ₁₂ MDI ile Sentezlenen PU Filmlerin FTIR Analizleri.....	72
5.5.2	IPDI ile Sentezlenen PU Filmlerin FTIR Analizleri.....	73
5.5.3	PU/CuMOF ve PU/ZIF-8 Nanokompozit Filmlerin FTIR	

Analizleri.....	75
5.5.4 Yüksek Mukavemetli ve Esnek PU Filmlerin FT-IR Spektrumları.	77
5.6 Poliüretan Filmlerin Mekanik Analizleri.....	78
5.7 PU/CuMOF Filmlerin Antibakteriyel Test Sonuçları	81
6 Sonuçlar ve Öneriler.....	82
Kaynakça.....	84



SİMGE LİSTESİ

C	Santigrat
C ₄ H ₈ O	Metil Etil Keton
C ₃₂ H ₆₄ O ₄ Sn	Dibütiltin Dilaurat
Co	Kobalt
CO ₂	Karbondioksit
Cu(CH ₃ COO) ₂	Bakır Asetat
H ₃ PO ₄	Fosforik Asit
HCN	Hidrosiyanik Asit
K ₁ ve K ₂	Reaktivite
Max	Maksimum
M _w	Molekül Ağırlığı
Pa	Pascal
rpm	Dakika Başına Dönme Hızı
T _g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
wt	Ağırlıkça
Zn	Çinko
>	Büyüktür
<	Küçüktür
°	Derece
%	Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

Ac ₂ O	Asetik Anhidrit
BTC	Benzentrikarboksilik Asit
CH ₂ Cl	Klorometil
cp	Centipoise
DBTL	Dibütiltin Dilaurat
DMC	N,N-dimetilasetamid
DMF	N,N-dimetil formamit
DSV	Seyreltik Çözelti Vizkozitesi
ESO	Epokside Soya Yağı
ESOPOL	Epokside Soya Yağı Esaslı Poliol
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
g	Gram
HBr	Hidrojen Bromür
HCl	Hidrojen Klorür
H ₁₂ MDI	4,4'-Disikloheksilmetan Diizosiyanat
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
H ₂ O	Su
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
hPa	Hektopascal
H ₂ WO ₄	Tungstit Asit
IPDA	İzoforondiamin
IPDI	İzopron Diizosiyanat
MDA	Metilen Dianilinin

MDI	Difenilmetan Diizosiyanat
MEK	Metil Etil Keton
mg	Miligram
mm	Milimetre
mL	Mililitre
MOF	Metal Organik Kafes
N ₂	Azot Gazı
NaBO ₃	Sodyum Perborat
Na ₂ WO ₄	Sodyum Tungtat
-NCO	İzosiyanat Grubu
-OH	Hidroksil Grubu
PC	Polikarbonat Poliol
PPG	Polioksipropilen Glikol
PTMEG	Poli (tetrametilen eter) glikol
PU	Poliüretan
s	Saniye
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
TDI	Toluen Diizosiyanat
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X Işını Kırınımı Yöntemi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Poliüretanın Sert ve Yumuşak Segmentleri.....	4
Şekil 2.2	Poliüretan Kullanım Alanları.....	12
Şekil 2.3	Segmentlenmiş Poliüretanın İdeal Yapısı.....	13
Şekil 3.1	Poliüretan Reaksiyonu.....	19
Şekil 3.2	Poliüretan Reaksiyon Mekanizması.....	20
Şekil 3.3	Ön Polimerizasyon Tekniği ile Poliüretan Sentezi.....	22
Şekil 3.4	Poliester Poliöl Oluşum Reaksiyonu.....	24
Şekil 3.5	Polieter Poliöl Oluşum Reaksiyonu.....	25
Şekil 3.6	Alifatik İzosiyanatların Rezonans Hali.....	28
Şekil 3.7	Aromatik İzosiyanatların Rezonans Hali.....	28
Şekil 3.8	Sert Segmentte Bulunan Hidrojenlerin Zincir Uzatici Etilen Glikol ile Etkileşimi.....	30
Şekil 3.9	Epokside ve Oksiran Halkası Açılım Şeması.....	36
Şekil 3.10	Hidroformulasyon ve Hidrojenasyon Yöntemi.....	37
Şekil 3.11	Ozonoliz ve Hidrojenasyon Yolu ile Bitkisel Yağ Esaslı Poliöl Üretimi.....	38
Şekil 3.12	Ozonlamadan Sonra Soya Yağı Trigliseritteki Diol Bileşenleri.....	39
Şekil 3.13	Poliöl Tip I ve Tip II'nin Sentez Metotları.....	40
Şekil 3.14	Bitkisel Poliölün Tiyol-ene ile Üretimi.....	41
Şekil 3.15	Gliserol ile Transesterifikasyon Yoluyla Bitkisel Yağ Esaslı Poliollerin Üretimi.....	42
Şekil 4.1	Soya Fasulyesinin Bileşimi.....	48
Şekil 4.2	Trigliseritlerin Yapısı.....	49
Şekil 4.3	Çift Bağlardan Oksiran Halkalarının Oluşum Reaksiyonu	50
Şekil 4.4	Biyo Esaslı Poliöl Sentezi Deney Düzeneği.....	58
Şekil 4.5	Poliüretan Sentezi Deney Düzeneği.....	60
Şekil 4.6	Transfer Kağıdına Film Çekilmesi.....	61
Şekil 4.7	(a) Pu/CuMOF Film, (b) Pu Film Görüntüleri.....	62
Şekil 5.1	Epokside Soya Yağının FTIR Spektrumu.....	65
Şekil 5.2	ESOPOL-3 FTIR Spektrumu.....	65
Şekil 5.3	CuMOF Partiküllerinin SEM Mikrografları.....	68
Şekil 5.4	ZIF-8 Partiküllerinin SEM Mikrografları.....	68
Şekil 5.5	Sentezlenen CuMOF Kristalinin XRD Difraktogramı.....	69

Şekil 5.6	ZIF-8 Kristalinin XRD Difraktogramı.....	69
Şekil 5.7	PU 10-13 Filmlerinin FT-IR spektrumları.....	72
Şekil 5.8	PU 14-22 Filmlerinin FT-IR Spektrumları.....	73
Şekil 5.9	PU 23-28 Filmlerinin FT-IR Spektrumları.....	73
Şekil 5.10	PU/ZIF-8 (PU-34) Nanokompozit Filmimin FT-IR Spektrumu.....	75
Şekil 5.11	PU/CuMOF (PU-33) Nanokompozit Filminin FT-IR Spektrumu.....	75
Şekil 5.12	PU-14, PU-16, PU-31 ve PU-33 Filmlerinin FT-IR Spektrumları.....	76
Şekil 5.13	Yüksek Dayanımlı ve Esnek PU Filmlerin FT-IR Analizi.....	77
Şekil 5.14	PU Filmlerin Çekme Mukavemeti Test Grafiği.....	79



TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	Molekül Ağırlığının PU Morfolojisine Etkisi.....	14
Tablo 2.2	Poliol Yapısının PU Morfolojisine Etkisi.....	15
Tablo 2.3	Zincir Uzaticının PU Morfolojisine Etkisi.....	16
Tablo 2.4	Diizosiyanatın PU Morfolojisine Etkisi.....	16
Tablo 2.5	Yüzey Analizi Metotları.....	18
Tablo 3.1	Bazı Alifatik ve Aromatik Diizosiyanatların –NCO Gruplarının Hidroksil Gruplarıyla Reaktiviteleri.....	29
Tablo 3.2	Yaygın Olarak Kullanılan Zincir Uzaticılar.....	31
Tablo 4.1	Biyo Esaslı Poliöl Sentezinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	48
Tablo 4.2	Soya Yağının Yağ Asidi Bileşimi.....	48
Tablo 4.3	ESO' nun Özellikleri.....	51
Tablo 4.4	DeneySEL Çalışmada Kullanılan MEK Özellikleri.....	51
Tablo 4.5	Poliüretan Sentezinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	52
Tablo 4.6	DeneySEL Çalışmada Kullanılan PTMEG 1000'in Özellikleri.....	53
Tablo 4.7	DeneySEL Çalışmada Kullanılan PPG 425' in Özellikleri.....	53
Tablo 4.8	DeneySEL Çalışmada Kullanılan Oxymer HD56' nın Özellikleri.....	54
Tablo 4.9	DeneySEL Çalışmada Kullanılan H ₁₂ MDI' in Özellikleri.....	54
Tablo 4.10	1,4-Bütandiol' ün Kimyasal Özellikleri.....	55
Tablo 4.11	Dimetilformamid'in Kimyasal Özellikleri.....	56
Tablo 4.12	Di bütildilaurat 'ın Kimyasal Özellikleri.....	56
Tablo 4.13	Bakır Asetat' ın Özellikleri.....	57
Tablo 4.14	CuMOF Sentezinde Kullanılan Malzemeler ve Miktarları	59
Tablo 4.15	ZIF-8 Sentezinde Kullanılan Malzemeler ve Miktarları	59
Tablo 4.16	MOF Katkılı PU Filmlerin Bileşimleri	61
Tablo 5.1	PTMEG ile Sentezlenen Poliüretan Filmlerin Bileşimleri.....	64
Tablo 5.2	Sentezlenen Biyo Esaslı Poliollerin Özellikleri.....	64
Tablo 5.3	Sentezlenen PU Filmlerin Bileşimleri ve Özellikleri.....	66
Tablo 5.4	CuMOF ve ZIF-8'in BET Analizi Sonuçları.....	70
Tablo 5.5	IR Spektrumunda Belli Bölgeler ve Grupların Yerleri.....	71

Tablo 5.6	Elde Edilen Filmlerin İçerikleri ve Film Özellikleri	79
Tablo 5.7	PU/CuMOF Filmlerin Mukavemet Sonuçları.....	80
Tablo 5.8	PU/CuMOF Nanokompozit Filmlerin Antibakteriyel Test Sonuçları..	81



Bitkisel Esaslı ve Petrokimyasal Poliöl Karışımlarından Poliüretan Filmlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Seda TURPÇU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğretim Üyesi Sennur DENİZ

Son yıllarda petrokimyasal kökenli ürünlerin toksik etkisi ve petrol kaynaklarının sınırlı olması nedeniyle yenilenebilir kaynaklardan elde edilen doğal poliollerin kullanılması oldukça önem arz etmektedir. Yenilenebilir ürünlerin ucuz, biyobozunur, biyoyumlu, ekoyumlu ve sürdürülebilir olması bu kaynaklara olan ilgiyi gün geçtikçe artırmaktadır. Selüloz, protein, bitkisel yağ, lignin, nişasta, şeker ve benzeri malzemeler alternatif yenilenebilir kaynaklara örnek olarak verilebilir. Bunların arasında; içerdikleri trigliseritler ve onların hidrofobik doğası nedeniyle yüksek fiziksel, kimyasal ve termal özelliklere sahip, ekonomik, sürdürülebilir, çevre dostu ve kolay temin edilebilir olan bitkisel yağlar, poliöl ve dolayısı ile polimer eldesi için önemli ve en avantajlı kaynaklardır.

Poliüretanlar, iyi mekanik ve yüzey özellikleri, bakteriyel enzimlere karşı hidrolitik direnç, biyoyumlu olmaları nedeniyle, geleneksel olarak köpük, elastomer, film, kaplama, yapıştırıcı, vernik ve biyomalzeme olarak kullanılırlar.

Bu tez çalışmasında, bitkisel yağ esaslı polioller ve petrokimyasal poliollerle karışımları kullanılarak esnek ve mekanik dayanımı yüksek poliüretan (PU) filmlerin sentezi ve karakterizasyonu açıklanmaktadır. Çalışmanın ilk aşamasında,

epokside soya yağından (ESO) halka açılma reaksiyonu ile biyo-esaslı polioller (ESOPOL) sentezlenmiştir. Biyo-esaslı polioller sentezinde, optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. PU filmlerin hazırlanmasında, sentezlenen biyo-esaslı polioller ile petrokimyasal esaslı polioller olarak polipropilen glikol (PPG), polikarbonat polioller (PC), politetrametilen glikol (PTMG) karışımları farklı oranlarda kullanılmıştır. Poliüretan reaksiyonlarında izosiyanat olarak heksametilen diizosiyanat ($H_{12}MDI$), difenilmetan diizosiyanat (MDI) ve izoforon diizosiyanat (IPDI) farklı NCO/OH oranlarında kullanılmıştır. Çalışmanın son aşamasında, bakır esaslı metal organik kafes yapılı CuMOF ve çinko esaslı metal organik kafes yapılı ZIF-8 nanokristalleri sentezlenen poliüretanlara eklenmiştir. Bu şekilde, CuMOF ve ZIF-8 içeren PU/MOF ve PU/ZIF-8 nanokompozit filmleri de sentezlenmiştir. CuMOF ve ZIF-8' in sentezlenen poliüretan filmlere antibakteriyel özellik kazandırması beklenmektedir. Sentezlenen ESOPOL ve PU filmlerin karakterizasyonunda moleküler yapı tayini için FT-IR spektrofotometresi kullanılmıştır ve mekanik ve esneklik özellikleri mekanik testler ile belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bitkisel yağ esaslı polioller, epokside soya yağı, poliüretan, metal organik kafes

Synthesis and Characterization of Polyurethane Films Using Bio-Based and Petrochemical-Derived Polyol Blend

Seda TURPÇU

Department of Chemical Engineering

Master's Degree Thesis

Adviser: Asst. Prof. Dr. Sennur DENİZ

In recent years, the use of natural polyols obtained from renewable sources is very important due to the toxic effect of petrochemical products and limited petroleum resources. Renewable products are inexpensive, biodegradable, biocompatible, ecocompatible and sustainable, increasing the interest in these resources. Examples of alternative renewable sources are cellulose, protein, vegetable oil, lignin, starch, sugar, and the like. Among them; vegetable oils having high physical, chemical and thermal properties due to their triglycerides and their hydrophobic nature, which are economical, sustainable, environmentally friendly and easily available, are the most important and most advantageous sources for polyol and thus polymer production.

Because of good mechanical and surface properties, hydrolytic resistance to bacterial enzymes, low cytotoxicity and good hemocompatibility, Polyurethanes (PUs) are traditionally used as foams, elastomers, films, coatings, adhesives, varnishes and biomaterials.

This study introduces the synthesis and characterization of vegetable oil-based polyols and using the mixtures of these polyols and petrochemical-derived polyols to obtain flexible polyurethane films. In the beginning of this study, epoxidized soybean oil (ESO) and different substituents were reacted to synthesize the bio-based polyols via ring opening reactions. The optimum reaction conditions were determined during the bio-based polyol synthesis. Poly (propylene glycol) (PPG), polycarbonate polyol (PC), poly (tetramethylene glycol) (PTMG) and the mixtures of these petrochemical-derived polyols with ESO-based polyols were used as polyols for the synthesis of bio-based PU films. Hexamethylene diisocyanate (H₁₂MDI), diphenylmethane diisocyanate (MDI) and isophorone diisocyanate (IPDI) were utilized as the diisocyanate sources. In the final stage of the study, copper-based metal organic framework CuMOF and zinc-based metal organic framework type ZIF-8 polyurethanes were added. PU/CuMOF and PU/ZIF-8 nanocomposite films synthesized. CuMOF and ZIF-8 are expected to give antibacterial properties to synthesized polyurethane films. Mechanical properties of the PU films will be performed in order to evaluate the efficiency of synthesis. Synthesized ESO-based polyols and PU films were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and mechanical tests.

Keywords: Vegetable oil-based polyol, epoxidized soybean oil, polyurethane, metal organic framework

1.1 Literatür Özeti

Poliüretanlar; geniş aralıktaki mekanik ve fiziksel özellikleri sayesinde, modern hayatta otomotiv, film, inşaat, tekstil, kaplama, ambalaj, yapıştırıcı, vernik vb. pek çok alanda kullanılmaktadır. Mekanik ve fiziksel özelliklerine ek olarak iyi kan ve doku uyumlulukları sebebiyle, son yıllarda medikal alanda yapay kalp kapakçıkları, damar protezleri ve yara örtü bezi olarak da kullanımları yaygınlaşmaktadır [1].

Çevresel endişeler ve artan petrol fiyatları bitkisel esaslı selüloz, nişasta, doğal yağ ve şeker gibi yenilenebilir kaynaklardan geliştirilen materyallere olan ilgiyi artırmaktadır. Yenilenebilir kaynaklar ve yenilenebilir kaynaklardan üretilen ürünler, hem zararlarının daha az olması hem de çevrenin korunması açısından tercih sebebi olmaktadır. Bunların arasında; içerdikleri trigliseritler ve onların hidrofobik doğası nedeniyle yüksek fiziksel, kimyasal ve termal özelliklere sahip, ekonomik, sürdürülebilir, çevre dostu ve kolay temin edilebilir olan bitkisel yağlar polimer sentezi için en avantajlı olanıdır [1].

Ticari olarak doğal bileşiklerden elde edilebilen ilk poliüretan %55 yapay ve %45 doğal kökenli poliollerden (biyopolioller) sentezlenmiştir. 2014 yılı verilerine göre bitkisel yağların küresel üretimi yaklaşık 172 milyon ton olup, %30' u sanayide kullanılmakta olup bunun yaklaşık %15' i poliüretan üretiminde polioller kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu yağlar arasında hint yağı, soya yağı, kolza tohumu yağı, keten tohumu yağı, ayçiçek yağı, palm yağı ve pamuk tohumu yağını sayabiliriz [2].

Yapılan deneysel çalışmaların amacı; çevreye duyarlı, biyobozunur ve ucuz hammaddeler üretmektir. Bu nedenle son yıllarda bitkisel yağlar ve bu yağların yeni monomerler ve polimerler geliştirmek için hammadde olarak kullanılması üzerine yapılan çalışmalar önemli bir hale gelmiştir. Bitki tohumlarından elde edilen yağların (trigliserit) karbon-karbon çift bağları, allilik karbon grupları ve

ester grupları kimyasal olarak modifiye edilmekte ve polimerler hazırlanmaktadır [3].

Deneysel çalışmalarda en çok tercih edilen yağlara; soya, ayçiçek, kanola, palmiye yağları örnek olarak verilebilir. Ayçiçek yağı ve soya yağının en çok tercih edilmesinin nedeni ise, çift bağlar üzerinden kimyasal modifikasyona en uygun olan yağlar olmasıdır [3].

Bitkisel yağların çift bağlarının kimyasal modifikasyonu için kullanılan yöntemler; Diels-Alder katılması, Fridel Craft açılması, epoksileme, oksidasyon, tiyol-en katılması, ozonlamadır. Bitkisel yağların poliolenin dönüştürülmesi ise hidroformülasyon, ozonlama, transesterifikasyon, amidasyon, epoksidasyon/oksiran halka açılması yöntemleri ile yapılmaktadır [4].

Epoksizde soya yağı genel olarak oksidasyonla hidrojen peroksit ve asetik veya formik asitle üretilmektedir. Böylelikle epoksizde soya yağı epoksi gruplarının halka açılması reaksiyonu ile poliolenin dönüştürülebilmektedir [5].

Polimer üretiminde yenilenebilir hammadde olarak bitkisel yağ trigliseritlerinin kullanılması birçok avantaja sahiptir. Bu avantajlara biyolojik bozunabilirlik, hammaddelerin yenilenebilirliği, CO₂ emisyonunun azaltılması, enerji tasarrufu, petrol esaslı ürünlere göre kolay üretilebilirliği, nispeten düşük fiyat ve trigliseritler üzerinde çeşitli kimyasal dönüşümlerin varlığı örnek olarak verilebilir [6].

Bitkisel yağlar arasında soya yağı, yüksek kullanılabilirlik, düşük maliyet ve çevre dostu olması, doymamışlığının yüksek olması (iyot sayısı 140), farklı kimyasal dönüşümlerle daha reaktif, fonksiyonlandırılmış yapılar elde edilmesine olanak sağlaması gibi nedenlerden dolayı yenilenebilir malzeme üretimi için kimya endüstrisinde oldukça fazla kullanılan bir hammaddedir [6].

1.2 Tezin Amacı

Yapılan deneysel çalışmanın amacı; poliüretan sentezlerinde kullanılan petrokimyasal esaslı hammaddelere alternatif yenilenebilir kaynaklardan hammaddeler geliştirmek ve bu alternatif hammaddeler ile poliüretanlar sentezlemektir. Bunun için biyo esaslı polioller sentezlenmiş, bu biyo esaslı

polioller ve bu biyo esaslı poliollerin petrokimyasal polioller ile karışımlarından oluşan hibrit polioller ile poliüretan film sentezleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen poliüretan filmlerin mekanik direnç ve esneklik özellikleri incelenmiş ve kimyasal yapıları FT-IR grafikleri ile doğrulanmıştır. Çalışmanın ilerleyen bölümlerinde poliüretan sentezi yapılırken sisteme CuMOF ve ZIF-8 ilave edilerek, PU/CuMOF ve PU/ZIF-8 nanokompoziti içeren PU filmler sentezlenmiştir. CuMOF ve ZIF-8 kullanılmasının amacı elde edilen poliüretan filme antibakteriyellik özelliği katabilmektir.

1.3 Hipotez

Günümüzde petrol esaslı polimerik malzemeler kullanılmasına rağmen, petrol kaynaklarının azalması ve çevreye etkilerinden dolayı biyo esaslı malzemelerin önemi artmaktadır. Petrol kaynaklarının 2050' li yıllarda biteceği tahmin edilmektedir. Bu nedenle hammadde fiyatlarında belirsizlik ve sürekli artış gözlenmekte ve ülkeler projelerinde yenilenebilir kaynaklara yönelmektedir [6].

Bu tez çalışmasında bitkisel kaynaklardan polioller sentezi, sentezlenen polioller ve bu poliollerin petrol esaslı ticari polioller ile hibrit karışımlarından oluşan polioller sistemleri ile poliüretan film sentezleri yapılmıştır. Çalışmadaki amaç bitkisel kaynaklardan sentezlenen poliüretan filmlerin, petrol esaslı kaynaklardan sentezlenen poliüretan filmlerin özelliklerine benzerliklerini veya üstünlüklerini gösterebilmektir.

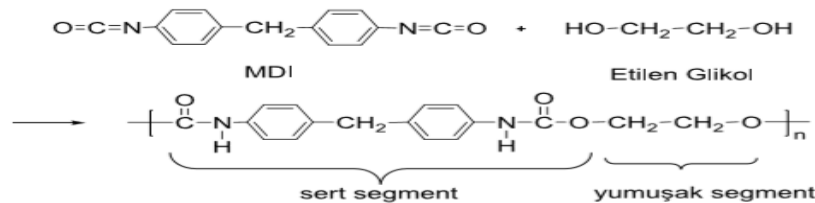
Mevcut teknolojide PU film sektöründe ve PU film kaplı tekstil üretiminde antibakteriyel ajan olarak pahalı ajanlar kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında sentezlediğimiz biyo esaslı polioller olan ESOPOL ile biyo esaslı PU filmler üretilerek ve antibakteriyel ajan olarak Cu esaslı MOF (CuMOF) ve ZIF-8 ekleyerek biyo esaslı PU/CuMOF ve PU/ZIF-8 antibakteriyel filmlerin hazırlanması gerçekleştirilmiştir.

2.1 Poliüretanlar

Günümüzde ticari olarak kullanılan en önemli polimer sınıflarından birini oluşturan poliüretanlar (PU), ilk kez 1937 yılında Dr. Otto Bayer tarafından üretilmiştir. Yapılarında diizosiyanat ve diol gruplarını çeşitli oranlarda ve kombinasyonlarda içeren polimer grubudur. Poliüretanların, polimer grupları arasında çok kullanılanlarından biri olmasının sebebi, sıvı monomerlerden, kolay, düşük enerji gereksinimi olan bir proses ile elde edilmesi ve yumuşak, doğrusal elastomerlerden sert termoset köpüklere kadar yaygın bir ürün grubunu oluşturmasıdır [7].

Poliüretanlar, yumuşak ve sert segmentlerden oluşan blok kopolimerlerdir. Poliollerden oluşan yumuşak segmentler, poliüretana elastomerik özellik kazandırır. Diizosiyanatların oluşturduğu sert segmentler ise mekanik özelliklerden sorumludur. Sert üretan segmenti ile yumuşak polioller arasında kimyasal ve termodinamik uyumsuzluk nedeniyle faz ayrımı bulunur. Faz ayrımının derecesi, polimer zincirleri arasında kullanılan hidrojen bağları, polarite, bileşim ve segmentlerin uzunluğu gibi faktörlere bağlıdır. Yumuşak ve sert segmentler arasındaki faz dağılımı değiştirilerek malzemenin mekanik ve fiziksel özellikleriyle biyoyuymumluluğu değiştirilebilir [8].

Şekil 2.1' de 4,4'-difenilmetan diizosiyanat (MDI) ile etilen glikol monomerlerinden oluşan poliüretanın sert ve yumuşak segmentleri şematik olarak gösterilmiştir [9].



Şekil 2.1 Poliüretanın Sert ve Yumuşak Segmentleri [9]

Poliüretanların yapısal ve mekanik özelliklerini etkileyen bir diğer önemli parametre ise çapraz bağlanma miktarıdır. Yapıdaki çapraz bağlanma oranı arttıkça uygulanan kuvvete karşı gösterilen dirençte artma, malzemenin uzama miktarında ise azalma meydana gelir. Bu nedenle son üründe istenilen özelliklere ulaşmak için sert ve yumuşak segmentlerin oranı ve çapraz bağlanma miktarı uygun olarak belirlenmelidir [9].

Poliüretan esaslı kompozit malzemeler tasarım esnekliği, kolay üretim, hafiflik, dayanıklılık, ısı ve elektriksel yalıtım, çarpışmalarda enerji sönmleme ve korozyona dayanıklılık gibi faydalı özelliklerinden dolayı ayakkabı, makine sanayi, kaplamalar, boyalar, sert izolasyonlar, termoplastikler, köpükler ve medikal cihazlar gibi birçok endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Kaplamalar malzemeleri radyasyon, nem, biyolojik bozunma, kimyasal ya da mekanik zararlara karşı korur. Organik kaplamalar; düşük imalat fiyatları, çok yönlülük, uygun kütle özellikleri, estetik özellikleri ve uygulama kolaylığından dolayı bu amaçla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu organik kaplamalar arasında poliüretan (PU) kaplamalar, mükemmel aşınma direnci, dayanıklılık, düşük sıcaklık esnekliği, korozyon direnci ve kimyasal direnç özelliklerine sahiptir ve bu özellikleri nedeniyle geniş kullanım alanına sahiptirler. Yenilenebilir kaynaklardan (yenilenebilir olmayan hammadde stoğunun azalması nedeniyle bitkisel ağaçlar, algler gibi canlı organizmalardan) polimer sentezine olan ilgi artmaktadır. Bitkisel esaslı polimerler yüksek miktarda bulunabilirliği, düşük fiyatı ve çevreye zarar vermemesi gibi avantajlara sahiptir [10].

2.2 Poliüretanların Tarihçesi

Poliüretan ilk defa 1937 yılında Otto Bayer ve arkadaşları tarafından Almanya Leverkusen' deki I.G. Farben laboratuvarında keşfedilmiştir. İlk çalışmalar alifatik diizosiyanat ve diaminin poliüre olarak şekillendirilmesi üzerinedir, bu çalışmalar alifatik diizosiyanat ile glükolden ilginç özelliklere sahip poliüretan elde edene kadar sürdü. 1952' de poliizosiyanatlar ticari olarak uygun hale geldi, daha sonra (2. Dünya Savaşı) poliester polioller ve toluen diizosiyanat (TDI) karışımından elde edilen poliüretanlar ticari olarak kullanıldı. 1952-1954 yıllarında ise farklı

poliesterdiizosiyanat karışımlarının Bayer tarafından geliştirilmesi bunu takip etti [11].

Daha sonraları düşük maliyetleri, hidrolitik stabilite, kullanım kolaylığı gibi nedenlerden dolayı poliester polioller yerini polieter poliollere bırakmaya başladı. 1956 yılında Poli (tetrametilen eter) glikol (PTMEG) ile tetrahidrofuranın polimerizasyonu DuPont tarafından gerçekleştirilerek ilk ticari polieter poliölün üretimi yapıldı. 1957 yılında ise Dow Chemical ve BASF polialkilene polioller üretti. PTMG, 4,4' - difenilmetandiizosiyanat (MDI) ve etilen diamin karışımından likra adı verilen elastan, DuPont tarafından üretildi. Sonraki yıllarda esnek poliüretan köpükler, katı poliüretan köpükler (poliizosiyanurat), şişirme maddeleri, polieter polioller, polimerik metilen difenil diizosiyanat (PMDI) gibi polimerik izosiyanatlar bunları takip etti. PMDI içeren poliüretanların (PU) termal direnç ve alev geciktirme özelliklerinin olduğu anlaşıldı [11].

2.3 Poliüretan Malzemelerinin Türleri

Poliüretanları kullanım alanlarına göre dört grupta inceleyebiliriz. Bunlar; köpükler, elastomerler, fiberler ve kaplamalardır [12].

2.3.1 Poliüretan Köpük Malzemeler

Poliüretan köpükler, esnek ve sert poliüretan köpükler olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Esnek poliüretan köpükler, sağlam, dayanıklı ve düşük yoğunluklu olmalarından dolayı otomobil koltukları, yataklar ve oturma grupları gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar. Türkiye poliüretan endüstrisinde rijit diye adlandırılan sert poliüretan köpükler ise sıkışmaya dirençli, ısı iletkenlikleri düşük ve su absorblamayan malzemeler olmalarından dolayı binalarda ve soğutucularda ısı izolasyon malzemesi olarak ve içi boş sistemleri minimum ağırlıkta kuvvetlendirmek için kullanılırlar [12].

2.3.2 Poliüretan Elastomer Malzemeler

Poliüretanların elastomer olarak kullanılmasının nedenlerinin başında yüksek mukavemet, aşınmaya karşı direnç gelmektedir. Ayrıca poliüretan elastomerler çözücülere karşı da dayanıklıdırlar. Ayakkabı tabanı yapımı, ağır vasıta tekerlekleri

yapımı, silindir, dişli üretimi, mühendislik araç-gereçlerinin yapımında kullanılırlar. Düşük sıcaklıkta bükülebilme ve boyanabilme özelliğinden dolayı otomotiv sektöründe çamurluk ve siper olarak kullanılmaktadır [12].

2.3.3 Poliüretan Fiber Malzemeler

Poliüretan fiberler, esnekliğe sahip nadir fiberlerdendir. Hafif ve sağlam olmalarından dolayı mayo ve deniz giysilerinin yapımında kullanılırlar [12].

2.3.4 Poliüretan Kaplamalar

Poliüretan kaplamalar aşınmaya ve çarpmaya karşı yüksek direnç gösterdiklerinden dolayı jimnastik ve dans salonlarının zemin kaplamasında, otomotiv, denizcilik ve havacılık malzemelerinde, boru hatlarının korozyona karşı korunmasında ve film yapıştırıcılarında kullanılmaktadır. Ayrıca ahşap yapılarda ve kompozitlerinde bağlayıcı olarak tercih edilmektedirler [12].

Esnek poliüretanlar blok kopolimerler olup elastik özelliklerini “sert blok” ve “yumuşak blok” olarak adlandırılan fazların ayrımına borçludurlar. Sert blok katıdır ve sertliğini içerdiği çapraz bağlardan alır. Yumuşak blok esneyebilen bağlara sahiptir ve elastik polimer verir [11].

1960' tan beri poliüretanların hazırlanmasında yüksek oranda doymamış bağ içeren bitkisel yağların kullanımı değerlendirilmiştir. Ayçiçeği, palmye, kolza tohumu yağı özellikle de kastor ve soya yağının içerdikleri çift bağlar hidroksil bağlı gruplar haline dönüştürülmüştür. Reaktanlara ve sürece göre poliüretan polimerler elastomer, köpük veya araç koltukları, mobilya, paketleme malzemeleri ve medikal malzeme gibi plastiklerin üretiminde kullanılırlar [11].

2.4 Poliüretanların Kullanım Alanları

Poliüretanlar (PU); geleneksel olarak köpükler, elastomerler, filmler, kaplamalar, yapıştırıcılar ve cilalar olarak kullanılır ve son yıllarda biyomalzemeler olarak da kullanılmaktadır. Bunun nedeni iyi mekanik ve yüzey özellikleri, bakteriyel enzimlerine hidrolitik direnci, düşük sitotoksisite ve iyi hemo-uyumluluğudur. Bu özellikler ortopedik yapı iskeleleri, yumuşak doku ve damar protezlerinin yenilenmesinde kullanılan kaplamalar ve sinir rejenerasyonu gibi PU uygulamaları

için önemlidir. Sterilizasyon gerektiren medikal ekipmanlara, medikal cihaz koruyucu kaplamaları, gıda ile temas eden poliüretan kaplamalar ve kontrollü dozaj ilaçları örnek olarak verilebilir [13].

Poliüretanlar, sahip oldukları özelliklerden dolayı birçok sektörde diğer polimerlerin yerini almaktadır. Otomotiv, yapı, tekstil ve boya sektöründen tıba kadar oldukça farklı alanlarda uygulama alanına sahiptir [14].

2.4.1 Poliüretanların Köpük Olarak Kullanımı

2.4.1.1 Bina Yalıtımında Kullanımı

Poliüretan uygulamasının en önemli örneği binaların yalıtımda kullanılan sistemlerdir. Binalar kullandıkları enerjinin büyük bölümünü kendilerini ısıtmak yerine yeryüzünü ısıtarak boşa harcamaktadır. Bu durum hem paranın boşa harcanmasına hem de enerji konusunda dışa bağımlılığımızın artmasına neden olmaktadır. Avrupa'da yaklaşık 160 milyon binada ısı yalıtımı kullanılmaktadır. Isı yalıtımı; enerji tüketimini % 40, CO₂ emisyonunu % 36 düşürmektedir. Karbon salınımının düşürülmesi açısından binaların yalıtımı çok önemlidir. Poliüretanlar küresel ısınmaya yol açan karbon emisyonlarını azaltır, kolay uygulanabilir, uzun ömürlü ve güvenli bir polimerik malzemedir. Soğuk havalarda önemli ölçüde ev ve ofislerde enerji kaybını azaltırken, sıcak havalarda ise binaları serin tutarak klimalara daha az ihtiyaç duyulmasını sağlar [14].

Avrupa' da binaların ısıtılması ve soğutulmasından kaynaklı CO₂ emisyonu, fosil enerji kaynaklarında ortaya çıkan CO₂ emisyonunun % 40' tan fazlasıdır. Sert köpüğe dayalı poliüretan teknolojisinin yalıtımda uygulanması, Avrupa genelinde ortalama CO₂ emisyonunu % 10 oranında düşürmüş ve bu etki Kyoto sözleşmesinin iki maddesini karşılamıştır.

Bina yalıtımında poliüretan kullanımının çeşitli avantajları vardır;

- Poliüretanlar yüksek dayanım özellikleri sayesinde binaların yıpranmaya karşı direncini artırır ve bakım ihtiyacını azaltır.
- Poliüretandan yapılmış sert yalıtım panelleri; hafif, güçlü, neme karşı dayanıklı ve kolay uygulanabilir özelliklere sahiptir.

- Yalıtım panelleri ve köpük kökenli diğer yalıtım ürünleri, uzun süre özelliklerini korumaları sayesinde yüksek enerji tasarrufu sağlarlar.
- Poliüretanlar diğer yalıtım ürünlerine göre daha az yer kaplarlar, kolay uygulanabilir özelliğe sahiptirler. Böylece mimarlar ve tasarımcılara kolaylık sağlarlar.
- Rijit spreyci köpük poliüretanlar, eski binalarda oluşan çatlak ve aşınmalara karşı çok hızlı bir şekilde kolaylıkla uygulanırlar [14].

2.4.1.2 Buzdolabı ve Derindondurucularda İzolasyon Malzemesi Olarak Kullanımı

Rijit poliüretan köpükler buzdolabı ve derin dondurucular için dünya çapında en çok kullanılan yalıtım malzemesidir. Rijit poliüretan izolasyon köpükleri, buzdolabı ve derin dondurucuları sürekli soğuk tutmak için gereken enerjiyi azaltır. Poliüretan malzemelerin izolasyon verimleri çok yüksektir. İzolasyon verimi, gıdaların işlenmesi sırasındaki düşük sıcaklıkta proseslenmesi, depolanması ve dağıtımını için oldukça önemlidir. Dünyada insan yaşamını etkileyen gıda ürünlerinin yaklaşık yüzde % 50' si poliüretan izolasyonlu soğutma olmadan, çürüme sonucu yok olur.

Poliüretanlar, soğutma cihazlarının yalıtımı için idealdir. Avantajları şunlardır;

- ❖ Mükemmel izolasyon özelliği,
- ❖ Plastik ve metal aksamlara mükemmel yapışma özelliği,
- ❖ Uygun maliyetli ürün çözümü, birden fazla işlemi tek başına yerine getirme özelliği (yapışma, sertleştirme v.b.),
- ❖ Kapalı hacimlerde etkili olduğundan, maksimum süre raf ömrüne sahip olması,
- ❖ Düşük hacimde aynı görevi yaptığından iç hacimden çok yer almaması,
- ❖ Güvenlikli bir ürün olması,
- ❖ Sağlam ve güçlü yapıda olması,
- ❖ Çok hafif olduğundan taşıma maliyetlerini azaltması,

❖ Ekonomik olduğundan, buzdolabı ve derin dondurucuların maliyetini kısıtlama özelliğidir.

Yukarıda yer alan avantajlar, daha düşük enerji sarfiyatlı soğutucuların üretilebileceği anlamına gelmektedir. Avrupa birliğinde enerji verimliliği girişimleri 1990' dan bu zamana kadar önemli ölçüde enerji verimliliği sağlamıştır. Poliüretan sert köpükler uzun ömürlüdür ve buzdolabının enerji tüketimini %30 azaltır, bu da büyük bir enerji tasarrufu demektir. Kullanılan poliüretan köpüklü A++ buzdolapları, 15 yıl öncesine göre % 60 enerji tasarrufu sağlamaktadır [14].

2.4.1.3 Mobilya ve Yataklarda Kullanımı

Esnek poliüretan köpükler deformasyonlarının düşük olmasının yanısıra, daha yumuşak ve sağlam yapıya sahiptirler. Bu özellikleri sayesinde kullanılacakları alana uygun olarak şekillendirilebilirler.

Poliüretan köpükler vücut hatlarına uygun olarak şekillenirler. Bu özellikleri sayesinde kişinin vücut şekline uyum sağlayan, dinlendirici bir poliüretan yatak üretilebilmektedir. Bu özellik uzun süre yatmak zorunda kalan kişilerde oluşan rahatsızlıkları engeller ve hastanelerde yaygın kullanım alanına sahiptirler [14].

2.4.1.4 Otomotiv Alanında Kullanımı

Poliüretanlar yaygın olarak konfor bakımından ve enerji tasarrufu açısından gerçek avantajlar sunduğu için araç üretiminde kullanılmaktadır. Poliüretan köpükler sürüş ile ilgili yorgunluk ve stresi azaltmak için koltuk, kol dayanımları ve koltuk başlıklarında kullanılmaktadır. Hafif ve dayanıklı olmaları sadece konfor sağlasa da, aynı zamanda yalıtım özellikleriyle de motorun ısı ve gürültüsüne karşı koruma sağlar ve araba parçalarında kullanılmak için ideal malzemedir. Poliüretanlar hafif oldukları için araçların toplam ağırlıklarının azaltılmasıyla daha fazla yakıt verimliliği sağlar. Bu nedenle araba ekipmanlarında daha fazla tercih edilirler [14].

2.4.2 Elastomer Olarak Kullanımı

2.4.2.1 Ayakkabı Sektöründe Kullanımı

Ayakkabı sektöründe, poliüretan ayakkabı türlerinin geniş uygulama alanı bulunmaktadır. Daha çok ayakkabı, terlik ve bot için anılmasına karşın, ayrıca iş güvenliği ayakkabısı ve ayakkabı tabanı olarak da kullanılmaktadır.

Ayakkabı tabanları için poliüretan elastomer malzemelerle üstün mekanik özelliklere sahip, hafif aşınmaya dayanıklı ve rengarenk modeller üretilmektedir. Poliüretan tabanlar sızdırmaz ve pratiktirler [14].

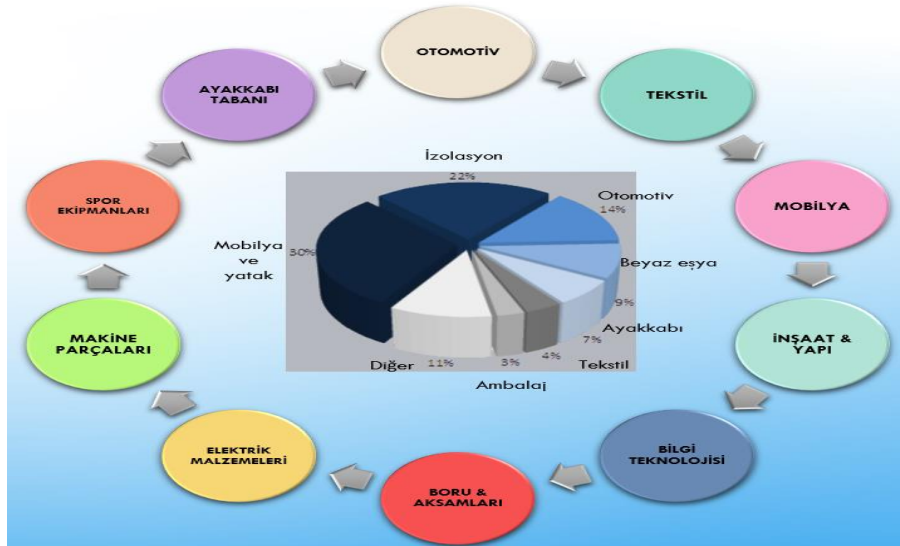
2.4.2.2 Diğer Uygulamalar

Poliüretan elastomerler çok geniş uygulama alanına sahiptir. Birçok mühendislik alanında, dayanıklılık, aşınma, kimyasal ve organik çözücülere (yağ v.b.) karşı direnç gerektiren sektörler için ürünleri geliştirilmektedir. Uygulama alanlarına örnek olarak, maden ocaklarında mineral taşınmasında kullanılan silindirler ve kayışlarda, patenler, hastane arabaları için üretilen tekerleklerde, baskı silindirlerinde, hortumlarda ve otomotiv sektörü için kaput altı parçaları örnek verilebilir [14].

Mastikler, çatlak ve boşluklar sebebiyle kaçan sıvı ve ısı kaybını önlemede veya sıvı sızmalarını ve bu sızıntılardan oluşan ısı kayıplarını önlemede kullanılır. Poliüretanlar zor iklim koşullarında pencerelerden oluşan sızıntıları engellemek amacıyla pencerelerde kullanılırlar. Mastikler ısı kayıplarını engellemeleriyle enerji faturalarını azaltmaya yardımcı olur. Diğer mastik uygulamaları, inşaat sektöründe genleşme engelleyici olarak, otomobil sektöründe de contalarda kullanılmalarıdır. Mastikler bununla birlikte birçok elektronik cihazda nem koruyucu ve darbe giderici olarak kullanılır. Şekil 2.2' de poliüretanın kullanım alanları gösterilmektedir [14].

2.4.3 Kaplama ve Yapıştırıcı Olarak Kullanımı

Poliüretan kaplama malzemeler; birçok modern kaplama yöntemi ile, araçlar, kablolar, zemin ve duvarlar ve köprü ve yollar için güvenli ve etkili, daha uzun süre dayanımlı malzemeler üretilmesini sağlar ve bu ürünlerin çevreye zararını azaltır. Poliüretanlar dayanıklılıklarının yanısıra yüksek korozyon ve hava direnci sağladıklarından dolayı kaplamalarda tercih edilir. Poliüretanların çok yönlü özellikleriyle güvenli bir şekilde ahşap, kauçuk, karton veya cam gibi farklı malzemeleri birbirlerine bağlayarak yapıştırılabilirler. İnşaat projelerinde özellikle poliüretan yapıştırıcılardan yararlanılır. Ambalaj ve dış mobilya üreticileri, esneklik ve sağlamlık özellikleriyle poliüretan yapıştırıcıları birçok alanda uygulayabilir [14]. Poliüretan kullanım alanları Şekil 2.2' de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Poliüretan Kullanım Alanları [14]

2.5 Poliüretanlarda Morfoloji ve Özellik İlişkisi

Çok fazlı sistemlerde, polimerin sonuç özelliklerinin belirlenmesinde morfoloji önemli bir role sahiptir. Morfoloji kontrollü değiştirilerek istenilen özelliklerde bir malzeme elde edilebilir. Segmentlenmiş poliüretanın morfolojisi, iki fazlı yapısından dolayı çok karmaşıktır [15].

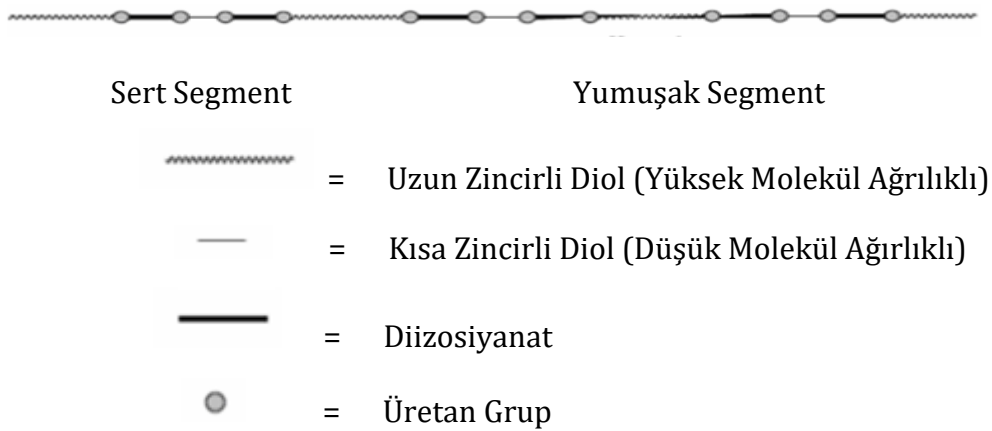
Segmentlenmiş poliüretanların morfolojisi, boyutlarına göre üç farklı yapısal düzeydedir. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir [15].

a) En küçük yapısal düzey; kristal yapı, blok sırası ve sıra dağılımı gibi moleküler yapıdır. Bu da NMR ve IR spektroskopisi ile incelenir.

b) Yapının ikinci düzeyi 50-1000 Å boyuta sahip domain yapısıdır. Bu yapı düzeyi elektron mikroskobu veya küçük ölçekli bir X-ışınları kırınım cihazı ile yapılır.

c) Morfolojinin üçüncü seviyesi, "spherulitic" dokudur. Bu tip morfoloji, küçük açılı ışık scattering elektron mikroskobu ve polarize ışık mikroskobu ile incelenir.

Segmentlenmiş poliüretan için ideal yapı Şekil 2.3' de gösterilmektedir. Bu yapı mükemmel bir ardarda blok kopolimeridir [16].



Şekil 2.3 Segmentlenmiş Poliüretanın İdeal Yapısı [16]

Segmentlenmiş poliüretanların performansının belirlenmesinde mikrofaz ayrımı önemli rol oynar. Segmentlenmiş blok kopolimerlerin termo-mekanik özellikleri polimerin denge morfolojisine bağlıdır. Segmentlenmiş poliüretanların morfolojilerini etkileyen önemli faktörler aşağıda sıralanmıştır.

- ❖ Molekülün kimyasal yapısı, sayıca ortalama molekül ağırlığı ve yumuşak kısmın molekül ağırlık dağılımı,
- ❖ Diizosiyanatın simetrisi ve kimyasal yapısı,
- ❖ Zincir uzatıcının kimyasal yapısı, ortalama zincir boyu ve sert kısım uzunluğu,
- ❖ Kopolimer içindeki yumuşak ve sert kısımların miktarları,
- ❖ Sert ve yumuşak kısımların kristallenebilirliği,
- ❖ Sert-sert ve sert-yumuşak kısımlar arasındaki hidrojen bağlarının boyutu,

- ❖ Yumuşak ve sert kısım arasındaki çözünürlük,
- ❖ Sentez sırasındaki polimerizasyon prosedürleri (tek basamaklı veya iki basamaklı metot),
- ❖ Sert kısım ve yumuşak kısım matriks arasındaki arayüzey bölgesinin doğasıdır [16].

2.5.1 Poliölün Tipi ve Molekül Ağırlığının Poliüretan Morfolojisine Etkisi

Segmentlenmiş poliüretanlarda poliölün hareketliliğine bağlı olarak kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri değişmektedir. Bu nedenle, mekanik özellikler poliöl hareketliliğine bağlı olarak belirlenen T_g , T_m ve deformasyon altında kristalenebilme kabiliyeti gibi özelliklerden etkilenir. Poliöl hareketliliği poliölün molekül ağırlığına ve tipine bağlıdır. Elastik bir ürün elde etmek için poliölün ortalama molekül ağırlığının 1000 ve 4000 g/mol arasında olması uygundur. Daha yüksek molekül ağırlıklı polioller daha yüksek kopma mukavemeti sağlarlar. Fakat depolanma sırasında esnek blokların yavaş kristalizasyondan kaynaklanan soğuk sertleşme eğilimini de arttırmaları. Genellikle, yumuşak segmentlerin molekül ağırlığının artması elastisite modülünü azaltırken kopma uzamasını artırır ve yumuşak segmentlerin T_g 'sini azaltır. Molekül ağırlığının PU morfolojisine etkisi Tablo 2.1' de gösterilmektedir [16].

Tablo 2.1 Molekül Ağırlığının PU Morfolojisine Etkisi* [16]

Piöl Mol Ağırlığı M_w (g/mol)	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Sertlik Shore	Elastisite Modülü (MPa)
4500	38	770	60	5
3500	35	750	65	7
2500	34	700	70	10
2000	32	700	80	11
1000	31	450	83	15

*PU elastomerler poli (etilen adipat) ve naftalin diizosiyanat ile sentezlenmiştir.

Polieterler polioller, genellikle düşük T_g ve poliesterlerden daha zayıf zincir içi güçlere sahiptir ve bu nedenle genellikle polieter polioller ile mekanik özellikleri daha düşük poliüretanlar sentezlenir. Bu durum -NH grubu ile ester karbonil

grupları arasındaki hidrojen bağının, ürean -NH' ı ile eter oksijeni arasındaki hidrojen bağından daha güçlü olmasından kaynaklanmaktadır [16].

Polieterler içinde politetrametilen glikol esaslı poliüretanlar, zincir yapısının düzenliliği ve kristallenme kabiliyetinden dolayı en iyi fiziksel özelliklere sahiptir. Diğer taraftan, polipropilen glikol içindeki ataktik yan zincir metil grubu kristalizasyonu engeller ve Tablo 2.2' de gösterildiği gibi daha zayıf mekanik özellikler ile sonuçlanır [16].

Tablo 2.2 Poliöl Yapısının PU Morfolojisine Etkisi* [16]

Poliöl Molekül Ağırlığı M_w	DSV**	Shore Sertlik	Kopma Muk (psi)	Uzama (%)	Elastisite Modülü (psi)	T₂*** (°C)
Poliötilen adipat glikol/980	0.824	86 (A)	7400	655	900	136
Politetrametilen adipat glikol/989	0.904	88 (A)	7800	530	1300	160
Poliheksametilen adipat glikol/986	1.058	82 (A)	8600	560	1200	147
Poli (1,4 sikloheksidimetilen adipat)/1190	0.697	60 (D)	5600	355	4800	142
Politetrametilen glikol/974	0.935	90 (A)	5300	725	1000	130
Polipropilen glikol/1005	0.874	76 (A)	4200	800	640	146

*Bileşenler: MDI/Zincir Uzatici/1,4- bütandiol=2/1/1

**DSV= seyreltik çözelti vizkozitesi;

***T₂= Proses Sıcaklığı

2.5.2 Zincir Uzatici Türünün Poliüretan Morfolojisine Etkisi

Zincir uzaticının PU malzemenin özellikleri üzerindeki etkisi kullanılan zincir uzaticının yapısına bağlıdır. Genellikle, diamin zincir uzatici kullanıldığı zaman daha iyi fiziksel özellikler elde edilir. Diol zincir uzaticıların zincir içi bağlantıları diamine göre daha zayıf olduğundan daha düşük fiziksel özellikler sergiler. Tablo 2.3' te poliüretan morfolojisi üzerine farklı diollerin etkisi gösterilmektedir [16].

Tablo 2.3 Zincir Uzaticının PU Morfolojisine Etkisi [16]

Zincir Uzatici	Sertlik Shore A	Kopma Muk. (psi)	Uzama (%)	Elastisite Modülü
Etilen Glikol	80 (A)	6500	500	1000
Trimetilen Glikol	80 (A)	5900	575	1200
Tetrametilen Glikol	88 (A)	7800	530	1300
Hekzametilen Glikol	87 (A)	5700	580	1100
1,4-Bis (hidroksi-etoksi)	93 (A)	3700	550	1900

Bileşenler: MDI/Poli(tetrametilen adipat) glikol /Glikol = 2 / 1 / 1

2.5.3 Diizosiyanat Türünün Poliüretan Morfolojisine Etkisi

Diizosiyanat yapısının PU morfolojisine etkisi Tablo 2.4' de tanımlanmaktadır.

Tablo 2.4 Diizosiyanatın PU Morfolojisine Etkisi* [16]

Diizosiyanat	Kopma Muk. (MPa)	Kopma Uzama (%)	Elastisite Modülü
1,5-Naftalin diizosiyanat	29	500	21
1,4-Fenilen diizosiyanat	44	600	16
2,4- ve 2,6-Toluen diizosiyanat	31	600	3
4,4'- difenilmetandiizosiyanat	54	600	11
3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetan	36	500	4
4,4'-difenil propan-[2,2']-	24	700	2
3,3'-Dimetil-4,4'-bifenil	27	400	16

*Bileşenler: Polietilen adipat/diizosiyanat/1,4-bütandiol=1 / 3 / 2

İzosiyanattaki yüksek simetri ve rijitlik gibi özellikler elastisite modülü ve çekme dayanımı değerlerini artırır. Naftalinden 1,4-fenilene doğru diizosiyanatın hacimliliği azalır, bu da modül değerinin düşmesine neden olur. Ayrıca, metil grubu etkisi dikkate değer modül düşüşüne neden olur. Bu 4,4' difenilmetan diizosiyanat ve 3,3'-dimetil-4,4' difenilmetan diizosiyanat'ın karşılaştırılması ile görülür. Bununla birlikte 2,4-toluen diizosiyanat ve 1,4-fenilen diizosiyanat karşılaştırılması ile de görülebilir. MDI' daki simetri onun mükemmel (kuvvetli) çekme dayanımı ile yansıtılan yarı kristal yapıdaki sert blok hazırlanmasına olanak sağlamak için yeterlidir [16].

H₁₂MDI serisinden oluşan elastomerlerin özellikleri MDI serisi ile karşılaştırıldığı zaman, alifatik diizosiyanat esaslı elastomerler daha kuvvetli mekanik özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Bununla birlikte H₁₂MDI genellikle izomerlerin karışımı olarak kullanılır ve H₁₂MDI' dan türetilmiş poliüretanlar MDI' dan elde edilenlere oranla yüksek kullanım sıcaklığına sahip değildir. Alifatik diizosiyanatların diğer önemli özelliği ise şeffaflığıdır [16].

2.5.4 Hidrojen Bağı'nın Poliüretan Morfolojisine Etkisi

Hidrojen bağı; ortalama 20-50 kJ/mol kuvvete sahip, en kuvvetli ikincil kimyasal bağıdır. Poliüretanlar; proton verici olarak -NH grubunu ve proton alıcısı olarak üretan karbonili, ester karbonili (poliesterüretandaki) veya eter oksijenini (polieterüretanlardaki) içeren yoğun hidrojen bağı yapılarıdır.

Poliüretanların içindeki hidrojen bağları IR spektroskopisiyle belirlenebilir. Poliüretanlar için hidrojen bağı ve serbest -NH, üretan karbonili (C=O), ürea karbonili (C=O) önemli piklerdir. Bununla birlikte, poliüretanlar içindeki hidrojen bağı'nın derecesi poliüretanın faz ayrılması rolüyle bağlantılıdır. Eğer hidrojen bağı iki faz arasında oluşsaydı, nicel olarak faz karışımının daha yüksek bir derecede olması beklenirdi. Diğer taraftan eğer hidrojen bağları sadece sert segment içinde oluşturulursa kristalizasyon artırılabilir ve bu da faz ayırımına sebep olabilirdi. Hidrojen bağı derecesi veya hidrojen bağı indeksi poliüretan kompozisyonundan ve yapısından etkilenebilir. Bir polieter üretan aynı sert segment içeren poliester üretana göre daha az hidrojen bağına sahiptir. Sert segment içeriğinin artması hidrojen bağı içeriğini artırabilir.

Oda sıcaklığında, tipik bir poliüretanın sert segmentinde bulunan -NH gruplarının yaklaşık olarak %90' ı hidrojen bağıdır. Hidrojen bağı sıcaklığın artması ile birbirinden ayrılmaya başlar ve bu da proses sert segmentin camsı geçiş sıcaklığıyla hızlandırılabilir [16].

2.5.5 Segmentlenmiş Poliüretanların Yüzey Özelliklerinin Poliüretan Morfolojisine Etkisi

Artan sayıdaki biyomalzemelerden biri olan poliüretanların yüzey özellikleri, gelişen tıbbi cihazlar ve tanı ürünleri üzerinde büyük bir öneme sahiptir. Bu yüzey

özellikleri; yüzey gerilimi, yüzey yapısı, yüzey morfolojisi, hidrofilite ve yüzey elektrikselliği özellikleridir. Segmentlenmiş poliüretanların yüzey özelliklerini analiz etmek için Tablo 2.5' de gösterilen çeşitli fiziksel yüzey analiz metotları uygulanmaktadır [16].

Tablo 2.5 Yüzey Analizi Metotları [16]

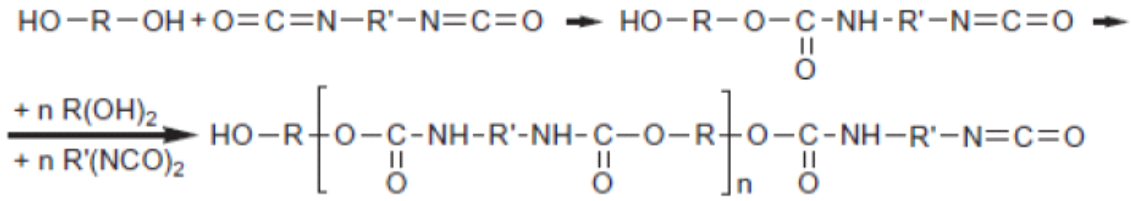
Kısaltma	Metot
ESCA (veya XPS)	Kimyasal Analiz için Elektron Spektroskopisi (X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi)
AES (veya SAM)	Auger Elektron Spektroskopisi (Tarayıcı Auger Mikroskop)
SIMS	İkincil İyon Kütle Spektroskopisi
ISS	İyon Saçılım Spektroskopisi
LEED	Düşük Enerjili Elektron Kırınımı
STM	Taramalı Tünelleme Mikroskobu
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
ATR-IR	ATR-İnfrared
	Temas Açısı Metotları

Temas açısı ölçümü katı yüzey üzerine birkaç angstrom hakkında bilgi elde etmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Bir poliüretanın yüzey gerilimi poliüretan yüzeyi üzerine yüzey gerilimi bilinen iki farklı sıvının temas açısı ölçümü ile Owensend denkleminde çıkarılabilir. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (xps) olarak da bilinen ve kimyasal analiz için kullanılan elektron spektroskopisidir (ESCA) ayrıca belki de en yaygın olarak kullanılan yüzey spektroskopisidir. Bu bir katı yüzeyin kimyasal yapısını ve elementel analizini karakterize etmek için kullanılır. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) son zamanlarda numune yüzey ucu bantlaması ile katı yüzeylerin karakterizasyonu için bir yöntem olarak geliştirilmiştir, yüzey görseli toplanabilir. Birçok araştırmacı segmentlenmiş poliüretanların yoğun yüzey 24 özelliklerini incelemiştir. Sert ve yumuşak segmentlerin mikrofaz ayırımı nedeniyle segmentlenmiş poliüretanlar eşsiz hacim ve yüzey özellikleri gösterirler. Sentetik yöntemlerde kimyasal bileşimde ve proses koşullardaki küçük değişiklikler poliüretanların kimyasal ve fiziksel özelliklerinde farklılıklara neden olabilir. Bu farklılıkları kütleden farklı olabilen yüzey üzerindeki özelliklere yansıtır [16].

3.1 Poliüretan Sentezi

Geleneksel poliüretanlar, izosiyanat ve hidroksil grubu içeren bileşiklerin kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilirler. Reaksiyonlar ekzotermik reaksiyonlardır ve polimerizasyon süresince sıcaklık ve viskozite artar [17].

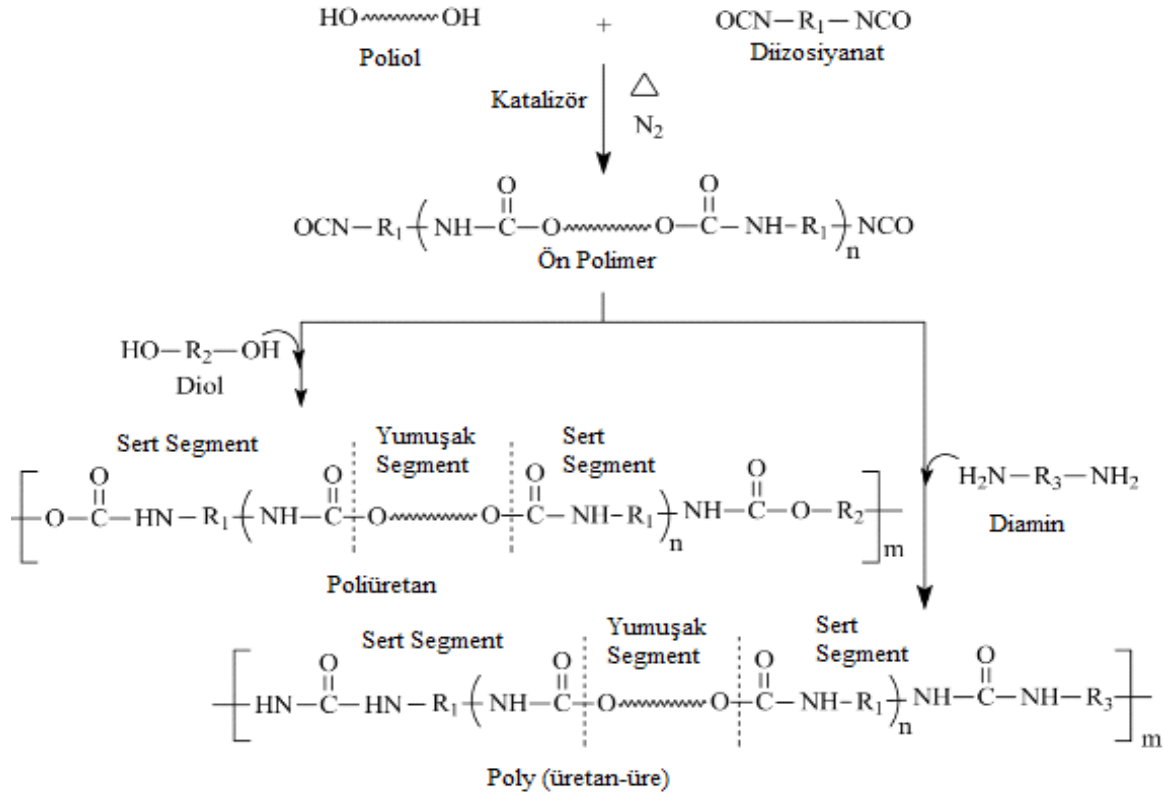
Poliüretan reaksiyonunun genel işleyişi Şekil 3.1' de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Poliüretan Reaksiyonu [18]

Temel olarak poliüretan bir H-aktif bileşiğin bir izosiyanat bileşiği ile reaksiyonundan oluşur. Bu reaksiyonun mekanizmasında H-aktif bileşiğinden bir protonun izosiyanattaki azot atomuna aktarılması şeklinde gerçekleşir. Bu reaksiyonlar otokatalitiktir. Üretan grubundaki azotun üzerinde bulunan serbest elektron çiftleri katalitik tür olarak görev yapar ya da katalize edilir [19].

Şekil 3.2' de üretan tepkimesinin mekanizması açıklanmıştır [20].



Şekil 3.2 Poliüretan Reaksiyon Mekanizması [20]

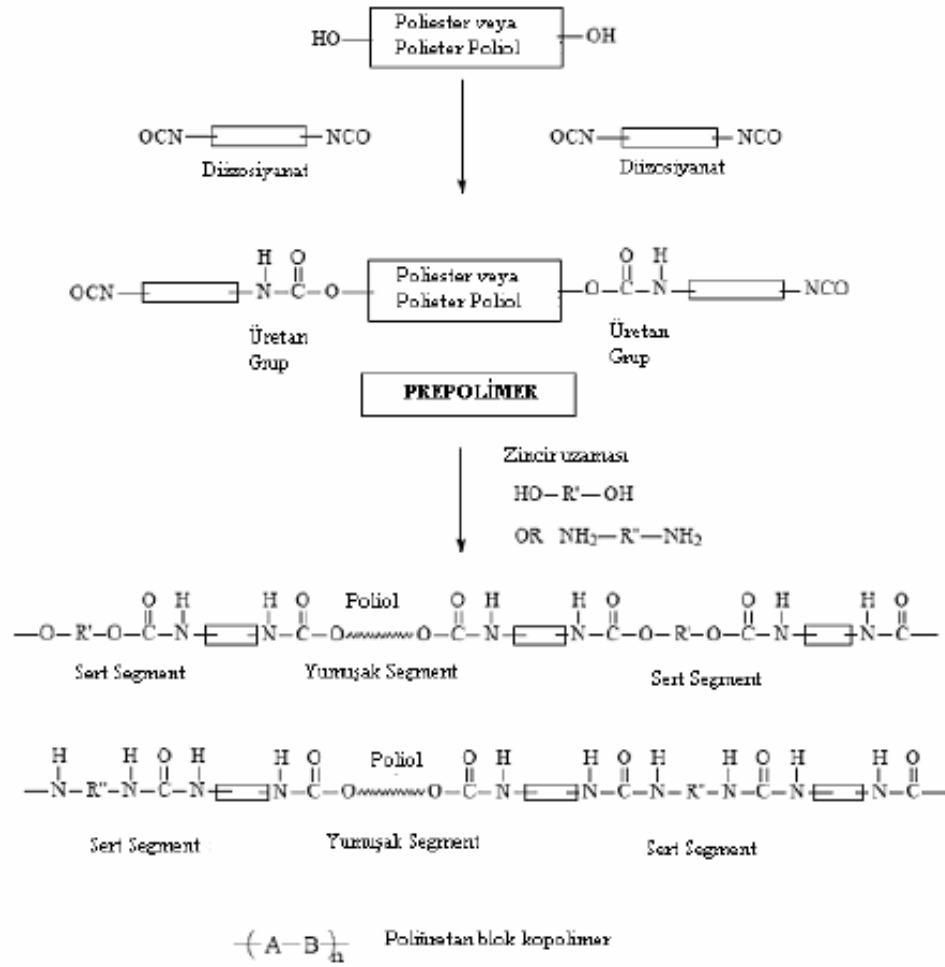
Şekil 3.2' den de görüldüğü üzere tepkime izosiyanat grubundaki karbon atomu üzerine alkoksit iyonunun atak yapması ile başlamıştır. Karbon atomu üzerindeki pozitif yüklemenin biraz artması tepkimenin hızının artması ile sonuçlanacaktır. Aromatik izosiyanatlarla olan üretan tepkimelerinin daha hızlı olması bu varsayımla açıklanmaktadır [20].

Poliüretan üretimi, kullanılan reaktanlara ve bunların reaksiyon kabına eklenme sıralarına göre farklılıklar gösterebilir. Çözücü içermemesi ve böylece daha çevre dostu olması nedeniyle endüstride kullanılan temel proseslerden biri yığın (kütle) polimerizasyonudur. Yığın polimerizasyonu, monomerlerin doğrudan polimerizasyon başlatıcı etkenlerle (ısı, ışık vb.) polimerleştirildiği prostestir. Monomer dışında başka kimyasal kullanılmadığı için oldukça saf bir polimer elde edilir. Ancak başlatıcı etkenler kontrol altında tutulmazsa istenilen ürün elde edilemez. Yığın polimerizasyonunu diğerlerinden daha elverişli yapan noktalar; uygulama kolaylığı, yüksek dönüşüm sağlaması, saf/temiz polimer elde edilmesi,

polimerizasyonun daha hızlı gerçekleşmesi ve daha ekonomik olmasıdır. Üretilen poliüretan, üretim sonrasında ayırma, saflaştırma gibi ek proses işlemleri gerektirmez ve doğrudan satışa sunulabilir. Ancak reaksiyon sonucu açığa çıkan ısıyı uzaklaştırmak zordur [21].

Poliüretan üretiminde kullanılan bir diğer yöntem de çözelti polimerizasyonudur. Monomerler reaksiyona katılmayan inert bir çözücü içerisinde polimerleştirilir. Çözücülerin varlığıyla kolay karıştırma sağlanması sayesinde etkin bir ısı transferi gerçekleşir ve yığın polimerizasyonunda karşılaşılan sıcaklık kontrol sorununun önüne geçilir. Ayrıca düşük viskozite ve etkin karıştırma sayesinde çapraz bağlanma ve jelleşmenin de önüne geçilir. Ancak bu üretim prosesinin dezavantajları da mevcuttur. Kullanılan çözücü toksik etki yaratabilir. Aynı zamanda çözücünün sentezlenen poliüretandan uzaklaştırılması için ek bir ayırma prosesi gereklidir. Ayırma işleminden sonra da çevre kirliliğini önlemek amacıyla atık yönetim esasları uygulanmalıdır. Bunlar da ek maliyetlere sebep olmaktadır [22].

Çözelti polimerizasyon reaksiyonları ön polimer prosesi veya tek adım prosesi ile gerçekleştirilebilir. Tek basamaklı sentezde, aynı anda solvent içine poliöl, diizosiyanat ve zincir uzatıcı ilave edilir ve sistem 80°C' nin üzerine ısıtılır. Bazı durumlarda reaksiyonu hızlandırmak için kataliz ilavesi yapılır. Ama poliüretan üretiminde daha çok ön polimer prosesi (2 adım prosesi) kullanılır. Bu proseste, ilk olarak poliöl ve diizosiyanat tepkimeye girerek molekül ağırlığı 1000 ile 5000 g/mol arasında olan bir polimer oluşturur. Elde edilen polimere ön polimer adı verilir. Bu ön polimer viskoz bir sıvı ya da düşük erime noktalı katı haldedir. İkinci adımda ön polimerden yüksek molekül ağırlıklı polimer elde etmek üzere diöl veya diammin zincir uzatıcı ile reaksiyona sokulur. Bu adım zincir uzatma veya "chain extension" olarak adlandırılır. Tepkimelerde katalizör de kullanılabilir ancak genellikle aromatik diizosiyanatlardan daha az reaktif oldukları için alifatik diizosiyanatların varlığında gerçekleşen sentezlerde tercih edilir. Bu prosesin akım şeması Şekil 3.3' de gösterilmiştir [15].



Şekil 3.3 Ön Polimerizasyon Tekniği ile Poliüretan Sentezi [15]

Poliüretan sentezinde sentez koşulları önemli role sahiptir. Düşük moleküler ağırlıklı ürünlerin oluşumunu azaltmak için, çözelti polimerizasyonu ve ardından çökeltme tekniği tercih edilir. En yaygın şekilde kullanılan dökme polimerizasyonu, geniş molekül ağırlıklı dağılımlara sahip PU'ların oluşumuna yol açabilir. Yüksek moleküler ağırlıklı poliüretanı ayırmak için, çözülden çökeltilerek, uygun bir çözücü olmayan madde ve santrifüjleme ile izolasyon yoluyla yüksek moleküler ağırlıklı fraksiyonun çözünmesi ve izole edilmesi yöntemi tercih edilir. Bu işlemde insan vücudu için toksik etkiye sahip küçük moleküllü maddelerin uzaklaştırılması gerekir [13].

3.2 Poliüretan Sentezinde Kullanılan Bileşenler

3.2.1 Polioller

Polioller hidroksil son grulu bileşiklerdir, bu bileşikler poliüretanlar için yapı taşıdır. Yapı kaplama ajanları, yapıştırıcılar, dolgu macunu, elastomerler, reçineler vb. kullanışlı geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Polioller genel olarak petrol ürünlerinden üretilirler. Ancak petrol ürünlerinden poliollerin maliyetleri yüksektir, çok fazla enerjiye ihtiyaç vardır, ayrıca çevre için kötü sonuçlara sebep olmaktadır. Son yıllardaki araştırmalar alternatifler üzerine yoğunlaşmıştır, petrol kökenli olmayan yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polioller daha ucuz ve çevre dostudur [23].

Her bir poliüretanın özelliği polioller tarafından belirlenir. Özellikler, öncelikle uygulama sıcaklığı ve elastikiyete göre seçilir. Poliüretanların esnek ya da rijit olmaları poliollerin bağ uzunluğu, aromatik ya da alifatik yapıda olmaları, ester veya eter gruplarına, hidroksil gruplarının işlevselliğine bağlıdır. Poliüretanlar tamamen farklı hammaddelerden yapılmış olsalar bile benzer özellikler gösterebilirler [19].

Hidroksil grubu çapraz bağlanmayı oluşturur. Hidroksil grubu sayısı arttıkça çapraz bağlar artar ve bu da üretilen poliüretanın sertliğini artırır. Ayrıca kullanılan poliollerin molekül ağırlığı ne kadar düşükse üretilen poliüretan da o kadar sert olur. Esnek bir poliüretan sentezi yapabilmek için düşük hidroksil grubu ve yüksek molekül ağırlığı (2000-10000) olan polioller tercih edilmelidir [15].

Polioller poliüretan sentezinde kullanılan en önemli bileşiklerdir. Poliüretan üretiminde başlıca 4 tip polioller kullanılır. Bunlar: poliesterler, polikaprolaktonlar, polieterler ve polikarbonatlardır. Günümüzde kullanılan poliollerin %80-90' ı polieter poliollerdir ve esnek poliüretan üretiminde kullanılmaktadır [19].

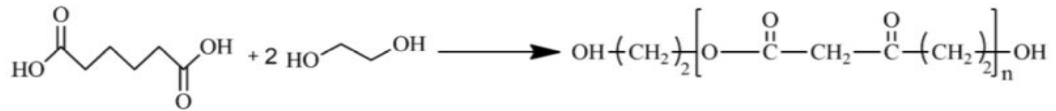
Uzun zincirli polioller poliester polioller, polieter polioller, polikaprolaktonlar, polikarbonat polioller esnek poliüretanların üretiminde kullanılırlar. Kısa zincirli polioller ise katı köpüklerin üretiminde ayrıca poliizosiyanurat köpükler, dolgu macunu, kaplama malzemesi veya yapıştırıcı üretiminde kullanılırlar. Katı poliüretanların üretiminde genellikle işlevselliği üç ile yedi arasında olan polieter

alkoller veya fonksiyonelliği iki olan aromatik poliester polioller kullanılır. Son zamanlarda iki veya daha fazla poliölün birleştirildiği formüller geliştirilmiştir, genellikle poliester ve polieter polioller kullanılırken yine son yıllarda doğal yağlar veya doğal yağlardan türetilmiş polioller kullanılmaktadır [19].

Kullanılacak poliölün seçimi yapılırken son ürünün uygulama alanı dikkate alınmalıdır. Örneğin, hidrolitik kararlılığa ve sıcaklık direncine sahip poliüretan üretmek için polieter polioller, çözücü direnci yüksek ve fiziksel özellikleri iyi olan poliüretan üretmek için ise poliester polioller kullanmak gerekir [19].

3.2.1.1 Poliester Polioller

Poliester polioller temelde alifatik veya aromatik karboksilik asitler ve dioller veya diol karışımlarıdır. Şekil 3.4' de poliester poliöl oluşum reaksiyonu açıklanmıştır.



Şekil 3.4 Poliester Poliöl Oluşum Reaksiyonu [24]

Polieter polioller, poliester polioller ile karşılaştırıldığında poliester polioller daha düşük hidrolitik kararlılığa sahiptir, fakat daha iyi oksidasyon ve ısıl kararlılığa sahiptirler. Poliester polioller ise mükemmel mekanik özellikler, ısı dayanımı, yağ ve kimyasallara karşı yüksek dayanım, olağanüstü yırtılma dayanımına sahiptirler [24].

Başlangıçta poliester polioller poliüretan üretiminde yaygın olarak kullanılırdı, fakat bugünlerde polieter polioller maliyetleri nedeni ile poliüretan piyasasında daha yaygın olarak kullanılmaktadır [24].

Sıklıkla kullanılan poliesterler; etilen glikol, 1,2-propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hekzandiol, dietilen glikol, gliserin, trimetilol propan, heksantrioldür. Dikarboksilik asit veya anhidritleri; adipik asit, ftalik anhidrit ve izoftalik asittir [16].

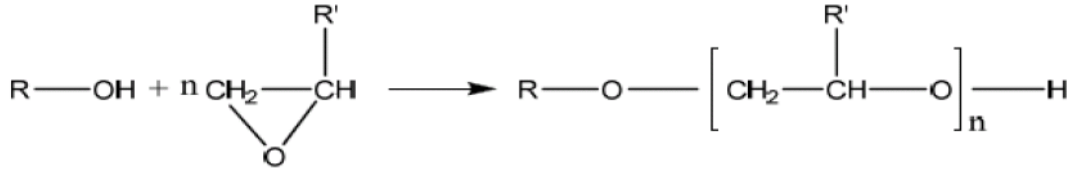
Polikaprolaktonlar, kaprolakton zincir açılması reaksiyonu ile üretilen bir çeşit poliester polioller türüdür. Molekül ağırlığının dar dağılımından dolayı aynı molekül ağırlıklı poliadipat poliollerden daha düşük viskoziteye sahiptir. Kristallik ve erime noktası açısından poli(bütandiol adipat) ile benzer özellikler gösterir. Mükemmel ısı dayanımına sahiptir, suya karşı poli(bütandiol adipat)'dan daha dayanıklıdır [25].

3.2.1.2 Polieter Polioller

Polieter polioller tekrar eden -R-O-R- bağlarını ve terminal grup olarak iki ya da daha fazla hidroksil gruplar içerirler. Polieter polioller 200 ve 14,000 molekül ağırlığında suda çözülebilir polimerlerdir. Fiziksel özellikleri polimerin zincir uzunluğuna bağlıdır [25].

Polieter polioller bir alkilen oksidin bir polihidroksi bileşiği ile alkali metal hidroksit varlığında reaksiyona girmesiyle oluşur.

Şekil 3.5' de Polieter polioller oluşum reaksiyonu açıklanmıştır.



Şekil 3.5 Polieter Polioller Oluşum Reaksiyonu [25]

Başlangıçta polieter polioller katı ve esnek köpük formül çalışmalarında kullanılmışlardır. Ancak 1957' de çok fonksiyonlu polieter poliollerin poliüretan köpük sistemlerinde kullanılabileceği yapılan çalışmalarla gösterildi. Hatta katı polieter köpüklerin gelişimi esnek polieter köpüklerden daha yavaştır. Bu sahada önemli çalışmalar yapılmıştır ve rijit polieter köpükler poliüretan pazarında halen baskındır [26].

Günümüzde, flexible (esnek) poliüretan köpüklerin üretimi için kullanılan polieterlerin çoğu propilen oksit ve /veya etilen oksitten üretilmektedir. Ayrıca bu amaca yönelik olarak polieter üretiminde, gliserin, trimetilol propan, 1,2,6-hekzantriol, pentaeritritol, sorbitol gibi pek çok tipte di ve tri polioller kullanılmaktadır [16].

Polietilen glikol (PEG), polipropilen glikol (PPG), politetrametilen glikol (PTMEG) en yaygın kullanılan polieter poliollerdir.

3.2.1.3 Polikarbonat Polioller

Polikarbonatlar; beyaz, katı kristal formunda dietil ya da dimetilkarbonatın genellikle 1,6 hegzandiol ile polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda üretilir. Erime noktası molekül ağırlığına bağlıdır ve genellikle 35-50°C aralığındadır [25].

3.2.1.4 Biyo Esaslı Polioller

Dünyanın petrol kaynakları her geçen gün hızla azalmaktadır. Bu nedenle poliüretan üreticileri petrol esaslı polioller yerine yenilenebilir enerji kaynağı baz alınmış polioller ile üretimi amaçlamışlardır. Yaygın görüş ise en ideal alternatif hammadde kaynağının bitkisel ve hayvansal yağlar olduğudur. Özellikle bitkisel yağların sahip oldukları doymuş ve doymamış trigliseritlerin çeşitli kimyasal reaksiyonlar ile diol fonksiyonel gruplara dönüştürebildiği görülmüştür. Trigliseritler, polimerler dahil geniş bir ürün yelpazesinde yenilenebilir hammadde olarak kullanılmaktadırlar [10].

Bitkisel yağ esaslı polimerler, yağların özel yapısının yanı sıra çevre ve sürdürülebilirlik konusunda araştırmacıların ilgisini çeken cazip özelliklere de sahiptirler. Tüm yağlardaki reaktif gruplar ester ve çift bağlardır ve ayrıca bazı yağlar hidroksil veya epoksi gibi diğer fonksiyonel grupları içermektedir. Kimya endüstrisinde hammadde olarak bitkisel yağların kullanımı gün geçtikçe daha önemli bir hale gelmektedir. 2014 yılı verilerine göre bitkisel yağların küresel üretimi yaklaşık 172 milyon ton olup, %30' u sanayide kullanılmakta olup bunun yaklaşık %15' i poliüretan üretiminde polioller kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu yağlar arasında hint yağı, soya yağı, kolza tohumu yağı, keten tohumu yağı, ayçiçek yağı, palm yağı ve pamuk tohumu yağını sayabiliriz. Son zamanlarda üretilen poliüretanları tamamen yenilenebilir hale getirmek için de mevcut bulunan diizosiyanatlar yerine, bitkisel yağlardan türeyen amino bileşikleriyle diizosiyanat sentezlenmesi tartışılmaktadır [10].

Sabun, kozmetik ürünler, yağlayıcılar, seyrelticiler, plastikleştiriciler, mürekkepler, zirai kimyasallar, kompozit malzemeler, gıda endüstrisi vb. üretimlerde kullanılan

ve endüstriyel olarak önemli olan çeşitli kimyasallar için yenilenebilir hammadde olarak bitkisel yağlar kullanılmaktadır. Bitkisel yağlar, kaplama formülasyonlarında ve farklı çeşit kaplamalar için bağlayıcı malzeme olarak kullanılmaktadır. Bitkisel yağlar; fiziksel ve kimyasal kararlılık, düşük toksisite, biyobozunurluk, çevre dostu ve iyi esneklik özelliklerinden dolayı kimya endüstrisi için iyi bir hammadde kaynağıdır [10].

3.2.2 İzosiyanatlar

İzosiyanatlar (-N=C=O) grupları içeren yüksek reaktifliğe sahip kimyasal bileşiklerdir. İzosiyanatlar aromatik, alifatik ya da sikloalifatik yapıda olabilirler. En çok kullanılan izosiyanatlar TDI ve MDI gibi aromatik diizosiyanatlardır [27].

- Naftalen diizosiyanat (NDI)
- Toluen diizosiyanat (TDI)
- İzoforon diizosiyanat (IPDI)
- Metilen bisfenilizosiyanat veya metilen difenil diizosiyanat (MDI)
- Hekzametilen diizosiyanat (HDI)

PU endüstrisinde yaygın olarak kullanılan izosiyanat çeşitleri yukarıdaki gibi sıralanabilir [28].

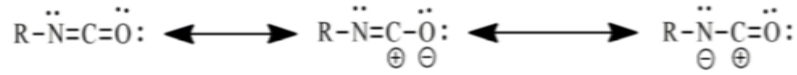
Alifatik izosiyanatların reaktivlikleri, aromatik izosiyanatlardan daha düşüktür. Ancak, kalay, kurşun, bizmut, çinko, demir, kobalt gibi metal katalizörler kullanarak aromatik izosiyanatların reaktivliklerine erişilebilir. İzosiyanatların reaktivliği, azot, karbon ve oksijen içeren kümülatif çift bağ sırası içindeki C atomunun pozitif karakterinden kaynaklanmaktadır [25].

Poliüretanın sert segmentinde bulunan aromatik izosiyanatlar, daha sıkı bir polimer zinciri ve dolayısıyla yüksek erime noktasına sahip poliüretan oluşumuna sebep olurlar. Ayrıca aromatik izosiyanatlar ve bunlardan elde edilen poliüretanlar ışığa karşı kararlı yapıda değildir ve zamanla renkleri sararmaktadır [20].

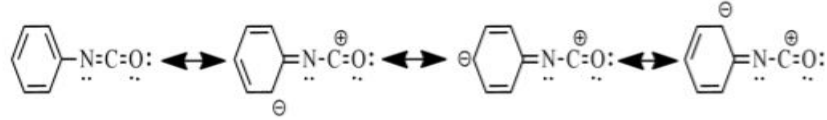
Poliüretan üretiminde yaygın olarak kullanılan alifatik ve aromatik izosiyanatları; toluen diizosiyanat (TDI), metilen difenil diizosiyanat (MDI), ksilen diizosiyanat

(XDI), naftalen 1,5-diizosiyanat (NDI), 1,6-hekzametilen diizosiyanat (HDI), izopron diizosiyanat (IPDI), 4,4'-disikloheksilmetan diizosiyanat (H₁₂MDI), norbornan diizosiyanat (NDI) olarak sıralayabiliriz. Alifatik izosiyanatların rezonanslarına bakıldığında -N=C=O grubunun reaktivitesinin nükleofiller tarafından saldırıya uğrayan karbon atomundan ve elektrofiller tarafından saldırıya uğrayan oksijen ve azot atomlarından kaynaklandığı görülür. Elektron çekici R grupları -NCO grubunun reaktivitesini artırırken elektron verici R grupları reaktiviteyi azaltır. Eğer R grubu aromatik bir grup ise negatif yük aromatik halka üzerinden delokalize olur ve elektronları temin eder. Bu yüzden aromatik izosiyanatlar alifatik ve sikloalifatik izosiyanatlardan daha reaktiftirler [29].

Şekil 3.6 ve Şekil 3.7' de alifatik ve aromatik izosiyanatların rezonans yapıları verilmektedir [29].



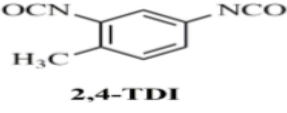
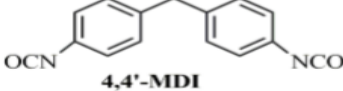

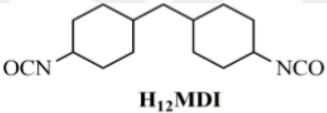
Şekil 3.6 Alifatik İzosiyanatların Rezonans Hali [29]



Şekil 3.7 Aromatik İzosiyanatların Rezonans Hali [29]

Farklı izosiyanatların reaktiviteleri Tablo 3.1 de verilmiştir. İzosiyanatlardaki -NCO gruplarının reaktiviteleri birbirinden farklıdır. K₁ bir diizosiyanattaki hidrojen aktif molekülü ile ilk reaksiyona girip ürean izosiyanata dönüştüren ilk -NCO grubunun reaktivitesidir ve K₂ izosiyanat grubundaki daha düşük reaktivitedeki -NCO grubudur [29].

Tablo 3.1 Bazı Alifatik ve Aromatik Diizosiyanatların–NCO Gruplarının Hidroksil Gruplarıyla Olan Reaktiviteleri [29]

Diizosiyanat	K ₁	K ₁ /K ₂
 2,4-TDI	400	12,121
 4,4'-MDI	320	2,909
 HDI	1	2,000
 H₁₂MDI	0.57	1,425

3.2.3 Çözücüler

Poliüretan üretiminde kullanılan diizosiyanatın, poliolün ve kullanılan çözücünün tipi reaksiyonun hızını etkiler ve reaksiyon hızının değişmesi ile birlikte ürünün özellikleri değişebilir.

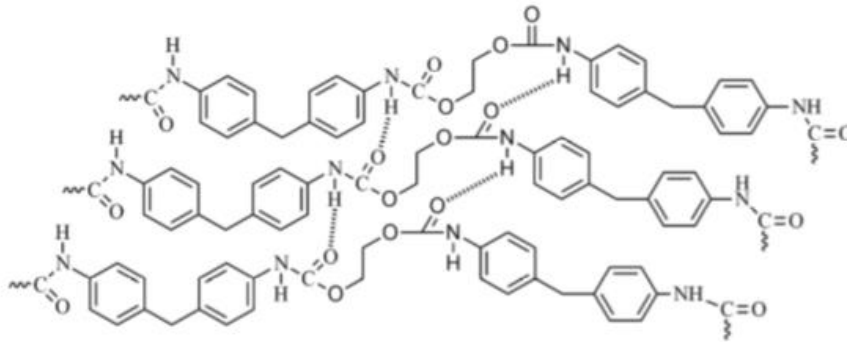
Bazı poliüretan sentezlerinde reaktanların birbirine uymaması sonucu homojenlik sağlanamaz ve birden fazla faz gözlemlenir. Sanayide ve laboratuvarlarda sıklıkla kullanılan çözücüler sayesinde heterojen sistem oluşumunun önüne geçilir. Çözücüler, polimerizasyon ortamını seyrelterek viskoziteyi düşürür ve karıştırmayı kolaylaştırır. Bu nedenle, birbiri ile uyumsuz reaktanlar uygun bir çözücüde çözdürülerek tek faz elde edilir. Dimetilformamid (DMF) ve N,N-dimetilasetamid (DMAC) poliüretan sentezinde sıklıkla kullanılan çözücülere örnek olarak verilebilir [21].

3.2.4 Zincir Uzaticılar

Poliüretan sentezinde poliöl ve izosiyanatların yanında düşük moleköl ağırlıklı diöl ve diaminler zincir uzatici olarak önemli bir role sahiptirler. Zincir uzatici kullanılmayarak yapılan poliüretan, genellikle çok düşük fiziksel özelliklere sahip olur ve sıklıkla mikrofaz ayırımı gözlenmez. Senteze zincir uzaticınının katılması ile sert kısım uzunluğu artar, bu da sert kısım ayırımına izin verir. Poliöl ve zincir uzatici arasındaki oran değiştirilerek, poliüretanın formu sert ve gevrek bir hale veya yumuşak bir elastomer hale sokulabilir. Poliüretan sentezinde en çok kullanılan zincir uzaticılar Tablo 3.2' de verilmiştir [18].

Zincir uzaticılar, poliüretan sentezinde ikincil bileşen olmalarına rağmen son ürünün özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynarlar. Poliüretan sentezinde, zincir uzatici olarak düşük moleköl ağırlıklı alifatik ve aromatik olabilen diöl ve diaminler kullanılır. Diaminler kullanıldığında, poliollere göre daha üstün fiziksel özelliklere sahip poliüretan elde edilir. Diğer yandan alifatik zincir uzatici kullanarak aromatik zincir uzaticılar kullanımına göre daha yumuşak ve orta mukavemetli ürünler üretilebilir [30].

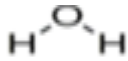

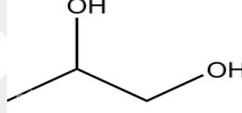

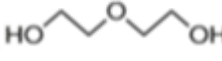





En önemli zincir uzaticılar etilen gliköl, 1,4-bütandiol, 1,6-hekzandiol ve hidrokinon bis (2-hidroksietil) eter gibi doğrusal diollerdir. Bu dioller izosiyanatlarla birlikte iyi kristallenmiş sert kısmı oluştururlar. Diaminler izosiyanatlarla hızla reaksiyon verirler ve yüksek yoğunluklu çift bağları ile sert kısmı oluştururlar [24].






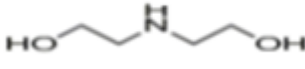
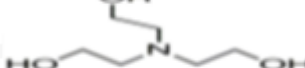
Şekil 3.8 Sert Segmentte Bulunan Hidrojenlerin Zincir Uzatici Etilen Gliköl ile Etkileşimi [24]

Şekil 3.8' de sert segmentte bulunan hidrojenlerin zincir uzatıcı etilen glikol ile etkileşimi gösterilmiştir. Yaygın olarak kullanılan zincir uzatıcılar Tablo 3.2' de tanımlanmıştır.

Tablo 3.2 Yaygın Olarak Kullanılan Zincir Uzatıcılar [24]

ÇAPRAZ BAĞLAYICI	KİMYASAL YAPISI	MOLEKÜL AĞIRLIĞI g/mol	EKİVALENT AĞIRLIĞI g/eq	OH/NH NUMARASI
Su		18	9	6322
Etilen Glikol		62	31	1808
1,2 Propilen Glikol		76	38	1475
1,3 Propilen Glikol		76	38	1475
Dietilen Glikol		106	54	1057
Neopentil Glikol		104	52	1078
Bütandiol		90	45	1244
Hekzandiol		118	59	951
Sikloheksan Metanol		144	72	779
Gliserin		92	31	1828

Tablo 3.2 Yaygın Olarak Kullanılan Zincir Uzaticılar (Devamı) [24]

ÇAPRAZ BAĞLAYICI	KİMYASAL YAPISI	MOLEKÜL AĞIRLIĞI g/mol	EKİVALENT AĞIRLIĞI g/eq	OH/NH NUMARASI
Trimetilolpropan		134	45	1247
1,6 Hekzandiamin		116	58	967
1,3-Diaminopentan		102	51	1100
Dietanolamin		105	35	1602
Trietanolamin		149	50	1122

3.2.5 Katalizörler

Katalizörler; üretilen üretiminde kimyasal reaksiyonun hızını arttırmanın yanında zincir büyümesine, uzamasına, çapraz bağların oluşmasına ve nihai ürünün özelliklerine etki eder [31].

Her bir reaksiyona bağlı hızın değişmesi ile yapıyı ayarlamaya ve bitmiş ürünün özelliklerini ayarlamaya izin vermektedir. Katalizörler aynı zamanda reaksiyon sonunda yeterince saf polimer elde edilmesini de sağlar. Bu da -OH bağının kopması ve reaksiyon sırasında meydana gelen diğer kararsız bileşiklerin polimerizasyon sonrası ürün ile ve reaksiyona girmemiş hammaddelerle reaksiyona girmesini önlemek suretiyle olur [25].

Poliüretan üretiminde kullanılan katalizörler tersiyer aminler ve organik metal tuzlar olmak üzere iki çeşittir. Genellikle iki katalizörün karışımı kullanılmaktadır. Çünkü tersiyer aminler reaksiyonda şişirme işine yardımcı olurken organik metal tuzlar da reaksiyonun jelimsi bir hale gelmesini sağlamaktadır. Yaygın olarak kullanılan tersiyer amin katalizörleri, trietilendiamin, dimetiletanolamin, tetrametilbütandiamin ve trietilamindir. Organik metal tuzlarına örnek olarak ise dibutil kalay dilaurat ve kalay oktoat verilebilir [31].

Katalizörler, reaksiyona giren ham maddelerin toplamının % 0,1 - 0,5 oranında kullanılmalıdır. Fazla kullanıldığında viskozitenin artışı çok hızlı olacağından uygulama problemlerine yol açar [31].

3.2.6 Metal Organik Kafesler (MOF)

MOF bilim dünyasına 1990' lı yıllarda girmiş olan bir türdür. Hidrojen depolama, metan gazını iletme, karbon dioksiti tutma, gaz ve sıvıları birbirinden ayırma gibi enerji ve çevre sorunlarında kilit özelliklere sahip olan bu madde türüne metal-organik kafesler (MOF) adı verildi. MOF' ların mikroskobik boyutta bal peteklerine benzeyen boşluklara sahip gözenekli bir yapısı vardır ve oldukça büyük yüzey alanlarına sahiptirler. Günümüzde 3000'den fazla bileşiği vardır [25].

MOF'un en önemli kullanım alanı gaz depolamadır. MOF'un en önemli parametrelerinden biri ikincil yapı birimleridir (SPU). Bu metal komplekslerin gözenek büyüklükleri, şekilleri ve fonksiyonelliklerindeki ayarlanabilirlik gaz adsorbe edebilen malzemeler olarak çalışılmalarına olanak sağlamıştır [25].

MOF'ların gözenekli yapısı onların gaz depolamasının yanında diğer alanlarda da kullanılmasına imkan verir. Genel olarak MOF'ların kullanım alanlarını gaz depolama, katalizör, ilaç taşıma, manyetik madde olarak kullanım olarak özetleyebiliriz [25].

MOF inorganik birleştirici ve organik bağlayıcı olmak üzere iki anahtar bileşenden oluşur. Temel olarak bu bileşenlerin oranı MOF'un yapısını, optik, elektrik, magnetik ve katalitik özelliklerini etkiler. Genellikle geçiş metali iyonları MOF' un inorganik kısmını oluşturur [32].

MOF sentezinde genellikle hidrotermal ve solvotermal metotlar kullanılır. Bunun yanında yavaş buharlaştırma yöntemi, mikrodalga radyasyonu ile sentez, elektrokimyasal sentez, sonokimyasal sentez ve difüzyon gibi yöntemler mevcuttur. Solvotermal yöntemde uygun bir çözücü (dimetilformamid, metanol vb.,) içerisinde metal iyonlarının ve organik bağlayıcının belirli bir süre ve sıcaklıkta, ağzı kapalı bir kaptaki kendi basıncında reaksiyonun gerçekleştirilmesine dayanan yöntemdir. Solvotermal en çok kullanılan yöntem olmasına rağmen, uzun reaksiyon süresi ve yüksek sıcaklık gibi reaksiyon koşullarının MOF'a zarar vermesinden dolayı elektrokimyasal, mikrodalga ve mekanokimyasal gibi sentez yöntemleri geliştirilmiştir [25].

MOF'ların karakterizasyonunda; Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) ile partikülün görünümü, X Işını Kırınımı Yöntemi (XRD) ile kafes yapısı, Termogravimetrik Analiz (TGA) ile sıcaklık artışının yapının kararlılığı üzerine etkisi ve FTIR Spektrofotometresi ile de yapıdaki atomlar arasındaki bağlar belirlenebilir [25].

3.3 Biyo Esaslı Poliollerin Sentezi

Bitkisel polioller üretmek için tipik olarak kullanılan beş farklı yöntem vardır. Bunlar: epoksidasyon ve oksiran halkası açma yöntemi, hidroformülasyon ve hidrojenasyon yöntemi, ozonlama, tiyol-ene bağlanma yöntemi ve transesterifikasyon/amidasyon yöntemi [33].

3.3.1 Epoksidasyon ve Oksiran Halkası Açma Yolu

Epoksidasyon, karbon-karbon çift bağlarını işlevselleştirme için en yaygın kullanılan yöntemlerden biri olmuştur. Bitkisel yağların epoksidasyonu, önceden oluşturulmuş veya yerinde hazırlanmış olarak toplu olarak veya perasitler, yani bir aktif oksijen sağlayıcısı, homojen veya heterojen kataliz altında çözelti halinde yürütülebilir. Optimize edilmiş koşullar altında, %90' dan daha yüksek verim elde edilebilir. İstenmeyen yan reaksiyonlar, epoksidasyon sırasında oksiran halkası açılması ve bir çözelti içerisinde ve düşük sıcaklıkta olduğu gibi asidik iyonun altında reaksiyon reçine veya lipaz katalizi değiştirme büyük ölçüde minimize edilebilir. Polioller, epoksitlenmiş bitkisel yağ oksiran halka açma reaksiyonları ile

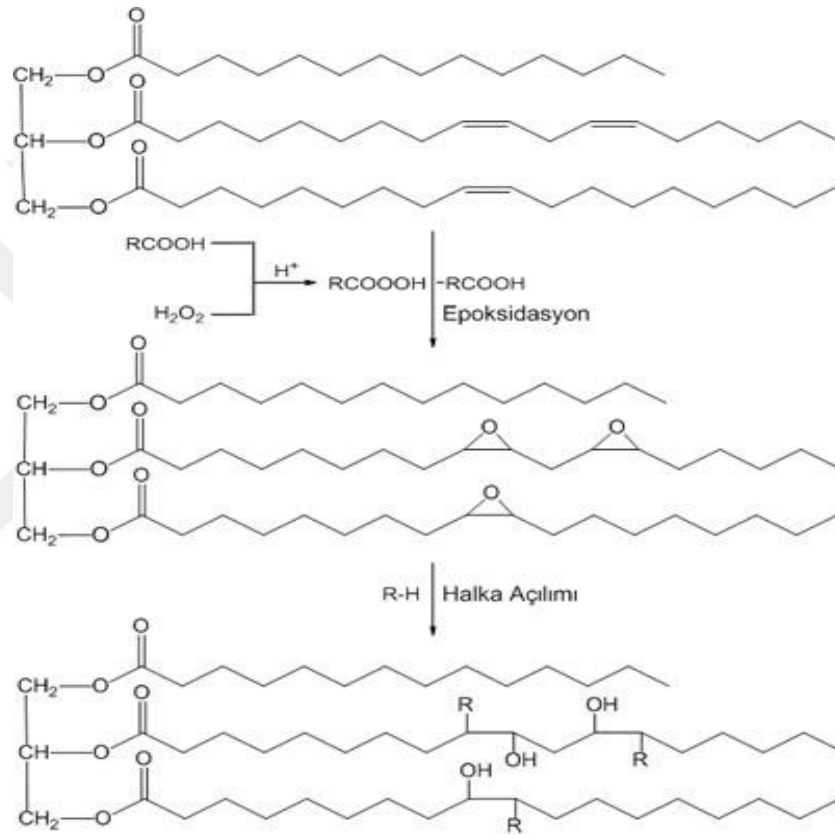
geniş bir yelpazede aktif hidrojen içeren bileşikler, örneğin alkoller, inorganik ve organik asitler, aminler, su ve hidrojenenden oluşur [33].

Epoksidasyon ve ardından oksiran ile üretilen poliollerin özellikleri, halka açma, hammadde özellikleri ve halka açıcı türleri de dahil olmak üzere çeşitli üretim değişkenlerine bağlıdır. Yüksek dereceli bitkisel yağlar doymamışlık ve daha yüksek çapraz bağlanma yoğunluğu ve daha yüksek gerilme mukavemeti ile daha yüksek hidroksil işlevselliğine sahip polioller üretir. Oksiran'a halka açma maddeleri üç ana kategoriye ayrılır: (a) Alkoller. Monoalkoller halka açma için kullanılır, her epoksi kısmı sadece bir tane üretir. İkincil hidroksil grubu, bu primer hidroksile göre çok daha az reaktiftir. Metanol, düşük maliyetli, düşük moleküler ağırlıklı ve düşük kaynama noktasına sahip olması sebebiyle halka açılma için monoalkollerin ortak tercihidir. Daha yüksek işlevselliğe sahip ve primer hidroksil grupları olan polioller üretmek için, 1,2-propandiol ve etilen glikol ayrıca oksiran halkasının açılması için kullanılmıştır. Bununla birlikte, artan hidroksil sayıları nedeniyle üretilen polioller yüksek viskozitelere sahiptirler. (b) Asitler. Epoksitlenmiş sebzelerin halka açılması için formik ve asetik asitler kullanılmıştır. HCl, HBr ve H₃PO₄ gibi inorganik asitler halka açıcı ajanlar olarak da bilinirler. Uyuşmazlık yüzünden inorganik asitler ile epoksitlenmiş bitkisel yağlar arasındaki aseton ve t-bütül alkol gibi polar organik çözücüler olarak reaktöre eklenerek reaksiyon gerçekleşir. (c) Üçüncü olarak hidrojen vardır. Epoksitlenmiş eşzamanlı oksiran halka açılması ve transesterifikasyonu kanola yağı, güçlü bir asit katalizör (örn., Sülfürik asit) ve fazla miktarda dioller (örneğin 1,2-propandiol veya 1,3-propandiol) eşliğinde olur. Çünkü transesterifikasyon, poliollerden gliserolü etkin bir şekilde uzaklaştırır. Üretilen polioller tek başına oksiran halka açılmasıyla elde edilen poliollere göre daha düşük moleküler ağırlıklara (yaklaşık 433 g/mol) ve viskozitelere (Yaklaşık 3 Pa.s) ve daha yüksek hidroksil sayılarına (yaklaşık 270 ve 320 mg KOH / g) ulaşır [33].

Epoksitlenmiş polioller birçok PU sentezinde kullanılır. Bitkisel yağlardan elde edilen epoksitlenmiş polioller ve bunların türetilmiş PU'ların özellikleri arasında yakın bir ilişki gözlenmiştir. PU'ların özellikleri, NCO / OH oranı ile de çok ilişkilidir. Bir çalışmada, 0.4- 1.05 arasında değişen NCO / OH oranları için camsı plastikler elde

edildi. Sert ve esnek PU köpükleri soya yağı ve kolza yağı gibi bitkisel yağlardan üretilen epoksitlenmiş poliollerden türetilmiştir. Çoğunluğa nazaran birincil hidroksil grupları içeren petrol türevi polioller, epoksitlenmiş poliollerden daha düşük reaktiviteye sahiptirler ve daha uzun kürleme süresine ihtiyaç duyarlar. PU köpük üretimi için izosiyanatlarla reaksiyona girer [34].

Şekil 3.9' da epokside ve oksiran halkası açılım yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.

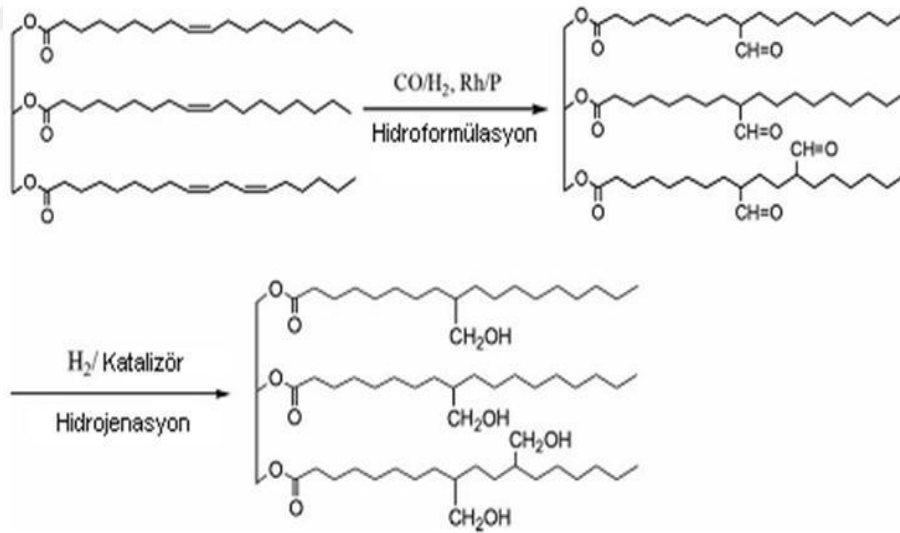


Şekil 3.9 Epokside ve Oksiran Halkası Açılım Şeması [34]

3.3.2 Hidroformülasyon ve Hidrojenasyon Yöntemi

Hidroformülasyon ve onu takiben hidrojenasyon da bitkisel yağ türevi poliollerin hazırlanmasında önemli reaksiyonlardır. Hazırlama esnasında, bitkisel yağ yapıları önce katalize edilmiş hidroformülasyon yoluyla genellikle 1:1 CO ve H₂ karışımı ile aldehitlere dönüştürülür ve daha sonra hidroksil gruplarına aldehidin hidrojenasyonu gerçekleşir. Bu işlemler sırasında rodyum, kobalt ve basit katalizörler kullanılır. Rodyum da yüksek OH- sayılı poliol elde edilmesine

rağmen pahalı olduğundan daha az tercih edilir. Sonuç olarak, katı plastik benzeri PU'lar rodyum türevi polyollerden üretilirken sert kauçuk benzeri PU'lar kobalttan türetilen polioller ile üretilir. Hidroformülasyon hidrojenasyonunun en büyük avantajı genellikle epoksidasyondan elde edilen ikincil hidroksil gruplarına tercih edilen ve oksiran halka açma yolu ile üretilen birincil hidroksil gruplarının oluşumudur. Sonuç olarak, hidroformilleme ve hidrojenasyon yolu ile üretilen polioller, epoksitlenmiş poliollerden daha reaktiftir ve izosiyanatlarla reaksiyonları için daha az miktarda katalizör gerekir. Her bir karbon-karbon çift bağında yalnızca bir hidroksil grubu vasıtasıyla üretildiği için polioller orijinal bitkisel yağlar ile benzer özelliklere sahiptirler. Bu, poliollerin özellikleri başlangıçtaki bitkisel yağların bileşimine bağlıdır. PU'lar için izosiyanatlar ile reaksiyona girdiğinde, hidroformillenmiş polioller (hidroformilasyon ve hidrojenasyon yolu vasıtasıyla türetilen), epoksitlenmiş poliollere kıyasla daha kısa zaman ve daha iyi kütleme verimi göstermiştir. Şekil 3.10' da hidroformülasyon ve hidrojenasyon yöntemi gösterilmiştir [35].

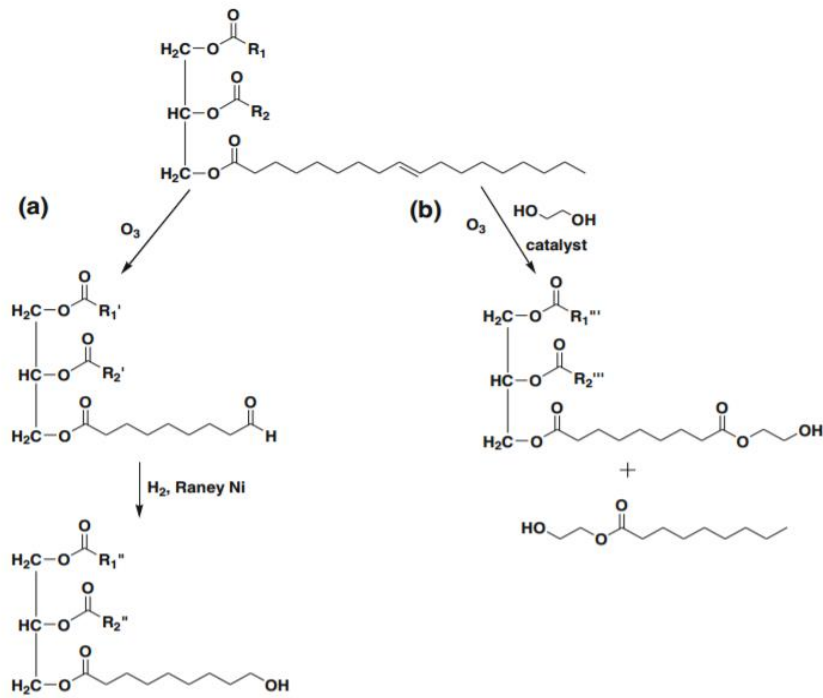


Şekil 3.10 Hidroformülasyon ve Hidrojenasyon Yöntemi [35]

3.3.3 Ozonlama Yöntemi

Ozonlama ile poliöl üretimi iki şekilde olur. Birincisi bitkisel yağların doymamışlık bölgelerinde ozonid oluşumu ve aynı anda ozonid'in aldehit ve karboksilik aside ayrışması, ikinci ise aldehidin, Raney nikeli gibi bir katalizör ile alkollere

indirgenmesi. Çünkü ozonoliz sırasında tüm çift bağların bölünmesi nedeniyle, sadece birincil hidroksil grubu, her doymamış yağlı asit zincirinde, mono- veya poli- doymamış olup, bu nedenle maksimum fonksiyonelliğe sahip üç tane poliols elde edilir. Bitkisel yağların ozonolizi esnasında, ayrıştırma işlemi sırasında kimya sanayiinde değerli ara maddeler olabilecek saflaştırılmasında üretilen çift bağların bölünmesi de küçük nonanol, 1,3 propandiol, hekzanol ve diğerleri gibi alkol moleküllerinin oluşumudur. Bununla birlikte, PU uygulamaları için poliols üretmek amacıyla, küçük alkol molekülleri, PU' ya zararlı etkileri nedeniyle genellikle çıkarılır. Şekil 3.11' de ozonlama yöntemi gösterilmektedir.

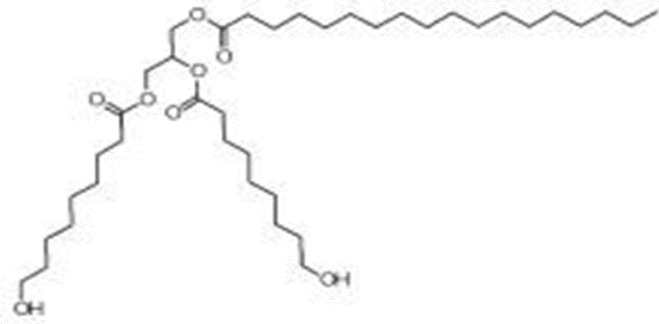


Şekil 3.11 Ozonoliz ve Hidrojenasyon Yolu ile Bitkisel Yağ Esaslı Poliols Üretimi [34]

Epoksidasyon, halka açılması, hidroformülasyon ve hidrojenasyondan üretilen poliollere bakılırsa hidroksil grup yağ asit zincirlerinin ortasında olurken, ozonolizde birinci hidroksil gruplarında olur. Sonuç olarak ozonolizden türetilen poliollerin izosiyanatlarla daha hızlı kürlenme oranları vardır ve istenmeyen zincirleri çoğunlukla ortadan kaldırabilir [34].

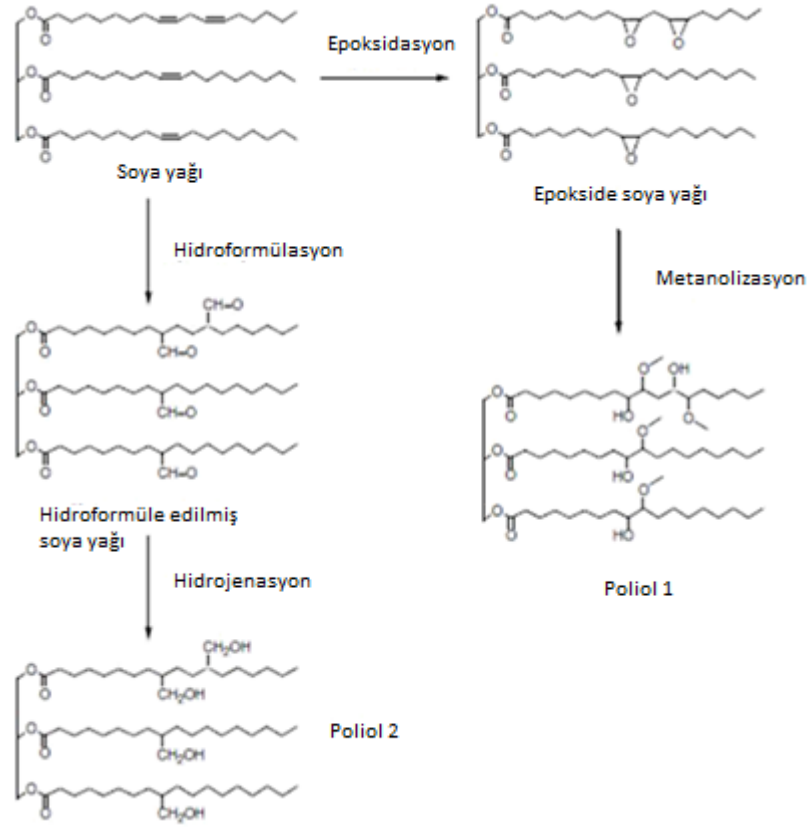
Soya yağındaki moleküllerin yaklaşık olarak %38' i doymuş yağ asidi içerir ve ozonlamanın sonucu triollerin yanında esas olarak trigliserit diollerin

bulunmasıyla birlikte bazı monooller de vardır. Böylece soy esaslı poliollerden düşük molekül ağırlıklı bileşikler çıkarıldığı zaman trioller ve diollerle karışımları sağlanmaktadır. Teorik olarak triollerin OH sayısı 300 mg KOH/g'dır. Ozonlanan trigliserit poliollerin düzenli yapıları ve kristallikleri vardır. 1,3 propandiol, poliolden ayrılırsa reaktiflik fazlasıyla artar ve sistem MDI ile genişlemeye başlar. Şekil 3.12' de detaylandırılmıştır [34].



Şekil 3.12 Ozonlamadan Sonra Soya Yağı Trigliseritteki Diol Bileşenleri [34]

Guo A. ve arkadaşları tarafından bir araştırmada iki farklı çeşit polioller sentezlenmiştir. Polioller tip I soya yağının epoksidasyonu ve sekonder OH grubuyla metanolizasyonu ile edilmiştir, polioller tip II ise soya yağının hidroformülasyon yöntemi kullanılarak primer OH gruplarının yaratılması ve hidrojenlenmesi ile birlikte sentezlenmiştir. Şekil 3.13' de polioller tip I ve tip II'nin sentez metotları detaylı olarak gösterilmiştir [35].



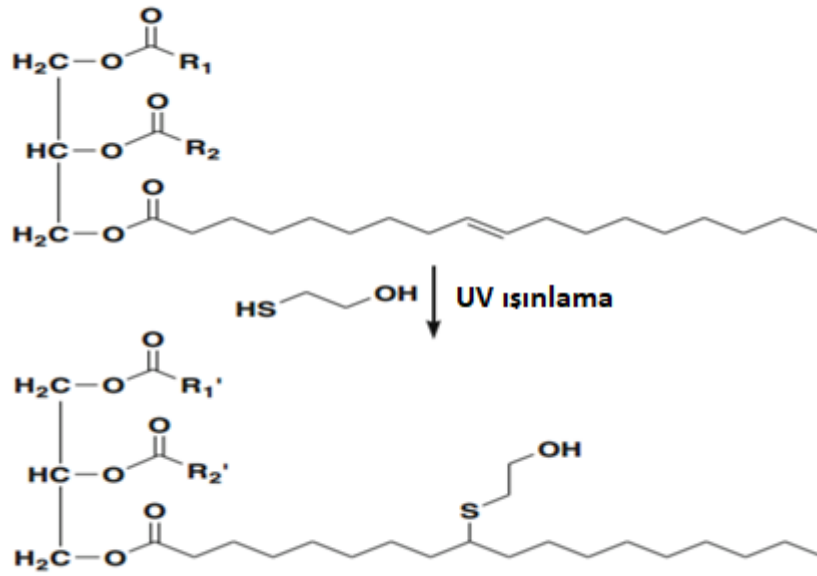
Şekil 3.13 Polioli Tip I ve Tip II'nin Sentez Metotları [35]

3.3.4 Tiyol-ene Bağlanma Yöntemi

Tiyol-ene birleştirme reaksiyonları, tiyollerin çift bağlarının aşılmasıyla bir serbest radikal zinciri mekanizması içerir; bunlar oksijene duyarlı değildir ve bir fotoreaksiyon yoluyla fotobaşlatıcıların yokluğunda gerçekleştirilir. Yüksek dönüştürme verimi ve hızlı reaksiyon oranı olması nedeniyle, UV ile başlatılan bir tiyol-en bağlama reaksiyonu genellikle bitkisel yağlardan poliollerin hazırlanması için kullanılır. Soya yağı esaslı polioller de ısı ile başlatılan tiyol-ene vasıtasıyla hazırlanmıştır. Bitkisel yağların ve bunların türevlerinin tiyol-ene birleştirme işlemi sırasında, disülfür oluşumu, çift bağ izomerleşmesi ve moleküller arası ve molekül içi bağ oluşumu gerçekleşir. Bu yan reaksiyonlara rağmen, çoğu ürün hidroksil fonksiyonel gruplar içerir ve PU oluşumuna katılabilir. Epoksidasyondan sonra poliollere, oksiran halka açılmasından ardından ve hidroformülasyondan sonra hidrojenasyona kadar, tiyol-en'den polioller birleştirme yolu, yağ asidi ortasında bulunan hidroksil gruplarını da içerir. Zincirler yağ asidi zincirlerinin bir kısmını PU yapılarında sarkan bileşenler olarak bırakır. Günümüzde çoğu tiyol-ene

birleşim türevi polioller, yağ asitleri veya yağlı asit esterlerinden hazırlanır. Bitkisel yağ esaslı poliollerin hazırlanmasına ilişkin raporlar tiyol-ene birleştirme reaksiyonları vasıtasıyla polioller üretimi sınırlı olduğunu gösteriyor. Bunlardan türetilen PU'lar iki polirole benzer termal ve mekanik özellikler gibi özelliklere sahiptir. Bunlar ticari bir polyolden elde edilmişlerdir [36].

Şekil 3.14' de bitkisel polioller' ün tiyol-ene yöntemiyle üretimi gösterilmektedir.

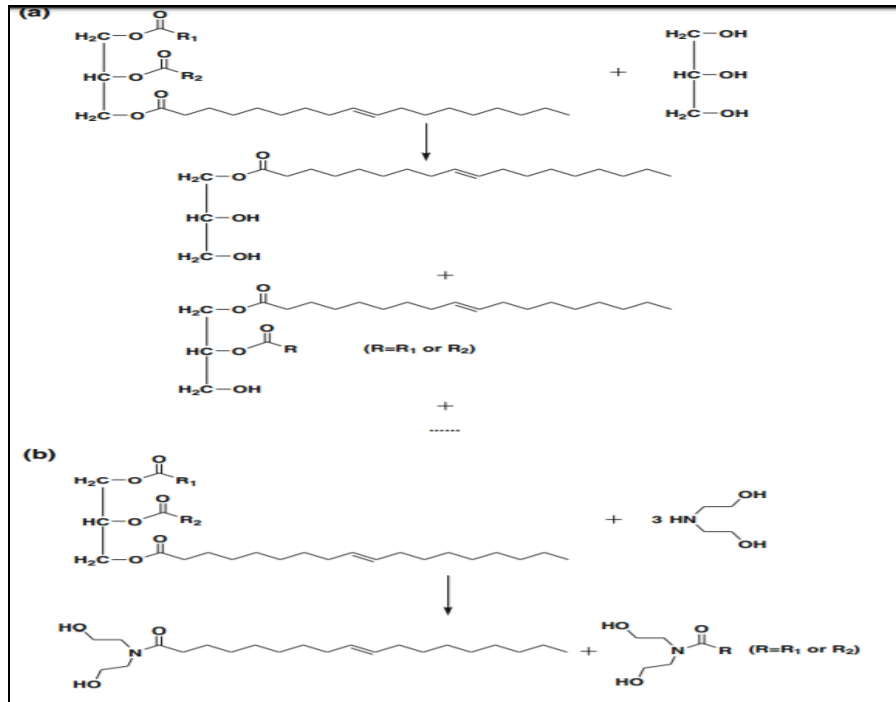


Şekil 3.14 Bitkisel Polioller' ün Tiyol-ene ile Üretimi [36]

3.3.5 Transesterifikasyon / Amidasyon Yöntemi

Transesterifikasyon ve amidasyonda polioller üretmek için bitkisel yağların yapıları ester moietilerini kullanan farklı bir yaklaşım kullanılmaktadır. En çok bitkisel yağların transesterifikasyonu için gliserol kullanılmıştır, ancak pentaeritritol ve trietanolamin gibi diğer alkollerin kullanımı da mevcuttur. Transesterifikasyon sırasında, az miktarda sabun ilavesi gliserol ve trigliserol arasındaki uyumluluğu artırabilen bir emülgatör olarak işlev görür. Trigliseridlerin üretim etkinliğini arttırmakta ve böylece monogliseridlerin üretim verimliliğini arttırmaktadır. Transesterifikasyon reaksiyonları çoğunlukla organik ve inorganik bazlarla katalize edilir. Örnek olarak sodyum, kalsiyum ve potasyum metoksitleri; sodyum

hidroksit ve kalsiyum hidroksit ve kurşun gibi metal oksitler ve kalsiyum oksitler. Bitkisel yağlardan transesterifikasyon ile üretilen polioller, gliserol (yani, gliseroliz) mono-, di- ve tri-gliseridlerin bir karışımıdır. Bu bileşenler arasında, her molekül içinde iki tane bulunan hidroksil grupları, PU üretimi için önemli bir rol oynamaktadır. Bitkisel yağların transesterifikasyonundan elde edilen poliollerin içindeki tüm hidroksil grupları -hintyağı hariç- polioller izosiyanatla çapraz bağlandığında gliserol omurgasında bulunan asit yan zincirlerin hepsi sarkık gibi davranır. Esneklik tercih edilen uygulamalar da bu sarkan zincirler plastikleştirilmesinden dolayı faydalıdır. Yüksek sertlik gerektiren uygulamalarda ise bu durum istenmeyen bir durumdur. Şekil 3.15’ de ayrıntılı olarak transesterifikasyon/amidasyon yöntemi şematik olarak gösterilmiştir [37].



Şekil 3.15 Gliserol ile Transesterifikasyon Yoluyla Bitkisel Yağ Esaslı Poliollerin Üretimi [37]

3.4 Bitkisel Poliöl Sentezinde Kullanılan Bitkisel Yağlar

3.4.1 Hint Yağı (Castor Oil)

Hint yağı, dünyanın en faydalı ve ekonomik, yenilebilir, uçucu olmayan, doğal bitkisel yağlarından biridir. Ricinus communis isimli bir bitkinin tohumundan

ekstrakte edilerek üretilir. Ana bileşeni risinoleik asittir (12-hidroksi-9-cis-oktadekanoikasit). Hint yağı %92-95 oranında risinoleik asit içeren trigliseritlerden oluşmaktadır. Trigliserit yağ asit zincirinin 12. karbonunda bir hidroksil grubu içerir. Yüksek viskoziteye, spesifik graviteye, alkollerde çözünebilirliğe ve optikçe aktifliğe sahiptir ve ileri bir modifikasyona gerek kalmadan poliöl olarak kullanılmaktadır. Kaplama, yapıştırıcı, boya, dolgu malzemeleri, enkapsülasyon ajanı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca içerdikleri trigliseritlerin hidrofobik özellikleri sayesinde poliüretanlara yüksek gerilme mukavemeti, uzama, termal kararlılık ve hidrolitik eğilimleri artması gibi kimyasal ve mekanik özellikler kazandırmaktadır [1].

İbrahim ve ark., 4,4'-difenilmetan diizosiyanat (MDI) ile transesterifikasyon ile elde ettikleri hint yağı bazlı bir poliöl reaksiyonu sonucu polimer elektrolitler için alternatif yenilenebilir poliüretan materyal sentezlemişlerdir. Ayrıca, butip poliüretanların fotoelektrokimyasal cihazlarda önemlibir şekilde kullanılabilceğini ve literatürde bu tip poliüre-tanların olmadığını bildirmişlerdir. Ağırlıkça farklı (%) lit-yum iyodür ve sodyum iyodür ilave edilerek poliüretan-LiI ve poliüretan-NaI elektrolit sistemi oluşturmuşlardır. İbrahim ve ark., bu sonuçlara göre, hint yağı poliollerini içeren poliüretanların polimer elektrolit araştırmalarında alternatif biyo bazlı polimer membranlar olarak kullanılabilirliğini göstermişlerdir [38].

3.4.2 Soya Yağı (Soybean Oil)

Soya fasulyesi, Glycine max tohumlarından elde edilir. Dünyada kolay ulaşılabilir bir bitkisel yağ kaynağıdır. Soya yağı hem doymuş hem de doymamış yağlı asitlerin trigliseritlerinden oluşur. Toplam yağ asidi miktarının %80-85'ini doymamış yağ asidi içeriği oluşturmaktadır. Trigliserit başına çift bağ sayısı 4.6' ya denk gelmektedir. Bu değer diğer doğal bitkisel yağlar arasında oldukça yüksektir. Bu özellik poliöl üretimi için büyük avantaj sağlar. Bu nedenle soya yağı poliöl sentezinde daha çok tercih edilmektedir. Soya yağı temelli polimerler, kaplamalar, mürekkepler, plastikleştiriciler, yağlayıcılar ve agrokimyasal ilaçların üretiminde petrokimyasal polimerlerin yerine kullanılmaktadırlar [39].

Soya yağı ile elde edilen polimerlerin petrol esaslı polimerlere göre birçok avantajı bulunmaktadır. Son on yılda modifiye edilmiş bitkisel yağlardan, özellikle soya yağından elde edilen polimerler ve uygulamaları giderek artmıştır. Soya yağının reaktif bölgeleri hem doğrudan polimerize edilmekte hem de modifiye edildikten sonra polimerize edilebilmektedir. Trigliserit molekülünün çift bağları ya serbest radikal ya da katyonik mekanizma ile doğrudan polimerize edilebilir. Bu nedenle bitkisel yağlar arasında soya yağı, poliöl sentezi için en iyi alternatif yenilenebilir kaynaktır [40].

İlaveten bitkisel yağlar arasından soya yağının çok olması, pahalı olmaması ve bazı diğer sebeplerle poliöl sentezinde kullanılan başlıca yeşil hammadde olmasını sağlamıştır. Soya yağı yüksek oranda doymamış yağdır (yüksek iyot değeri-120-140) ve doymamışlık oranı diğer bitkisel yağlardan yüksektir. Örneğin; palm yağı, mısır yağı, kolza tohumu yağı, ayçiçek yağı için iyot değerleri sırasıyla şöyledir; 64, 71, 84 ve 115' tir [23].

Javni ve ark., diaminler ile karbonil modifiye soya fasulyesi yağını reaksiyona sokarak bir izosiyanatsız poliüretan hazırlamışlardır. Karbonil modifiye soya yağı 1,2-etilendiamin, 1,4- bütilediamin ve 1,6- heksilendiamin gibi farklı diaminlerle 10 saat boyunca 70°C'de ve daha sonra 3 saat 100 °C'de reaksiyona sokulmuş ve poliüretan sentezlenmiştir. Sonuçlar, bitkisel poliollerle endüstriyel uygulamalar için gerekli olan mekanik özelliklere sahip ürünlerin hazırlanabileceğini göstermiştir [41].

Guo ve ark., sert poliüretan köpükler sentezlemek için soya fasulyesi yağı esaslı poliöl kaynağı kullanmıştır. Sentezledikleri soya esaslı köpükleri ısı ve termooksidatif davranışlar, termal bozulma ve termal oksidasyon bakımından incelemişler ve soya esaslı köpüklerin, petrokimyasal esaslı köpüklerden daha yüksek dayanıma sahip olduğunu belirtmişlerdir [35].

3.4.3 Kolza Tohumu Yağı (Rapeseed Oil)

Halk arasında kanola (Brassi-ca napus) yağı olarak bilinir. Yaklaşık olarak %61 oleik asit, %21 linoleik asit, %8 linolenik asit ve %10 diğer doymamış yağ

asitlerinden oluşur. Poliöl fonksiyonelliği ve sentezlenen poliüretanların çapraz bağ yoğunluğu yüksektir [42].

Fridrihsone ve ark., trietanolamin ve kolza tohumu yağından elde edilen poliollerden gözenekli poliüretan yapılar elde etmişler ve poliüretan yapılarının mekanik, fiziksel ve termal özellikleri, kohezyon enerji yoğunluğu etkisi, üretan grup konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi karakterize etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre, kohezyon enerji yoğunluğu ve üretan grubu konsantrasyonu arttıkça elde edilen poliüretan yapıların elastikiyet ve gerilme mukavemeti artmaktadır [39].

Zieleniewska ve ark., ağırlıkça farklı oranlarda kolza tohumu yağı esaslı ve petrokimyasal poliöl kullanarak yeni sert poliüretan köpük geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Kolza tohumu yağı esaslı poliölün elde edilen sert poliüretan köpüklerin özelliklerine etkisini ve elde edilen ürünleri endüstriyel uygulamalar açısından değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak sentezlenen malzemelerin boyutsal stabilitesi, su emme özelliği, sıkışma, yoğunluk, ufalanabilirlik ve yaşlanma dayanımının yüksek olduğunu tespit etmişlerdir [39].

3.4.4 Keten Tohumu Yağı (Linseed Oil)

Keten tohumu yağı, keten bitkisinin (*Linum usitatissimum*) tohumlarından çıkarılarak elde edilir. Keten tohumu yağının başlıca bileşenleri; α -linolenik asit (%60), linoleik asit (%29) ve oleik asit (%27) tir. Keten tohumu yağı, doymamış yağ asitleri bakımından zengindir ve nonkonjuge yağlara bir örnektir (Nari-ne ve Kong, 2005). İçerdiği çift bağ sayısı nedeniyle oksijen ve ışığa karşı oldukça hassastır. Bu nedenle endüstriyel uygulamalarda sıkça jelleşme problemleri ile karşılaşılabilir. Bu tür yağlardan yararlanılarak yapılan poliöl sentezinde bu dezavantajı gidermek için ışık geçirmeyen ve inert reaktör sistemleri kullanılmalıdır. Calvo-Correas ve ark., keten tohumu yağı esaslı poliöl ve 4,4-diizosiyanat difenilmetanlar kullanılarak sert poliüretan köpükler sentezlemişlerdir. Elde edilen sonuçlar keten tohumu yağından sentezlenen poliollerin kullanımı ile düşük yoğunluklu ve yüksek çapraz bağlı poliüretanların sentezlenebileceğini göstermiştir [43].

4.1 Kullanılan Ekipmanlar

4.1.1 Biyo Esaslı Poliöl (ESOPOL) Sentezi

Biyo esaslı poliöl sentezi için kullanılan ekipmanlar:

- Beş boyunlu cam reaksiyon balonu
- Soğutucu kondenser
- Isıtıcı ceket
- Mekanik karıştırıcı
- Hassas terazi

4.1.2 Poliüretan Sentezi

Poliüretan sentezi için kullanılan ekipmanlar:

- Üç boyunlu reaksiyon balonu
- Soğutucu kondenser
- Isıtıcılı manyetik karıştırıcı
- Mekanik karıştırıcı

4.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Poliüretan sentezinde poliöl kaynağı olarak kullanılacak olan biyo esaslı poliöl (ESOPOL) sentezi için epokside soya yağı, metal etil keton ve katalizör bileşenleri kullanılmıştır. Poliüretan sentezinde kullanılan başlıca bileşenler ise; poliöl, poliizosiyanat, çözücü, katalizör, zincir uzatıcılar, CuMOF ve ZIF-8 metal organik kafes kullanılmıştır.

PU sentezlerinde, poliöl kaynağı olarak petrokimyasal, biyo esaslı ve bunların hibrit karışımlarından oluşan polioller kullanılmıştır. Petrokimyasal poliöl kaynağı olarak Politetrametileneter glikol (PTMEG), Polipropilen Glikol (PPG), Polikarbonat Poliöl (PC Poliöl), biyo esaslı poliöl olarak ise epokside soya yağından sentezlenen poliöl (ESOPOL) kullanılmıştır. İzosiyanat kaynağı olarak 4,4'-disikloheksilmetan diizosiyanat (H₁₂MDI), izoforondiizosiyanat (IPDI) ve difenilmetan diizosiyanat (MDI); katalizör kaynağı olarak dibütildin dilaurat (DBTDL), viskozite ayarlayıcı ve çözücü olarak dimetilformamid (DMF) ve zincir uzatıcı olarak 1,4 bütandiol kullanılmıştır.

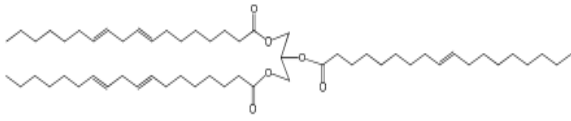
PU sentezinde, optimum NCO/OH oranı 1,5, optimum reaksiyon sıcaklığı 75°C, reaksiyon süresi 4,5 saat, çözücü oranı ise 75/25 olarak tespit edilmiş ve sentez sırasında izosiyanat ilavesinin iki aşamada yapılmasının, sentezlenen poliüretanın daha iyi mekanik özelliklere sahip olmasını sağladığı görölmüştür.

İzosiyanat ilavesinin iki adımda gerçekleştirilmesi ile ilk olarak poliöl ve izosiyanat tepkimeye girerek ön polimer oluşturur. Bu ön polimer viskoz bir sıvı ya da düşük erime noktalı katı haldedir. İkinci adımda ön polimer, yüksek moleköl ağırlıklı polimer elde etmek üzere diöl veya diamin zincir uzatıcı ile reaksiyona sokulur. Bu adım zincir uzatma veya "chain extension" olarak adlandırılır. Böylece polimer zinciri tek adım yönteminde gözlenen rasgele dizilişe göre sert-yumuşak-sert sıralamasında daha düzenli olur. Bu yapısal düzen, poliüretana daha iyi mekanik özellikler sağlar. Çünkü sert segmentler daha kolay toplanabilir veya kristalize olabilir ve bu da fiziksel çapraz bağ noktalarını oluşturur [44].

4.2.1 Biyo Esaslı Poliöl (ESOPOL) Sentezi

Biyo esaslı poliöl sentezi için kullanılan kimyasal maddeler Tablo 4.1' de yer almaktadır.

Tablo 4.1 Biyo Esaslı Polioli Sentezinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Madde	Kimyasal Formül	Kısaltma
Epokside Soya Yağı		ESO
Metil Etil Keton	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	MEK

4.2.1.1 Epokside Soya Yağı (ESO)

Soya, yüksek oranda yağ ve protein içerir. Yağlı ve tohumlu bitkidir. %40 protein, %30 karbonhidrat ve yaklaşık %20 yağ içerir. Soya fasulyesinin bileşimi Şekil 4.1' de gösterilmektedir [6].



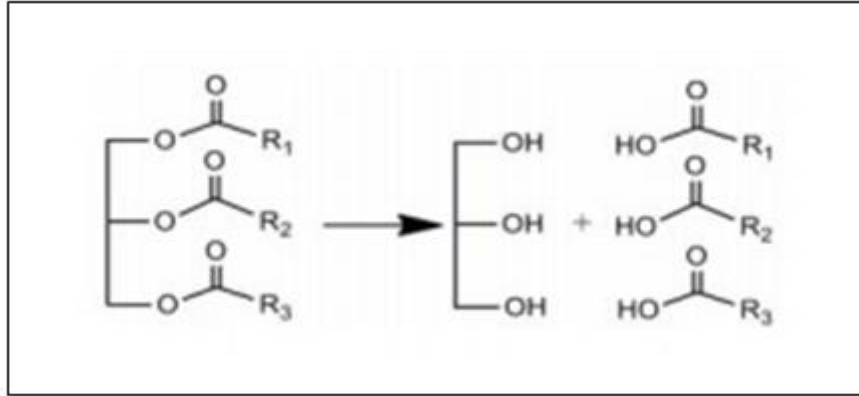
Şekil 4.1 Soya Fasulyesinin Bileşimi [6]

Soya yağı doymamış oleik, linoleik ve linolenik gliserol esterlerin ve doymuş palmitik, stearik asitlerin karışımından oluşur. Her bir trigliserit molekülünde ortalama 4,2 çift bağ bulunur. Soya yağı çift bağlar üzerinden kimyasal modifikasyona en uygun yağlardan biridir. Soya yağının yağ asidi bileşimi Tablo 4.2' de görülmektedir [6].

Tablo 4.2 Soya Yağının Yağ Asidi Bileşimi [40]

Bitkisel Yağ	Yağ Asidi, % Ağırlık				
	Palmitik	Stearik	Oleik	Linoleik	Linolenik
Soya yağı	11,0	4,0	23,4	53,3	7,8

Trigliseritler, gliserine bağı yağ asitlerinin esterleri olup bitkisel yağların yapıtaşıdır. Bitkisel yağların kimyasal ve fiziksel özellikleri, üzerinde bulunan çift bağların sayısı ve bu çift bağların buldukları konuma göre farklılık göstermektedir. Bitkisel yağların yapısında bulunan yağ asitleri Şekil 4.2' de verilmiştir [45].



Şekil 4.2 Trigliseritlerin Yapısı [45]

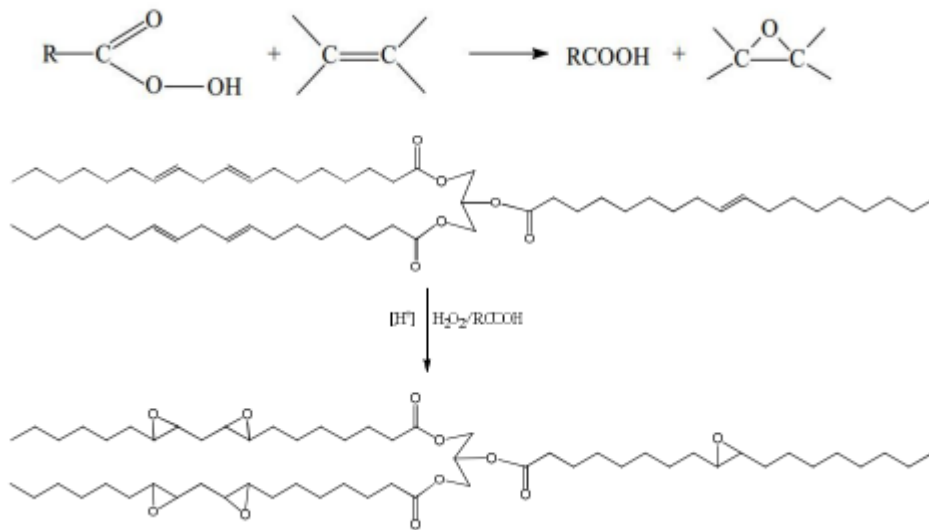
Yağ asitleri genellikle doymuş, tekli doymamış ve çoklu doymamış olmak üzere 3 farklı yapıdadır. Doymuş yağ asitleri kararlıdır. Fakat doymamış asitleri oksidasyona duyarlıdır. Çift bağlar ne kadar fazla ise oksidasyona duyarlılık o kadar yüksek olur [45].

Bitkisel yağlar, petrol türevi materyallerin yerine geçen materyalleri üretmek için enzimatik veya kimyasal olarak işlenebilir ve yenilenebilir kaynaklardır. Oleik, linoleik ve linolenik grupları yönünden zengin olan bitkisel yağların doymamışlığı, kimyasal olarak epoksi grupların sentezi için önemlidir [46].

Oksiran halkası, doymamış hidrokarbon zincirlerinin epoksidasyonu sonucu oluşur. Yüksek reaktivitesi sebebiyle çeşitli kimyasalların sentezi için aktif bir ara ürün olarak görev yaparlar. Oksiran halkasının açılması sonucunda alkoller, glikoller, karbonil bileşikleri, olefinik bileşikler ve poliesterler, poliüretanlar ve epoksi reçinesi gibi polimerler elde edilmektedir. Epoksidasyon yöntemleri, epoksidasyon için kullanılan tepkenlerin ve katalizörlerin niteliğine bağlı olarak duruma göre değişirmektedir [47].

Epositlenmiş soya yağı iki yöntemle oluşmaktadır. Literatür bilgilerine göre birincisinde NaBO_3 , $4\text{H}_2\text{O}$, Ac_2O ve CH_2Cl , ikincisinde ise %50 H_2O_2 (Na_2WO_4 and H_2WO_4) katılarak ve farklı işlemlerden geçirilerek elde edilmiştir. İki yöntemde de epokside soya yağından poliöl elde etmek için elde edilen epoksitlenmiş soya yağları daha sonra $65-70\text{ }^\circ\text{C}$ ' de (% 8 H_2SO_4 ile) hidroksile edilmiştir [48].

Epokside soya yağı elde etmek için uygulanacak reaksiyonlardan biri, çift bağların bir kısmının veya tamamının epoksi halkalarına dönüştürüldüğü epoksidasyondur. Oleofilik tipteki moleküllerden epoksitler elde etmek için bilinen dört teknoloji vardır. İlk ve en yaygın olanı perkarboksilik asitlerle epoksidasyondur. Bu yöntem, perasetik ve performik asit gibi doymamış yağların bir perkarboksilik asit ile reaksiyona girdiği Prileschajew reaksiyonudur. Perasitler, hidrojen peroksit varlığında karboksilik asitlerden oluşur. Sülfürik asit gibi çözünür mineral asitler bu reaksiyonu katalizler. Bu yöntem sanayide yaygın olarak kullanılmaktadır. Çift bağların oksiran halkalarına dönüşümü Şekil' de gösterilmektedir. Epokside soya yağı üretmek için uygulanan ikinci yöntem, organik ve inorganik peroksitlerle epoksidasyondur. Buna alkalın, nitril hidrojen peroksit epoksidasyonu ve geçiş metali katalize epoksidasyon da dahildir. Üçüncü yöntem, hipohalous asitleri ve bunların reaktif olarak tuzlarını kullanarak halohidrinlerle epoksidasyon, dördüncü yöntem ise moleküler oksijen ile epoksidasyondur. Çift bağlardan oksiran halkalarının oluşum reaksiyonu Şekil 4.3' de gösterilmektedir [49].



Şekil 4.3 Çift Bağlardan Oksiran Halkalarının Oluşum Reaksiyonu [49]

Epoksidasyon, trigliserit için reaktif bir fonksiyonel grup oluşturur ve polimerizasyon için uygun hale getirir. Ek olarak, ESO ticari polimerlerde plastikleştirici olarak kullanılabilir. Bitkisel yağlardaki uzun yağ asidi zincirleri, epoksi homopolimerler, poliüretanlar, poliesterler gibi kırılabilir polimer sistemleri için esneklik ve tokluk sağlar. Soya yağı, düşük maliyet ve linoleik ve linolenik asit yüzdesine bağlı olarak daha fazla doymamışlık nedeniyle epoksidasyon için avantajlı yağdır [49].

Deneyisel çalışmada poliöl sentezinde bitkisel yağ olarak Plastifay Kimya Endüstri A.Ş' den temin edilen epokside soya yağı kullanılmıştır. Epokside soya yağının özellikleri Tablo 4.3' de verilmiştir [48].

Tablo 4.3 ESO' nun Özellikleri

Özellik	Değer
Oksiran İndeksi %	6-7
İyot Numarası	117-140
Yoğunluk (15 °C)	0,910- 0,934
Molekül ağırlığı (g/mol)	850-870
Nem	0,02

4.2.1.2 Metil Etil Keton (MEK)

Poliöl sentezi için kullanılan metil etil keton ise J.T Baker Firması'ndan temin edilmiştir ve Tablo 4.4' te özellikleri verilmiştir.

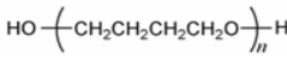
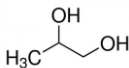
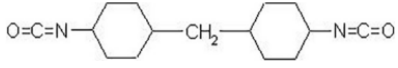
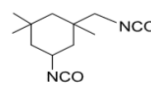
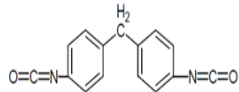
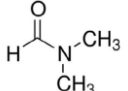
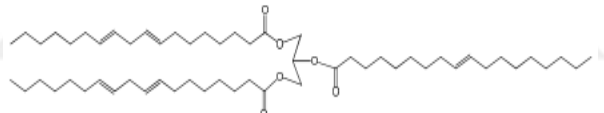
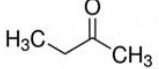
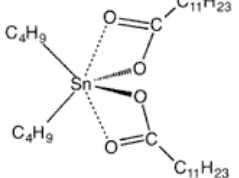
Tablo 4.4 Deneyisel Çalışmada Kullanılan MEK Özellikleri

Özellik	Değer
Kimyasal formülü	C ₄ H ₈ O
Molekül ağırlığı	72,11 g/mol
Yoğunluk	0,797 g/cm ³
Fiziksel görünüş	Renksiz ve sıvı

4.2.2 Poliüretan Sentezi

Poliüretan sentezi için kullanılan kimyasal maddeler Tablo 4.5' de yer almaktadır.

Tablo 4.5 Poliüretan Sentezinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Madde	Kimyasal Formül	Kısaltma
Politetrametileneter Glikol (Mn= 1000 g/mol)		PTMEG
Polipropilen Glikol (Mn= 425 g/mol)		PPG 425
Polikarbonat Polioliol (Mn= 2000 g/mol)	-	PC Polioliol
Disikloheksilmetan-4,4'-diizosiyanat		H ₁₂ MDI
İzoforondiizosiyanat		IPDI
Difenilmetandiizosiyanat		MDI
Dimetilformamid		DMF
Epokside Soya Yağı		ESO
Metil Etil Keton		MEK
1,4-bütandiol	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-
Dibütiltindilaurat		DBTDL

4.2.2.1 Polioller

Deneyisel çalışmalarda petrokimyasal polioliol kaynağı olarak Politetrametileneter glikol (PTMEG), Polikarbonat Polioliol (PC Polioliol), Polipropilen Glikol (PPG 425, Mw=425 g/mol) ve biyo esaslı polioliol kaynağı olarak ise (ESOPOL) kullanılmıştır.

- **Politetrametileneter Glikol (PTMEG)**

Wax formunda, oda sıcaklığında erimeye yatkın düşük kristalli katı formundadır. Tetrafuranın polimerizasyonu sonucunda üretilir. Polikaprolaktonlar ve adipat-poliesterler ile karşılaştırıldığında, daha düşük kristalliğe, daha düşük erime noktasına ve daha düşük viskoziteye sahiptir. Bu tip polieterler, termoplastik poliüretan üretiminde kullanılır [25].

PTMEG; çok çeşitli sanayilerde emülgatör, yağlayıcı ve kalıp ayırıcı olarak kullanılmaktadır [50].

Deneyel çalışmalarda petrol esaslı polioliol kaynağı olarak kullanılan PTMEG 1000' in özellikleri Tablo 4.6' da verilmiştir.

Tablo 4.6 Deneyel Çalışmada Kullanılan PTMEG 1000' in Özellikleri

Özellikler	PTMEG 1000
Molekül Ağırlığı, g/mol	950-1050
Hidroksil Sayısı, mg KOH/gm	106,9-118,1
Viskozite 40° C' de, cP	260-320
Erime Noktası, ° C	25-33
Yoğunluk, 40° C, g/mL	0,97
Refraktif Index, Nd 25	1464

- **Poli (Propilen Glikol)**

Deneyel çalışmalarda petrol esaslı polioliol kaynağı olarak kullanılan Poli (propilen glikol) (PPG 425)' ün özellikleri Tablo 4.7' de verilmiştir [51].

Tablo 4.7 Deneyel Çalışmada Kullanılan PPG425' in Özellikleri

Özellikler	PPG425
Moleküler Formülü	C ₆ H ₁₄ O ₃
Molekül Ağırlığı, g/mol	425
Yoğunluk, g/mL	10000
Kırılma İndeksi	1,4465 – 1,4505
Özgül Ağırlık	1
Viskozite, mm ² /s (25°C)	80
Kaynama Noktası, °C	200
Erime Noktası, °C	-25

- **Polikarbonat (PC) Poliol**

Deneyisel çalışmalarda kullanılan alifatik polikarbonat diol kaynağının ticari adı Oxymer HD56' dır. Oxymer HD56'nın özellikleri Tablo 4.8' de verilmiştir.

Tablo 4.8 Deneyisel Çalışmada Kullanılan Oxymer HD56' nın Özellikleri

Özellikler	OXYMER HD56
Molekül Ağırlığı	2000
Hidroksil Sayısı, mg KOH/gm	50-60

4.2.2.2 İzosiyanatlar

Deneyisel çalışmalarda izosiyanat kaynağı olarak disikloheksilmetan-4,4'-diizosiyanat H₁₂MDI, izoforondiizosiyanat (IPDI) ve difenilmetan diizosiyanat (MDI) kullanılmıştır.

- **Disikloheksilmetan-4,4'-diizosiyanat (H₁₂MDI)**

Alifatik diizosiyanat kaynağıdır. H₁₂MDI hidrojenlenmiş MDI' dır. MDI hidrojenlenir ve daha sonra fosgen ile reaksiyona sokulması sonucunda H₁₂MDI elde edilir. Erime sıcaklığı 19-23 °C' de olup oda sıcaklığında sıvı formdadır. Ticari ürün farklı izomerlerin karışımı şeklindedir.

Çalışmada kullanılan diizosiyanat bileşiği, Bayer firmasından temin edilen Vestanat ticari isimli, disikloheksilmetan-4,4'-diizosiyanat (H₁₂MDI)'ın özellikleri Tablo 4.9' da verilmiştir [48].

Tablo 4.9 Deneyisel Çalışmada Kullanılan H₁₂MDI' in Özellikleri [48]

Özellikler	H ₁₂ MDI
NCO içeriği, wt %	33,5
Safılık, wt %	≥ 99,5
Toplam Klorür, ppm	≤ 10
Hidrolize Edilebilir Klorür, ppm	≤ 10
Yoğunluk 23°C' de, g/cm ³	~ 1,07
Viskozite 23°C' de, mPa.s	~ 35
Molekül Ağırlığı, g/mol	250
Fonksiyonalite	2
Buhar Basıncı 25°C' de, hPa	~ 2,1x10 ⁻⁵
Parlama Noktası (kapalı kapta)	~ 200°C
Kristalleşme	~ 25 °C

- **İzoforondiizosiyanat (IPDI)**

Deneyisel çalışmada kullanılan diğer alifatik izosiyanat kaynağı izoforondiizosiyanat (IPDI)' dır. İzopron, HCN ile reaksiyona girer, elde edilen siyanoketon aminleme ile IPDA oluşturmak üzere indirgenir. IPDA'nın fosgen ile reaksiyona girmesi sonucunda IPDI elde edilir. Oda sıcaklığında sıvı formdadır. Ticari IPDI 75:25 oranında cis ve trans izomerlerinin karışımıdır [25].

- **Difenilmetandiizosiyanat (MDI)**

Deneyisel çalışmada kullanılan diğer aromatik izosiyanat kaynağı ise Difenilmetandiizosiyanat (MDI)' dır.

MDI çeşitli form ve ürünlerle tedarik edilebilmektedir. Çoğu, polimerik MDI şeklinde satılır. Rijit köpük üretiminde kullanılan kalitedekiler tipik olarak %30-40 saflıktaki MDI içerir. Denge MDI' nin diğer izomerleri bunların dimerleri ve trimerleridir.

1960' lı yılların başlarında geliştirilmiştir. 38 °C erime sıcaklığına sahip olup oda sıcaklığında beyaz katı formdadır. Anilin ve formaldehidin kondenzasyonu ile oluşan metilen dianilinin (MDA) fosgen ile reaksiyonu sonucunda elde edilir. Ticari MDI %98 4,4 MDI ve küçük bir miktar 2,4 izomerinden oluşur.

4.2.2.3 Zincir Uzatici

Deneyisel çalışmada kullanılan zincir uzatici, 1,4-bütandiol (1,4-BDO) olup, bazı özellikleri Tablo 4.10' da verilmiştir.

Tablo 4.10 1,4-Bütandiol' ün Kimyasal Özellikleri

Özellikler	Değer
Molekül Ağırlığı, g/mol	90,12
% Nem (Karl Ficher), ppm	0,04 max
Kaynama noktası, °C	228
Yoğunluk, cm ³	1,17

Zincir uzatici olarak reaksiyona giren hammaddelerin ağırlıklarının toplamının % 0,1-0,5' i oranında 1,4-bütandiol kullanılmıştır.

4.2.2.4 Viskozite Ayarlayıcı ve Çözücü

Deneyisel çalışmada kimyasal çözücü ve viskozite ayarlayıcı olarak dimetilformamid (DMF) kullanılmıştır. DMF, diğer düşük fiyatlı çözücülere göre pratik çalışma viskozitelerinde daha fazla katı madde çözebilmesi nedeniyle daha ekonomiktir ve daha çok tercih edilmektedir. DMF'in kimyasal özellikleri Tablo 4.11' de verilmiştir.

Tablo 4.11 Dimetilformamid'in Kimyasal Özellikleri

Özellikler	Değer
Molekül ağırlığı, g/mol	73,09
% Nem (Karl Ficher)	Max 190
Kaynama noktası, °C	153
Yoğunluk, g/mol	0,9445

4.2.2.5 Katalizör

Deneyisel çalışmalarda PU reaksiyonlarında katalizör olarak dibültindilaurat (DBTDL) kullanılmıştır.

Tablo 4.12' de DBTDL'in kimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.12 Dibültindilaurat'ın Kimyasal Özellikleri

Özellikler	DBTDL
Kimyasal formülü	$C_{32}H_{64}O_4Sn$
Molekül ağırlığı	631,56 g/mol
Yoğunluk	1,066 g/ml

Katalizör; sentez için kullanılan tüm hammaddelerin ağırlıklarının toplamının %0,1-0,5' i oranında kullanılmıştır. Katalizör daha fazla miktarda kullanıldığında viskozitenin artışı çok hızlı olacağından uygulama problemlerine yol açmaktadır.

4.2.2.6 Metal Organik Kafes (MOF)

Deneysel çalışmalarda, sentezlenen PU filmlere antibakteriyel özellik kazandırmak amacıyla metal organik kafes olarak CuMOF ve ZIF-8 kullanılmıştır.

ZIF-8 ($Zn(C_4H_5N_2)_2$, 0,35 g/cm³, Basolit Z1200) bir çinko 2-metilimidazolat bileşiğidir. Zeolitik imidazolat kafes yapılar (ZIFs), Zn²⁺ veya Co²⁺ gibi metal iyonlarının ditopik olarak N atomları ile bağlandığı, tetrahedral birimlerin bağlı ağları üzerine inşa edilen zeolitlere benzer yapılara sahip g

Bakır esaslı MOF (CuMOF) nanokristallerinin sentezinde, metal bileşiği olarak bakır asetat monohidrat kullanılmıştır ve özellikleri Tablo 4.13' de listelenmiştir.

Tablo 4.13 Bakır Asetat'ın Özellikleri

Özellik	Değer
Kimyasal formülü	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$
Molekül ağırlığı	181,63 g/mol
Yoğunluk	1,88 g/cm ³

Bakır esaslı MOF (CuMOF) nanokristallerinin sentezinde organik ligand olarak 1,4-benzotrikarboksilik asit (BTC) kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 210,14 g/mol'dür ve kimyasal formülü $C_6H_3-1,2,4-(COOH)_3$ şeklindedir.

4.3 Deneysel Çalışmalar

4.3.1 Biyo Esaslı Polioli Sentezi

Çalışmanın ilk aşamasında petrokimyasal esaslı polioller ile bitkisel esaslı poliollerin özelliklerini karşılaştırmak amacıyla epoksidede soya yağı (ESO) ve farklı substitüentlerin reaksiyonu ile bitkisel polioller sentezlenmiştir. Bitkisel polioli sentezinde, Amberlist-15 katalizörü varlığında metil etil keton (MEK) ile halka açma reaksiyonları yardımıyla epoksidede soya yağı (oksiran içeriği: % 6-7) kullanılarak epoksidede soya yağı esaslı polioli (ESOPOL) hazırlanmıştır.

Bitkisel polioli sentezleri, sabit sıcaklığa ısıtma ve soğutma yapabilen ısıtıcı cekete yerleştirilmiş ve mekanik karıştırılmalı beş boyunlu cam reaktörde, inert azot gazı ortamında yapılmıştır. Cam reaktöre önce epoksidede soya yağı ve katalizör eklenerek karışım homojen hale gelecek şekilde 300 rpm hızda karıştırılarak

100°C'ye ısıtılmıştır. Reaksiyon karışımı 100 °C'ye geldiğinde karışıma MEK eklenerek reaksiyona 24 saat 100°C'de devam edilmiştir. Reaksiyon tamamlandığında ısıtıcı kapatılarak karışımın oda sıcaklığına soğuması beklenmiştir. Soğutma süresince oluşan bitkisel poliöl'ün nem değerini düşürmek için yatay kondenser sistemi ile azot gazı geçirilmiştir. Son olarak biyo esaslı poliöl süzülerek katalizör uzaklaştırılmıştır.

Bitkisel poliöl sentezi deney düzeneği Şekil 4.4' de verilmiştir.



Şekil 4.4 Biyo Esaslı Poliöl Sentezi Deney Düzeneği

4.3.2 Metal Organik Kafes (MOF) Sentezi

4.3.2.1 CuMOF Sentezi

CuMOF sentezi için ilk olarak çizelge 4.13'de belirtilen iki ayrı çözelti iki farklı erlende hazırlanmıştır. Daha sonra ikinci çözelti birinci çözeltiliye eklendikten sonra karışıma 0,5 ml trietilamin eklenir. 700 – 800 rpm hızda çözelti 23 saat süresince, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Reaksiyon süresi sonunda oluşan CuMOF nanokristalleri santrifüj ile 5000 rpm hızda ayrılarak yıkama işlemleri yapılır. Yıkama işlemi üç kez DMF ve üç kez DCM ile gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.14' de CuMOF sentezi için hazırlanan çözeltiler ve kullanılan malzemeler ile miktarları listelenmiştir.

Tablo 4.14 CuMOF Sentezinde Kullanılan Malzemeler ve Miktarları

1. Çözelti	2. Çözelti
1, 3, 5 Benzentrikarboksilik asit: 4,8 mmol	Bakır asetat monohidrat: 8,9 mmol
EtOH: 137 mmol	EtOH: 137 mmol
DMF: 103 mmol	DMF: 103 mmol
H ₂ O: 444 mmol	H ₂ O: 444 mmol

4.3.2.2 ZIF-8 Sentezi

ZIF-8 sentezi için ilk olarak Tablo 4.15' de belirtilen çözeltiler ayrı beherlerde hazırlanmıştır. Daha sonra ikinci çözelti birinci çözeltiliye eklenerek elde edilen renksiz ve şeffaf çözelti 1 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda oluşan beyaz renkli kristaller santrifüjlenerek ayrılmıştır ve üç kez metanol ile yıkandıktan sonra taze metanolde kullanılıncaya kadar bekletilmiştir. Karakterizasyon için analizlerde kullanılacak ZIF-8 nanokristalleri 105°C' de kurutulmuştur.

Tablo 4.15 ZIF-8 Sentezinde Kullanılan Malzemeler ve Miktarları

1. Çözelti	2. Çözelti
Çinko nitrat hekza hidrat: 1.23 mmol (Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O)	2-metil imidazole: 9,88 mmol
Metanol: 616 mmol	Metanol: 616 mmol

4.3.3 Poliüretan Sentezi

Yapılan deneysel çalışmalarda amaç; biyo esaslı polioller ve bunların petrol esaslı polioller ile karışımlarından oluşan hibrit polioller sistemleri ile petrol esaslı polioller ile sentezlenen poliüretanların kalitesinde poliüretan sentezi gerçekleştirmektir.

Poliüretan sentezleri, üç boyunlu balonda ve sabit sıcaklık kontrollü sıcak yağ banyosu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonuna kadar mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır ve ortamdaki nem ve oksijeni uzaklaştırmak için azot gazı geçirilmiştir.

Reaksiyon balonuna poliöl, DMF ve katalizörün hesaplanan miktarları eklenmiştir ve karışım 75 °C reaksiyon sıcaklığına ulaştıktan sonra reaksiyon karışımına hesaplanan izosiyanat miktarın yarısı ilave edilerek reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon 1,5 saat sürdürüldükten sonra izosiyanatın kalan kısmı eklenmiştir. Tez çalışması kapsamında belirlenen reaksiyon süresi tamamlandığında reaksiyon karışımına zincir uzatıcı ilave edilerek 30 dk karıştırıldıktan sonra reaksiyon sonlandırılmıştır.

PU sentezlerinde; NCO/OH oranı 1,5 olacak şekilde belirlenmiş ve izosiyanat ile kullanılan poliöl miktarları bu orana göre hesaplanmıştır.

Poliüretan sentezi için kullanılacak poliöl, izosiyanat, çözücü miktarlarının hesaplanmasında aşağıdaki formüllerden yararlanılmıştır.

$$\text{Poliöl Eşdeğer Ağırlığı} = (56,1 \times 100) / (\text{OH Sayısı} + \text{Asit Sayısı}) = 1700 / \% \text{OH} \quad (4.1)$$

$$\text{İzosiyanat Eşdeğer Ağırlığı} = 4200 / \% \text{NCO} \quad (4.2)$$

Poliüretan sentezlerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 4.5' de gösterilmiştir.



Şekil 4.5 Poliüretan Sentezi Deney Düzeneği

4.3.3.1 PU/CuMOF ve PU/ZIF8 Nanokompozit PU Filmlerin Sentezi

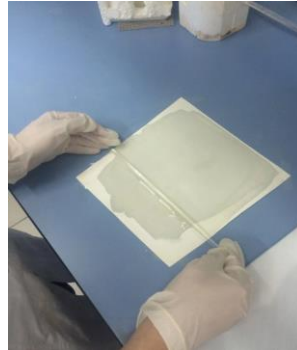
Sentezlenen bitkisel PU filmlerden film oluşumunun gayet iyi gözlemlendiği filmlere MOF eklenerek PU-MOF nanokompozit filmleri sentezlenmiştir. Bu filmlerin antibakteriyel özellik göstermesi beklenmektedir. Çalışmada, CuMOF ve ZIF-8 kullanılmıştır. Sentezlenen PU/MOF (PU-31-35) nanokompozit filmler Tablo 4.16' da CuMOF ve ZIF-8 katkı olarak sınıflandırılmıştır.

Tablo 4.16 MOF Katkılı PU Filmlerin Bileşimleri

PU Film	Biyo Esaslı Poliol ESOPOL-3	Petrol Esaslı Poliol (% Ağ. PTMEG)	İzosiyanat H ₁₂ MDI	Nanokristal Türü / % Ağ. Miktarı
PU-31	30	70		
PU-32	50	50		CuMOF/1
PU-33	70	30		
PU-34	50	50		ZIF-8/1
PU-35	70	30		

4.3.4 Poliüretan Filmlerin Hazırlanması

Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra sentezlenen poliüretan transfer kâğıdına homojen olarak dağılmıştır ve etüvde DMF uzaklaştırılarak 24 saat 105⁰C' de kurutulmuştur. Sentezlenen filmlerin transfer kâğıdından ayrılabilir, esnek ve dayanıklı özelliklerde olması incelenmiştir. Transfer kâğıdına PU filmlerin çekilmesi Şekil 4.6' da ve Şekil 4.7' de gösterilmiştir.



Şekil 4.6 Transfer Kağıdına Film Çekilmesi



(a)



(b)

Şekil 4.7 (a) PU/CuMOF Film, (b) PU Film Görüntüleri

Bu tez çalışmasında; bitkisel yağdan polioller sentezi, bitkisel polioller, bu bitkisel poliollerin petrokimyasal türevli polioller ile karışımlarından oluşan hibrit poliollerin petrokimyasal türevli polioller kullanılarak esnek poliüretanların sentezi açıklanmaktadır.

Çalışmanın ilk aşamasında petrokimya kökenli polioller kullanılarak esnek film haline gelebilen poliüretan sentez koşulları belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında, halka açma reaksiyonları ile biyo esaslı polioller için epokside soya fasulyesi yağı (ESO) ve farklı substituentler reaksiyona sokulmuştur. Çalışmanın son aşamasında ise farklı yüzdelerde hammaddeler kullanılarak poliüretan sentezleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ilerleyen bölümlerinde poliüretan sentezi yapılırken sisteme CuMOF ve ZIF-8 ilave edilerek, PU/CuMOF ve PU/ZIF-8 nanokompoziti içeren filmler sentezlenmiştir. CuMOF ve ZIF-8 kullanılmasının amacı elde edilen poliüretan filme antibakteriyellik özelliği katabilmektir.

Sentezlenen poliüretan filmlerin kimyasal yapıları, FTIR spektrumları ile doğrulanmıştır. Ayrıca esneyebilme özelliğine sahip olan poliüretan filmlerin mekanik testler ile kopma mukavemeti ve uzama miktarı değerleri belirlenmiştir.

5.1 PU Sentezlerinde Optimum Reaksiyon Koşullarının Belirlenmesi

Çalışmanın ilk aşamasında petrokimya kökenli polioller kullanılarak esnek film haline gelebilen poliüretanlar için optimum sentez koşulları, reaksiyon sıcaklığı, poliüretan sentez basamakları süreleri, toplam reaksiyon süresi, en iyi film elde edilebilen NCO/OH oranı, 1,4-bütandiol ekleme zamanı belirlenmeye çalışılmıştır. Tablo 5.1' de belirtilen oranlarda polioller ve izosiyanat kaynakları kullanılarak, farklı sıcaklıklarda ve farklı reaksiyon sürelerinde poliüretan film sentezleri yapılmıştır.

Tablo 5.1 PTMEG ile Sentezlenen Poliüretan Filmlerin Bileşimleri

PU Film	Poliol (PTMEG) % Ağır.	İzosiyanat Kaynağı	NCO/OH Oranı
PU-01	100	MDI	1/1
PU-02	100	MDI	1,2/1
PU-03	100	MDI	1,5/1
PU-04	100	H ₁₂ MDI	1/1
PU-05	100	H ₁₂ MDI	1,2/1
PU-06	100	H ₁₂ MDI	1,5/1
PU-07	100	IPDI	1/1
PU-08	100	IPDI	1,2/1
PU-09	100	IPDI	1,5/1

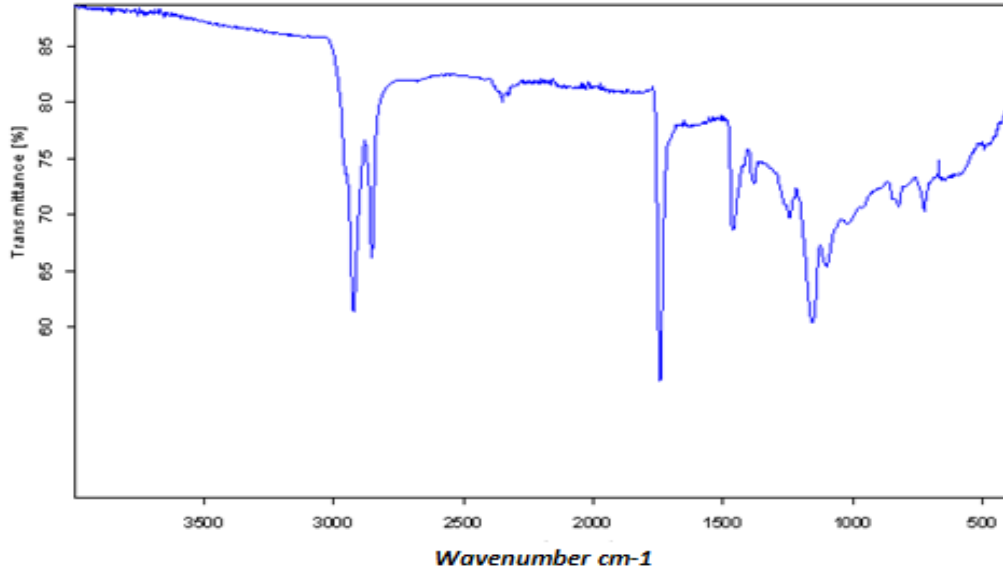
Elde edilen sonuçlara göre, petrokimyasal polioller kullanılarak yapılan sentezlerde en iyi film 75 °C reaksiyon sıcaklığında, 4,5 saat reaksiyon süresinde, katalizör olarak % 0,1 oranında DBTDL ve çözücü olarak 75/25 oranında DMF kullanıldığında elde edilmiştir. Tespit edilen bu reaksiyon parametrelerinden çalışmanın son aşamasında yararlanılacaktır.

5.2 Sentezlenen Biyo Esaslı Poliollerin Karakterizasyonu

Çalışmanın ikinci aşamasında epokside soya yağı ile katkı olarak farklı oranlarda MEK eklenerek biyo esaslı polioller sentezlenmiştir. Sentezlenen ESOPOL' lerin OH sayısı (ASTM D 4274) ve nem miktarı (ASTM D4672-00) analizlerinin sonuçları Tablo 5.2' de gösterilmektedir.

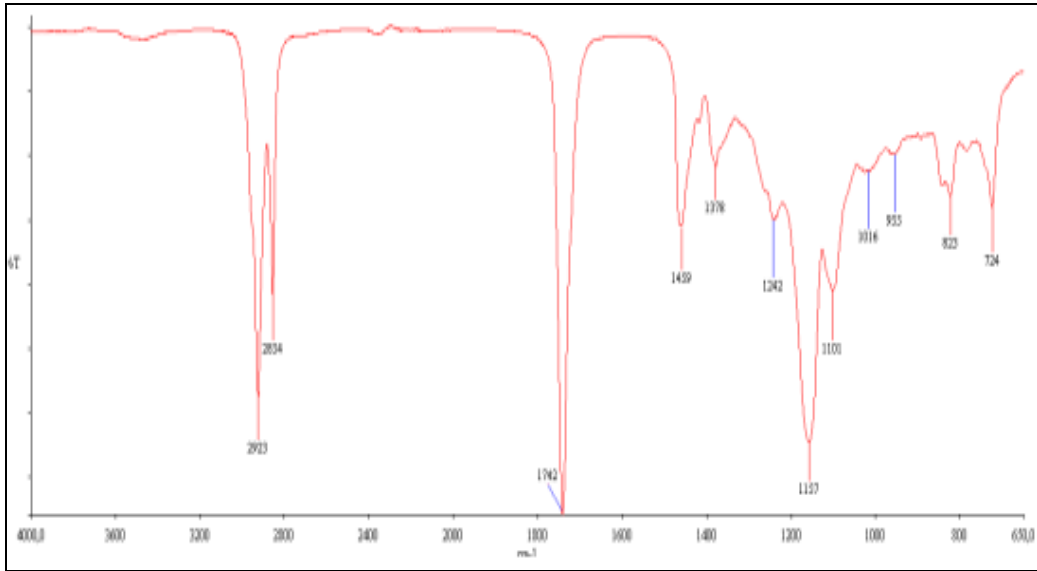
Tablo 5.2 Sentezlenen Biyo Esaslı Poliollerin Özellikleri

Poliol	ESOPOL Oranı	Hidroksil Sayısı mgKH/g	Nem Miktarı (%)
ESOPOL-1	1:1	80,6	0,142
ESOPOL-2	1:2	96,4	0,315
ESOPOL-3	1:3	103	0,132



Şekil 5.1 Epokside Soya Yağının FTIR Spektrumu

Şekil 5.1' de epokside soya yağının FTIR spektrumu gösterilmektedir. Epokside soya yağının FTIR spektrumunda, 750-850 arası görülen pikler epoksi halkası deformasyon pikleri olup, epokside soya yağı için belirleyici piklerdir.



Şekil 5.2 ESOPOL-3 FTIR spektrumu

Farklı yüzdelerde kimyasallar ve epokside soya yağı kullanılarak gerçekleştirilen bitkisel polioller sentezlerinde, ESOPOL-1 ve ESOPOL-2 poliollerinin yeterli viskoziteye ulaşamadığı sonucuna varılmıştır. Sentezlenen bitkisel polioller kullanılarak bitkisel poliüretanlar sentezlenmiş ve sentezlenen bitkisel poliüretanların film olabilirliği araştırılmıştır. ESOPOL-1 ve ESOPOL-2 ile sentezlenen bitkisel PU filmlerin yapışkan özellikte olduğu, ESOPOL-3 bitkisel polioller ile sentezlenen bitkisel PU filmlerin ise esnek yapıda olduğu görülmüştür [48].

5.3 Sentezlenen Poliüretan Filmlerin Bileşimleri ve Özellikleri

Çözücü olarak DMF; polioller olarak ESOPOL-3, PPG425, PTMEG1000, PC Polioller; izosiyanat olarak MDI, H₁₂MDI ve IPDI; zincir uzatıcı olarak 1,4-bütandiol; katalizör olarak dibütildin dilaurat (DBTDL) kullanılarak NCO/OH=1,5 oranı olacak şekilde ve hibrit PU filmler sentezlenmiştir. Sentezlenen PU filmlerin bileşimleri ve özellikleri Tablo 5.3'te gösterilmektedir.

Tablo 5.3 Sentezlenen PU Filmlerin Bileşimleri ve Özellikleri

PU Film	Polioller, % Ağırlık			İzosiyanat		Film Özelliği	
	Bitkisel	Petrokimyasal		H ₁₂ MDI	IPDI		
	ESOPOL	PPG	PC POLİOLLER				PTMEG
PU-10	100	-	-	-	100	-	<i>Yapışkan film</i>
PU-11	-	-	100	-	100	-	<i>Kırılgan ve sert film</i>
PU-12	-	100	-	-	100	-	<i>Kırılgan ve sert film</i>
PU-13	-	-	-	100	100	-	<i>Kırılgan ve sert film</i>
PU-14	30	-	-	70	100	-	<i>Esnek film</i>
PU-15	50	-	-	50	100	-	<i>Esnek film</i>
PU-16	70	-	-	30	100	-	<i>Yapışkan film</i>
PU-17	-	50	50	-	100	-	<i>Kırılgan ve sert film</i>
PU-18	50	-	50	-	100	-	<i>Esnek film, yüksek mukavemet ve uzama</i>

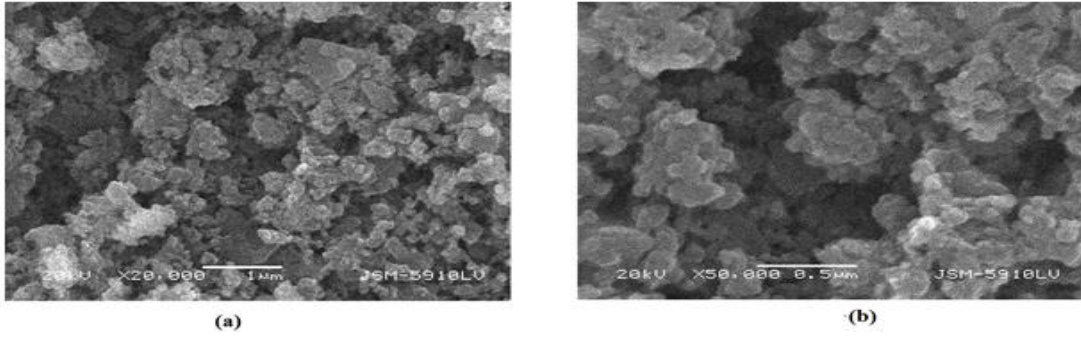
Tablo 5.3 Sentezlenen PU Filmlerin Bileşimleri ve Özellikleri (Devamı)

PU Film	Poliol, % Ağır				İzosiyanat		Film Özelliği
	Bitkisel	Petrokimyasal					
	ESOPOL	PPG	PC POIOL	PTMEG	H ₁₂ MDI	IPDI	
PU-19	-	-	50	50	100	-	<i>Kırılğan film</i>
PU-20	50	50	-	-	100	-	<i>Esnek film, düşük mukavemet ve az uzama</i>
PU-21	50	25	-	25	100	-	<i>Kırılğan ve sert film</i>
PU-22	-	-	-	100	100	-	<i>Esnek film</i>
PU-23	-	100	-	-	-	100	<i>Kırılğan ve sert film</i>
PU-24	-	-	100	-	-	100	<i>Kırılğan ve sert film</i>
PU-25	-	50	50	-	-	100	<i>Esnek film, düşük mukavemet ve az uzama</i>
PU-26	-	-	50	50	-	100	<i>Çok esnek ama zayıf film</i>
PU-27	50	50	-	-	-	100	<i>Kırılğan ve sert film</i>
PU-28	-	-	70	30	-	100	<i>Esnek film, yüksek mukavemet ve uzama</i>
PU-29	-	-	50	50	50	50	<i>Esnek film</i>

5.4 MOF'ların Karakterizasyonu

5.4.1 SEM Mikrografları

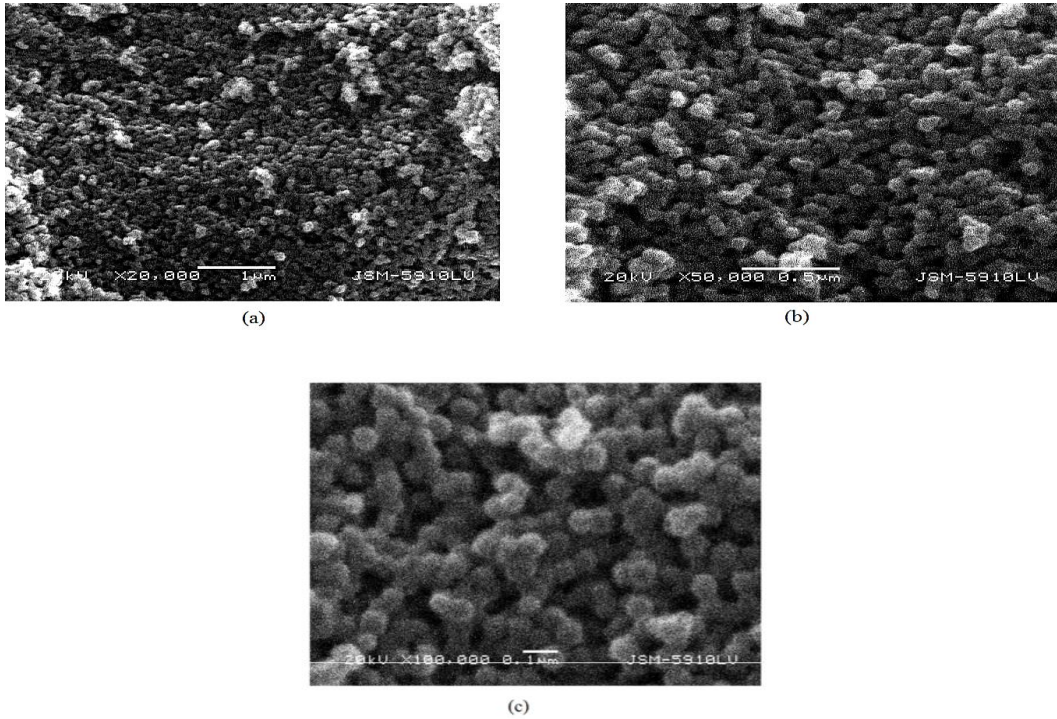
Sentezlenen CuMOF ve ZIF-8 kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir. CuMOF'un SEM mikrografları Şekil 5.3' de gösterildiği gibi sırasıyla 20000 ve 50000 büyütme ile alınmıştır.



Şekil 5.3 CuMOF Partiküllerinin SEM Mikrografları:
(a) CuMOF (x20000), (b) CuMOF (x50000)

SEM mikrografları incelendiğinde sentezlenen CuMOF partiküllerinin kübik ve küresel olmak üzere iki farklı geometride olduğu gözlenmiştir ve kısmen aglomerasyonların olduğu belirlenmiştir. CuMOF partiküllerinin boyutlarının 40-60 nm aralığında dağılım gösterdiği tespit edilmiştir.

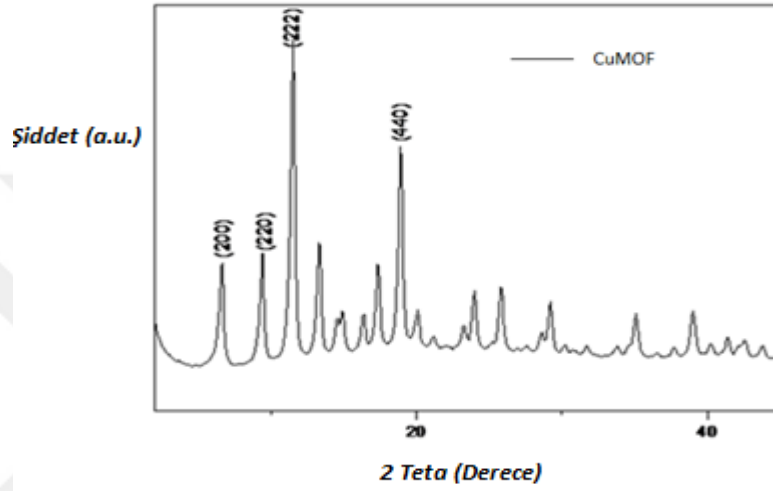
Sentezlenen ZIF-8'in SEM mikrografları Şekil 5.4'de gösterildiği gibi sırasıyla 20000, 50000 ve 100000 büyütme ile alınmıştır. SEM görüntüleri, sentezlenen ZIF-8 kristallerinin polihedral yapıda olduklarını ve partikül boyutlarının ise 40-50 nm aralığında olduğunu göstermiştir.



Şekil 5.4 ZIF-8 Partiküllerinin SEM Mikrografları:
(a) ZIF-8 (x20000), (b) ZIF-8 (x50000) ve (c) ZIF-8 (x100000)

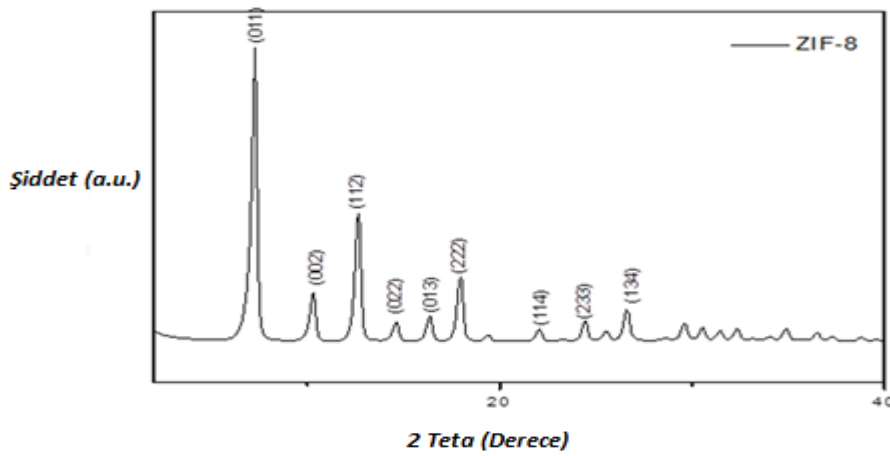
5.4.2 XRD Analizleri

Bakır asetat ile sentezlenen CuMOF'un XRD difraktogramında oluşan pikler sentezlenen CuMOF yapısında Cu, Cu₂O gibi herhangi bir yüzey safsızlığı olmadığını göstermektedir. Elde edilen XRD pikleri CuMOF'un karakteristik yapısına aittir [1]. CuMOF'un karakteristik pikleri ($2\theta = 6,9^\circ, 9,5^\circ, 11,6^\circ, 13,4^\circ, 17,5^\circ, 19,0^\circ$). Şekil 5.5'de CuMOF kristalinin XRD difraktogramı gösterilmiştir.



Şekil 5.5 Sentezlenen CuMOF Kristalinin XRD Difraktogramı [1]

Şekil 5.6' da gösterilen ZIF-8' in XRD desenleri, konumları ve yoğunlukları itibariyle tipik ZIF-8 SOD yapısına karşılık gelmektedir [1]. 10° ($2\theta=7,2$)' in altındaki keskin pik, ZIF-8' in kristal yapıda sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 5.6 ZIF-8 Kristalinin XRD Difraktogramı

5.4.3 BET Karakterizasyonları

Brunauer, Emmet ve Teller (BET) metoduyla, azot (N₂) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak (77 K' deki sıvı azot ortamında) yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü yapılmaktadır.

Sentezlenen CuMOF ve ZIF-8'in BET analizi sonuçları Tablo 5.4' de gösterilmiştir. Sonuçlara göre CuMOF ve ZIF-8 nanokristallerinin yüzey alanları ve gözenek hacimleri sırasıyla; "1031,104 m²/g; 1,313 cm³/g" ve "1412,788 m²/g; 1,183 cm³/g" olarak tespit edilmiştir. CuMOF'un yüzey alanının ZIF-8'e göre daha büyük olduğu ve gözenek hacminin ZIF-8' e göre küçük olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.4 CuMOF ve ZIF-8' in BET Analizi Sonuçları

Membran	Yüzey Alanı (m²/g)	Gözenek Hacmi (cm³/g)
CuMOF	1031,104	1,313
ZIF-8	1412,788	1,183

5.5 FTIR Analizleri

Molekülleri oluşturan atomlar sürekli bir hareket içinde olduklarından, molekülün öteleme hareketleri, bir eksen etrafında dönme hareketleri ve bir kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak azalıp çoğalmasına veya moleküldeki açıların periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleri doğar. Moleküllerde ortaya çıkan titreşimler, gerilme ve eğilme hareketlerini oluşturur [32].

İnfrared (IR) spektroskopisi, ışık ışınları ile analizlenen kimyasal molekül arasındaki etkileşimi esas alarak geliştirilmiş spektroskopik yöntemlerden birisidir. IR spektroskopisinde elektromanyetik spektrumun belli bir bölgesindeki (belli frekansdaki) ışıınımdan yararlanılmaktadır [52].

Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilir [52].

Tablo 5.5' de FTIR Spektrumdaki bölgelerin ve grupların yerleri tanımlanmıştır.

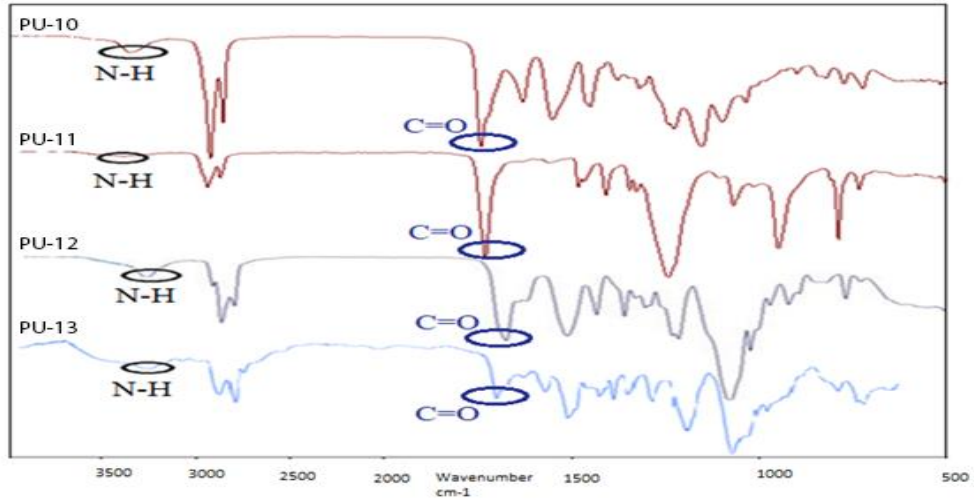
Tablo 5.5 IR Spektrumunda Belli Bölgeler ve Grupların Dalga Boyları [52]

H Bağı Bölgesi	Doymamışlık	Bölgesi	Tekbağlar	Parmakizi Bölgesi	
O-H, N-H, C-H	Üçlü Bağlar	Çift Bağlar		İskelet Titreşimleri	
3750 cm ⁻¹	2500 cm ⁻¹	2000 cm ⁻¹	1540 cm ⁻¹	1250 cm ⁻¹	600 cm ⁻¹
3750-3300 cm ⁻¹	-O-H	R-OH			
		Ar-OH			
		-CO-OH → 2500-3300 cm ⁻¹ (Moleküller arası H bağı)			
	-N-H	NH ₂ ye ait ise dublet			
3300-3000	-C-H	-C=C-H =C-H Ar-H			
3000-2700	-C-H	-CH ₃ -CH ₂ -CH -C-H → Fermi Rezonans 2900-2700 cm ⁻¹ arası O			
2260-2150	Üçlü Bağlar	-C=C- -C=N			
1900-1650	-C- O	R-CO-OH → 1650 cm ⁻¹ R-CO-NH ₂ → 1670 cm ⁻¹ R-CO-R → 1715 cm ⁻¹			
1675-1500	Çift Bağlar	C=C C=N N=N	Aromatik ve Alifatik		
1310-1085	C-O	R-O-R Ar-O-R Ar-O-Ar			
1250-600		C-H Parmakizi Bölgesi (İskelet Titreşimleri)			

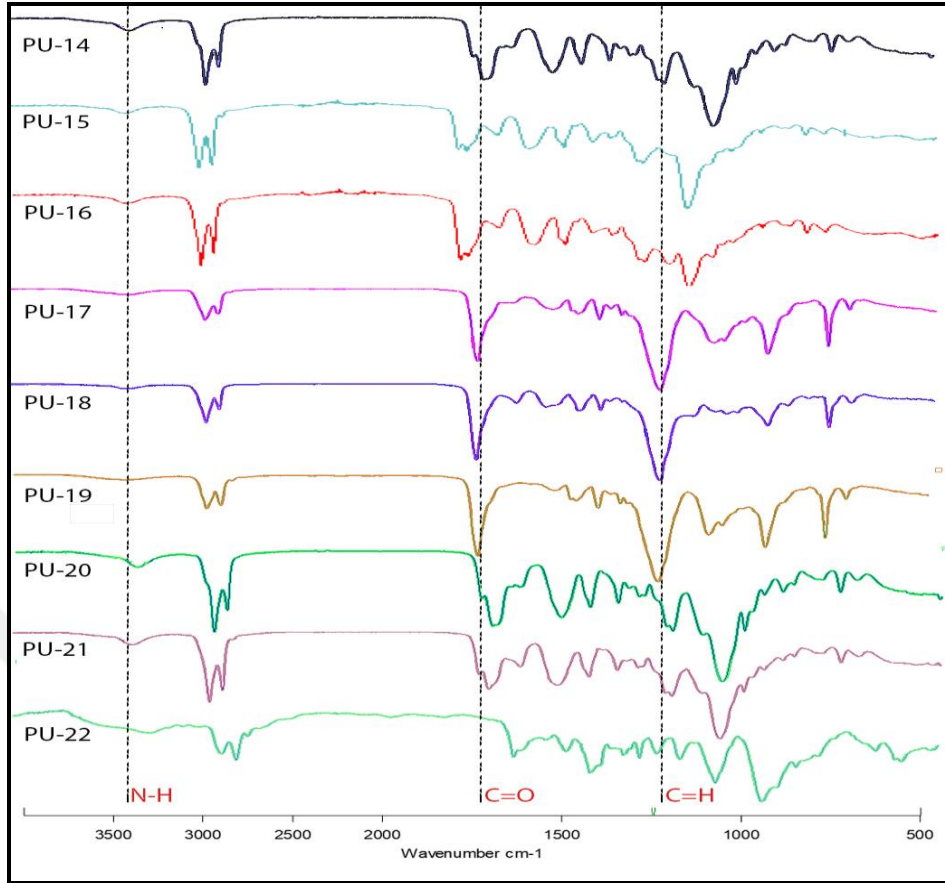
FTIR spekturumunda 4000-1500 cm^{-1} arasını kapsayan bölge fonksiyonel grup bölgesi, 1500-400 cm^{-1} arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılır. İnfrared bölgesinin parmak izi bölgesinde gözlenen bandların tümü incelenen moleküle özgüdür. Karakteristik gerilme titreşimlerini içerir [52].

5.5.1 H₁₂MDI ile Sentezlenen PU Filmlerin FTIR Analizleri

H₁₂MDI izosiyanat kaynağı kullanılarak sentezlenen PU filmlerin FT-IR spektrumları Şekil 5.7 ve 5.8' de gösterilmiştir.



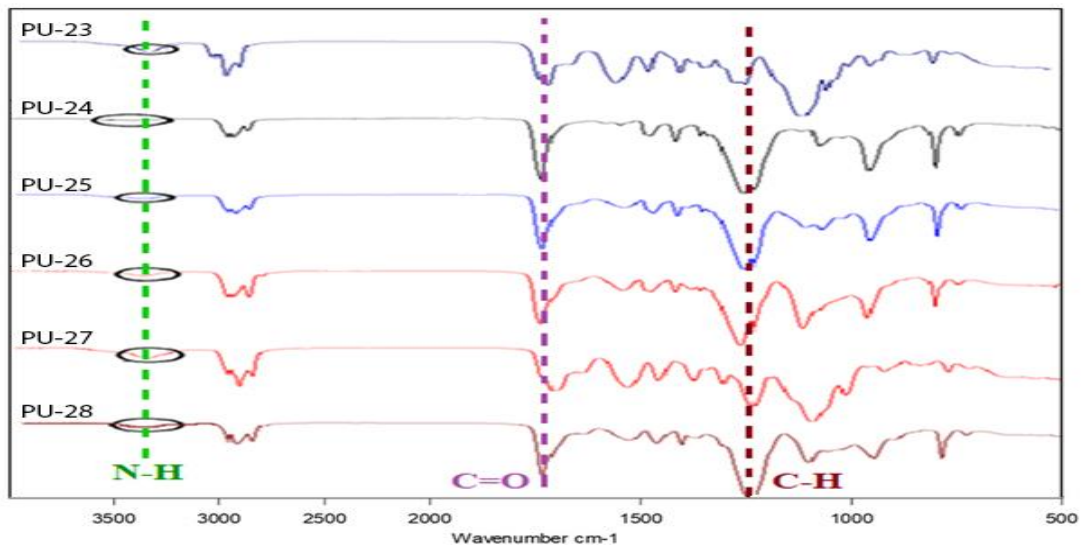
Şekil 5.7 PU 10-13 Filmlerinin FT-IR Spektrumları



Şekil 5.8 PU 14-22 Filmlerinin FT-IR Spektrumları

5.5.2 IPDI ile Sentezlenen PU Filmleri FTIR Analizleri

IPDI izosiyanat kaynağı kullanılarak sentezlenen PU filmlerin FT-IR spektrumları Şekil 5.9’ da gösterilmiştir.



Şekil 5.9 PU 23-28 Filmlerinin FT-IR Spektrumları

Sentezlenen PU filmlerin FT-IR spektrumlarında;

❖ Hibrit poliöl sistemi ile değil de tek bir poliöl kaynağı ve H₁₂ MDI ile sentezlenen PU filmlere ait FT-IR spektrumları incelendiğinde N-H ve C=O bağlarının gerilmesi ile oluşan pikler tüm sentezlerde görülmektedir. ESOPOL poliöl kaynağı kullanılarak yapılan sentezde C-H gerilmesine ait pikin daha belirgin olduğu görülmektedir. Bunun dışında ise C=H gerilmesine ait piklerin ise kayma gösterdiği görülmektedir.

❖ H₁₂MDI ve IPDI izosiyanat kaynağı kullanılarak sentezlenen PU filmlere ait FT-IR spektrumlarından piklerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir.

❖ 3530-3550 cm⁻¹ aralığında oluşan ve -OH titreşimini ifade eden pikler gözlenmemiştir. Bu durum yapıda alkol veya fenol olmadığını göstergesidir [53].

❖ 3350-3500 cm⁻¹' lerde oluşan pikler üretan bağında bulunan -NHCOO-' da bulunan -NH bağının gerilmesi ile oluşur ve sentez esnasında poliüretanın oluştuğunu ifade eder. Tüm sentezlerde bu pikler gözlenmiştir [53].

❖ 3000-2800 cm⁻¹' lerdeki pikler C-H gerilmesi ile oluşur ve yapının bir aldehit olduğunu gösterir [53].

❖ 2270-2280 cm⁻¹' lerde oluşan pikler -NCO titreşimini gösterir. Bu piklerin görülmemesi izosiyanatın poliöl ile tepkimeye girdiğini gösterir ve tükendiği anlamına gelmektedir. Bu da poliüretan reaksiyonunun ana şemasıdır [53].

❖ 1700 cm⁻¹' lerde oluşan pik üretan yapısında bulunan C=O bağının gerilmesi ile oluşur [54].

❖ 1600-1400 cm⁻¹' lerde gözlenen çoklu pikler benzene halkalarındaki -CH grubu pikleridir [53].

❖ 1600 ve 1400 cm⁻¹' deki pikler, sırasıyla alifatik zincir ve aromatik halkadaki C=C' nin gerilme frekansından kaynaklanmaktadır [54].

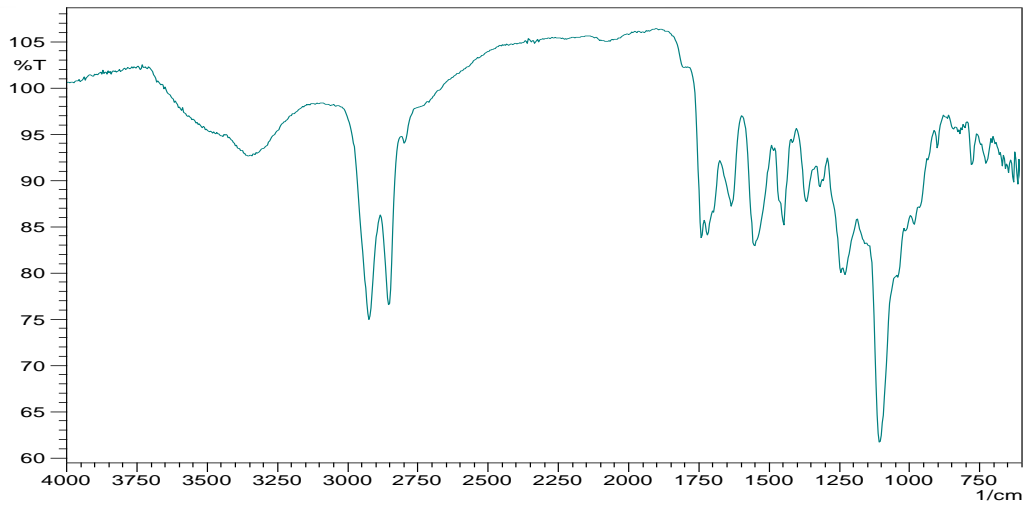
❖ FT-IR analizinde, 1200-1000 cm⁻¹ aralığındaki pikler, yapıdaki eter varlığını ve eter bağındaki -C-O-C- gerilmelerini belirtir. Bu aralıktaki pikin polieter esaslı poliollerin (PPG ve PTMG) veya poliöl karışımlarının kullanılarak

sentezlenen poliüretan filmlere ait FT-IR spektrumlarında oluştuğu görülmektedir [40-53].

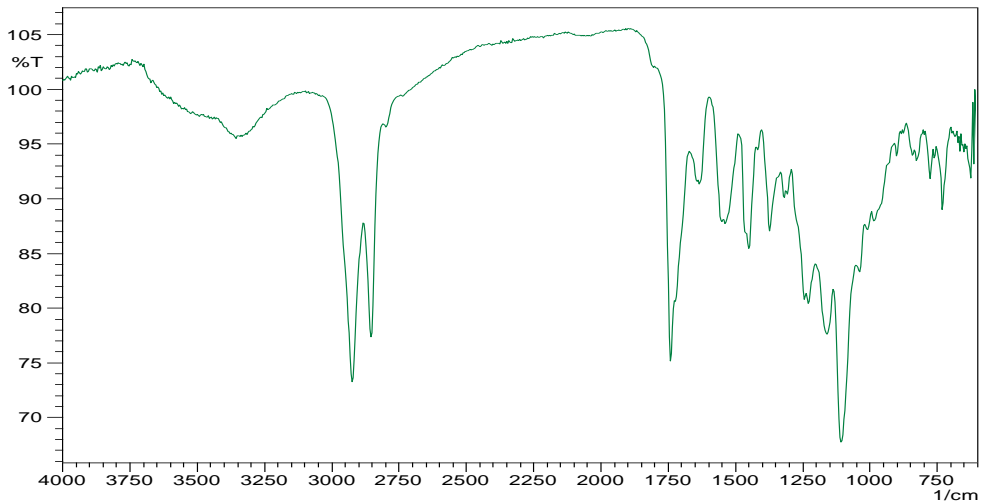
❖ 1000-750 cm^{-1} ' lerdeki pikler, bağlı karbonlara bağlı hidrojenler (=C-H) nedeniyle gözlenmiştir [53].

5.5.3 PU/CuMOF ve PU/ZIF-8 Nanokompozit Filmlerin FTIR Analizleri

MOF kullanılarak sentezlenen PU filmlerin FT-IR spektrumları Şekil 5.10, 5.11 ve 5.12' de gösterilmiştir.



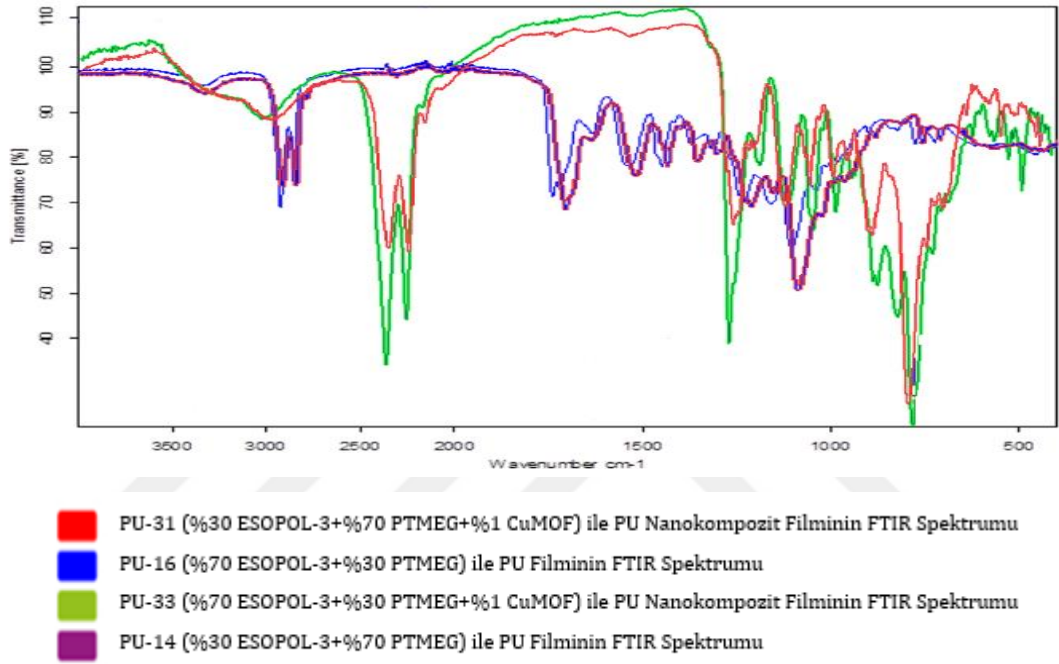
Şekil 5.10 PU/ZIF-8 (PU-34) Nanokompozit Filminin FT-IR Spektrumu



Şekil 5.11 PU/CuMOF (PU-33) Nanokompozit Filminin FT-IR Spektrumu

FTIR analizlerinde CuMOF katkısı, 1450 cm^{-1} ve 1370 cm^{-1} CuMOF' daki karboksilat gruplarının asimetric ve simetric gerilme titreşimlerinden oluşan piklerden fark edilmektedir.

Şekil 5.12' de CuMOF ve ZIF-8 ilaveli ve ilavesiz PU filmlere ait FT-IR spektrumları verilmektedir.



Şekil 5.12 PU-14, PU-16, PU-31 ve PU-33 Filmlerinin FT-IR Spektrumları

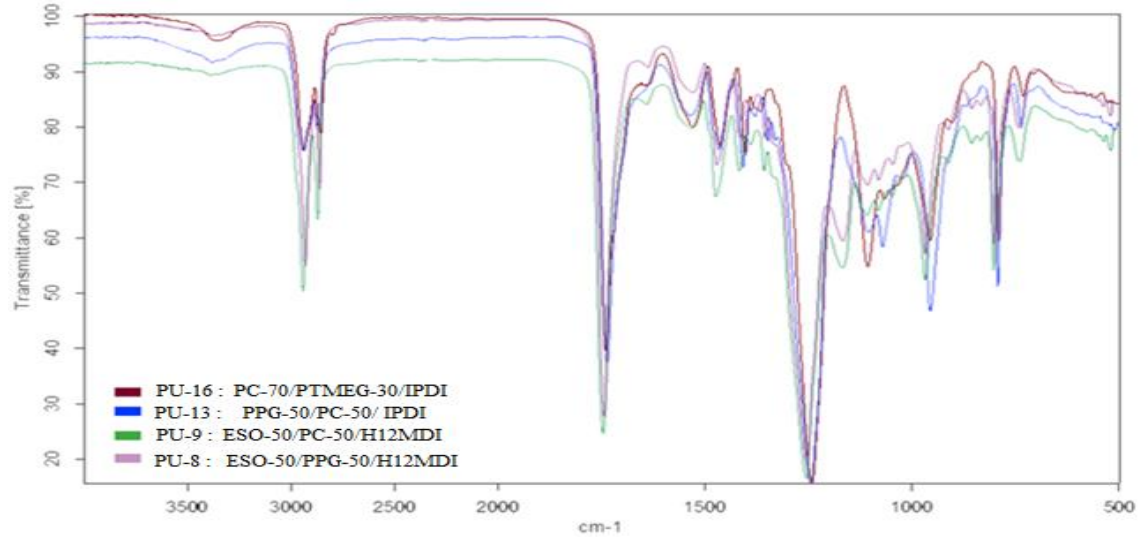
Şekil 5.12' de bulunan FTIR grafiği incelendiğinde yapılan karşılaştırma sonucunda ESOPOL-3 miktarı azaltıldığında piklerin aşağıya taşındığı görülmektedir. C-O bağlarının fonksiyonallitesi ESOPOL-3 miktarı arttıkça arttığından dolayı bu durumun olması muhtemeldir. Her bir ester bağı molekülünde en az üç tane C-O bağı vardır. Bu bağı karboksili asit piklerinden 1725 cm^{-1} pikinden açıkça görülmektedir. 1300 cm^{-1} in altında kalan alan CuMOF'un bağlayıcısı olan 1,3,5-trikarboksilik asit'in (BTC) titreşimlerine atanabilecek çeşitli bant aralıklarından oluşmaktadır. $1300-1700\text{ cm}^{-1}$ arasında kalan alan ise karboksilat gruplarını ve bakır alanlarına yerleşmiş BTC bağlayıcısını ifade eder.

1645-1590 cm^{-1} ve 1450-1370 cm^{-1} bant aralıkları sırasıyla BTC'deki karboksilat gruplarının asimetric ve simetric gerilme araliklarini isaret etmektedir.

760 cm^{-1} civarındaki dalgalanmaların bakır gruplarına isaret ettiği saptanmış, 1100-1110 cm^{-1} aralığındaki pikler ise C-O-Cu gerilmelerini ifade etmektedir. Bu pikler CuMOF ilaveli PU sentezlere ait grafiklerde görölmektedir.

5.5.4 Yüksek Mukavemetli ve Esnek PU Filmlerin FT-IR Spektrumları

şekil 5.13' de yüksek dayanımlı ve esnek PU filmlere ait FTIR spektrumu gösterilmektedir.



şekil 5.13 Yüksek Dayanımlı ve Esnek PU Filmlerin FT-IR Analizi

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda yüksek mukavemet değerlerine sahip ve esnek yapıda elde edilen PU filmlerin FTIR spektrumları incelendiğinde,

- Elde edilen filmlerin FTIR analizlerinin birbirlerine oldukça yakın olduğu gözlemlenmiştir [53].
- FTIR spektrumunda, 3350-3500 cm^{-1} arasında oluşan pik üretan bağında bulunan -NHCOO- 'da bulunan -NH bağının gerilmesi ile oluşur ve sentez esnasında poliüretanın oluştuğunu ifade eder [53].
- 2800-3000 cm^{-1} arasındaki C-H gerilmesi yapının bir aldehit olduğunu gösterir. Bu pik poliöl kaynağı olarak bitkisel poliölün (ESOPOL-3) de yer aldığı

hibrit polioller kullanılarak elde edilen poliüretan filmlerin FTIR spektrumlarında daha belirgin olarak görülmektedir [53].

- Poliüretan yapılarındaki alifatik karbonun H bağına ait C-H asimetric ve simetric gerilme titreşim bandları sırasıyla 2900 cm^{-1} lerede ve 2860 cm^{-1} lerede, C-N gerilme bandı da 1500 cm^{-1} lerede gözlenmiştir.
- 2270-2280 cm^{-1} aralığındaki pikler -NCO titreşimini gösterir. Bu piklerin gözlenmemesi izosiyanatın poliöl ile tepkimeye girdiğini gösterir ve tükendiği anlamına gelir. Bu da poliüretan reaksiyonunun ana şemasıdır. Poliüretan filmlerinin sentezi boyunca ortamdaki reaktif izosiyanat gruplarının aşırısının üretan grupları üzerinden alofanat bağları ile çapraz bağlanması sonucunda polimerin sertleşmesiyle polimerizasyon tamamlanarak hemen hiç serbest izosiyanat grubunun kalmadığı izosiyanat grubuna ait 2270 cm^{-1} leredeki pikin yok olmasıyla görülmektedir [53].
- 1600-1400 cm^{-1} 'de gözlenen çoklu pikler ise aromatik yapıdaki C=C bağlarını göstermektedir [53].
- PU yapısındaki C-O gerilimini ve C-O-C titreşim bandlarını da sırasıyla 1700-1000 cm^{-1} leredeki ve 1250 cm^{-1} de gözlenen pikler temsil eder.
- 1000-750 cm^{-1} 'deki pikler, bağlı karbonlara bağlı hidrojenler (=C-H) nedeniyle gözlenmiştir [53].

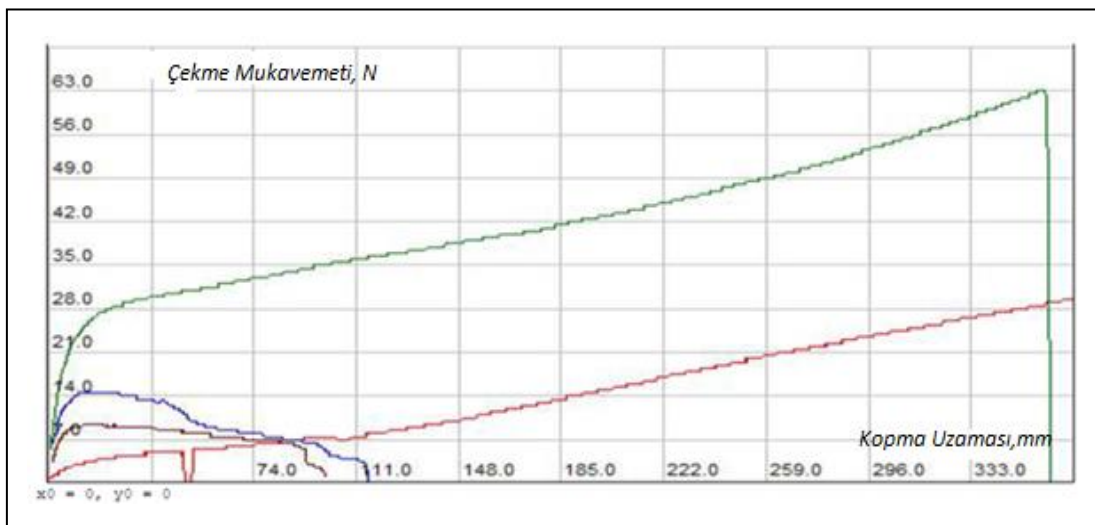
5.6 Poliüretan Filmlerin Mekanik Özellikleri

Mekanik test için sentezlenen filmlerin eni en az 5 cm, boyu ise en az 20 cm olmalıdır. Bu şartları sağlayan ve mekanik test yapıldığında sonuç verebilen 4 adet film bulunmaktadır. Bu filmlerin içerikleri ve özellikleri Tablo 5.6' da verilmiştir. Testler universal kopma & yırtılma mukavemeti test cihazında, modifiye ISO 1421:1998 test metoduna uygun olarak gerçekleştirilmiş ve yapılan test sonucunda, kopma mukavemeti ve uzama miktarı tespit edilerek, en iyi uzama değerine sahip olan film belirlenmiştir.

Tablo 5.6 PU Filmlerin Kimyasal Bileşimi ve Özellikleri

Numune	Bitkisel Petrokimyasal				Poliol Miktarı (g)	İzosiyanat	İzosiyanat Miktarı (mL)	Çözücü (DMF) Miktarı (mL)	Film Özelliği
	Poliol		Poliol						
	% Ağır	% Ağır							
ESO POL	PPG	PC POİOL	PTMEG						
PU-28 ●	-	-	70	30	9,47	IPDI	2,06	34,58	Esnek film oluşumu, yüksek mukavemet ve uzama
PU-18 ●	50	-	50	-	10	H ₁₂ MDI	2,60	38,01	Esnek film oluşumu, yüksek mukavemet ve uzama
PU-20 ●	50	50	-	-	10,5	H ₁₂ MDI	6,00	49,50	Esnek film oluşumu, düşük mukavemet ve az uzama
PU-25 ●	-	50	50	-	9,57	IPDI	4,54	42,33	Esnek film oluşumu, düşük mukavemet ve az uzama

PU filmlerin çekme mukavemeti testinden elde edilen grafik Şekil 5.14' te verilmiştir.



Şekil 5.14 PU Filmlerin Çekme Mukavemeti Test Grafiği

Elde edilen sonuçlara göre en iyi kopma mukavemeti % 50 ESO esaslı poliöl ve % 50 PC poliöl ile H₁₂MDI kullanılarak sentezlenen filme aittir. En iyi uzama miktarı ise % 30 PTMG 1000 ve % 70 PC poliöl ile IPDI kullanılarak sentezlenen filme aittir. Kopma mukavemeti ve uzama miktarı test sonuçları değerlendirildiğinde, ESO esaslı poliöl ve PC kullanılarak sentezlenen bitkisel esaslı poliüretan filmin, petrokimya esaslı polioller kullanılarak sentezlenen filmlere iyi bir alternatif olduğu düşünülebilir.

Poliöl hareketliliği poliölün molekül ağırlığına ve tipine büyük ölçüde bağlıdır. Tipik kauçuğumsu elastik bir ürün hazırlayabilmek için ortalama molekül ağırlığının 1000 ve 4000 arasında olması uygundur [30]. Mekanik test sonuçları incelendiğinde en iyi uzama miktarı molekül ağırlığı en yüksek poliöl kaynağı olan PTMG 1000 kullanılarak sentezlenen poliüretan filme aittir.

CuMOF içeriğinin artması ile kopma mukavemeti değerlerindeki değişimi gözlemlemek için mukavemet test sonuçları incelenmiştir.

Numune 1 olarak adlandırılan film MOF ilave edilmeden sentezlenen PU filmi, numune 2 %1 MOF ilave edilmiş PU film, numune 3 ise %3 MOF ilave edilen PU filmi ifade etmektedir.

Mukavemet test sonuçları incelendiğinde CuMOF içeriğinin artması ile kopma mukavemeti değerlerinin artış gösterdiği görülmektedir. % Uzama ve yırtılma mukavemeti değerlerinde CuMOF içeriğine göre önemli bir fark görülmemektedir. Tablo 5.7' de MOF ilaveli PU filmlerin mukavemet sonuçları yer almaktadır.

Tablo 5.7 PU/CuMOF Filmlerin Mukavemet Sonuçları [56]

Numune	Kopma Mukavemeti, N		Kopma Uzaması, %		Yırtılma Mukavemeti, N	
	EN	BOY	EN	BOY	EN	BOY
PU	275	347	86	78	32	N/A
PU/CuMOF-1	335	462	90	81	33	N/A
PU/CuMOF-3	338	488	75	67	23	19

5.7 PU/CuMOF Filmlerin Antibakteriyel Test Sonuçları

PU/CuMOF filmlerin antibakteriyel özelliğini belirlemek için %1 CuMOF ile hazırlanan PU/CuMOF-1 ve saf PU filmlere antibakteriyel test uygulanmıştır. Numuneyi antibakteriyel aktivite açısından kantitatif olarak test etmek için ISO 22196:2011 standart yöntemi kullanılmıştır. PU ve PU/CuMOF-1 film numuneleri kapaklı bir kaba yerleştirilmiştir. Film numune yüzeylerine, 0.3 mL *Staphylococcus aureus* aşısı maddesi (ATCC #6538) mikrodamlacıklar halinde eklenmiştir. Numuneler 24 saat boyunca, 37 °C' de inkübe edilmiştir. Daha sonra 20 mL Lethen suyu kaba yerleştirilmiş ve çalkalanmıştır. Sıvı seyreltme tekniği kullanılarak kaplanmıştır. Antibakteriyel aktivite değeri aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$R = [\log (B/C)]$$

R: Antibakteriyel aktivite değeri

B: İşlenmemiş test parçasındaki canlı bakteri hücre sayısının ortalaması / 24 saat sonraki aşılama kontrolü

C: 24 saat sonra antimikrobiyal test parçası üzerindeki canlı bakteri hücre sayısının ortalaması

Tablo 5.8 PU/CuMOF Nanokompozit Filmlerin Antibakteriyel Test Sonuçları

Numune	Bakteri Sayısı Test Başlangıcında	Bakteri Sayısı Test sonunda	R = [log (B/C)]	İndirgeme %
PU/CuMOF-1	1,98x10 ⁵	0,0185	3,8	>% 99,9
PU	1,98x10 ⁵	0,0551	3,4	>% 99,9

Tablo 5.8' de antibakteriyel test sonuçları gösterilmektedir. Antibakteriyel test sonucunda elde edilen değerler incelendiğinde, PU filmlere % 1 CuMOF eklenmesi ile hazırlanan PU/CuMOF-1 filmlerin belirlenen bakteri sayısı PU filmlere göre çok düşük bulunmuştur ve antibakteriyel aktivite gösterdikleri anlaşılmıştır. Elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir [55].

Bu tez çalışmasında; bitkisel esaslı poliüretan filmlerin, petrol esaslı poliüretan filmlerin özelliklerine benzerlikleri veya farklılıklarının belirlenmesi amacıyla biyo esaslı polioller sentezlenmiş, bu biyo esaslı polioller ve bu biyo esaslı poliollerin petrokimyasal polioller ile karışımlarından oluşan hibrit polioller ile poliüretan film sentezleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla sentezlenen poliüretan filmlerin mekanik direnç ve esneklik özellikleri incelenmiş ve kimyasal yapıları FT-IR grafikleri ile doğrulanmıştır. Çalışmanın ilerleyen bölümlerinde poliüretan sentezi yapılırken sisteme CuMOF ve ZIF-8 ilave edilerek, PU/CuMOF ve PU/ZIF-8 nanokompoziti içeren PU filmler sentezlenmiştir. CuMOF ve ZIF-8 kullanılmasının amacı elde edilen poliüretan filme antibakteriyellik özelliği katabilmektir.

Çalışmanın ilk aşamasında; optimum reaksiyon koşullarını belirlemek amacıyla petrol esaslı polioller kaynağı PTMEG ve farklı izosiyanat kaynakları kullanılarak, farklı NCO/OH oranlarında poliüretan filmler sentezlenmiştir. Yapılan bu çalışmalar neticesinde esnek poliüretan film sentezi için optimum reaksiyon sıcaklığının 75° C, reaksiyon süresinin 4,5 saat ve NCO/OH oranının 1,5 olduğu tespit edilmiştir.

İkinci aşamada, biyo esaslı polioller (ESOPOL-3) sentezi gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasının son aşamasında ise optimum reaksiyon koşullarında, sentezlenen biyo esaslı poliollerden de yararlanılarak poliüretan filmler sentezlenmiştir.

Yapılan denemeler neticesinde hibrit polioller sistemi ile yapılan sentezden elde edilen filmin sadece biyo esaslı poliollerden üretilen filme göre oldukça dayanıklı olduğu görülmüştür. Biyo esaslı poliollerden kaynaklanan kırılma hibrit sistemle bertaraf edilmiştir. Ayrıca çalışmada CuMOF ve ZIF-8 poliüretan nanokompozitleri sentezlenmiş, yapılan sentez neticesinde esnek, dayanıklı film elde edilmiştir. CuMOF ve ZIF-8'in poliüretan filme antibakteriyellik özelliği kazandırdığı görülmüştür.

Mekanik test sonuçları incelendiğinde en yüksek kopma mukavemeti değerine sahip olan filmin; izosiyanat kaynağı olarak H₁₂MDI, polioliol kaynağı olarak ise PC polioliol ve sentezlenen ESOPOL-3' ün ağırlıkça %50:50 oranında kullanılarak sentezlenen poliüretan film olduğu görülmektedir. Poliüretan film; aynı izosiyanat kaynağı ile biyo esaslı polioliol ağırlıkça %100 kullanıldığında yapışkan, PC polioliol ağırlıkça %100 kullanıldığında ise kırılğan bir yapıya sahiptir. Bu özellikler göz önünde bulundurularak her iki polioliol kaynağından ağırlıkça %50:50 oranında kullanılarak sentez yapılmış ve ideal esneklikte ve mukavemette film oluşumu sağlanmıştır.

En yüksek esneme miktarına sahip olan poliüretan film ise izosiyanat kaynağı olarak IPDI, polioliol kaynağı olarak ise PC Polioliol ve PTMG 1000'in ağırlıkça %70-%30 oranlarında kullanılarak hazırlandığı poliüretan filmidir. Bu iki polioliol ağırlıkça %50:50 oranında kullanıldığında çok esnek, fakat zayıf yapıda bir film elde edilmiştir. Daha düşük molekül ağırlığına sahip olan PC polioliol oranı artırılarak filmin yapısı güçlendirilmiştir.

Polieterler polioller, genellikle düşük T_g ve poliesterlerden daha zayıf zincir içi güçlere sahiptir ve bu nedenle genellikle polieter polioller ile mekanik özellikleri daha düşük poliüretanlar sentezlenir. Bu durum -NH grubu ile ester karbonil grupları arasındaki hidrojen bağının, üretan -NH' ı ile eter oksijeni arasındaki hidrojen bağından daha güçlü olmasından kaynaklanmaktadır. Mekanik test sonuçlarından da görüldüğü üzere polieter polioliol kaynağı kullanılarak sentezlenen PU filmler polikarbonat ve ESOPOL-3 ile sentezlenen PU filmlerden daha düşük mukavemete sahiptir [44].

Polieterler içinde politetrametilen glikol esaslı poliüretanlar, zincir yapısının düzenliliği ve kristallenme kabiliyetinden dolayı en iyi fiziksel özelliklere sahiptir. Diğer taraftan, polipropilen glikol içindeki ataktik yan zincir metil grubu kristalizasyonu engeller ve daha zayıf mekanik özellikler ile sonuçlanır. Ağırlıkça %30 PTMEG + %70 PC Polioliol ile sentezlenen filmin mukavemet değerinin, ağırlıkça %50 PC Polioliol + %50 PPG ile sentezlenen filmin mukavemetinden daha yüksek olması bunun göstergesidir.

- [1] J. Zhang, J. J. Tang and J. X Zhang, "Polyols Prepared from Ring Opening Epoxidized Soybean Oil by a Castor Oil-Based Fatty Diol", Hindawi Publishing Corporation International Journal of Polymer Science.
- [2] Z.S. Petrovic, "Polyurethanes from Vegetable Oils", Polymer Reviews, 48(1):109-155, 2008.
- [3] M. A. Mosiewicki, M. I. Aranguren, "A Short Review on Novel Biocomposites Based on Plant Oil Precursors", European Polymer Journal, 49, 1243-1256, 2013.
- [4] C. Uzun, "Soya Yağı Bazlı Poliöl İle Karboksillenmiş poli(Etilen Glikol) Polimerinin Kondenzasyon Tepkimesi ile Çapraz Bağlı Polimerlerin Hazırlanması", Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 2017.
- [5] C.K. Patil and S. D. Rajput and R. J. Marathe and R. D. Kulkarni, and H. Phadnis and D. Sohn and P., P. Mahulikar and V., V. Gite, "Synthesis of bio-based polyurethane coatings from vegetable oil and dicarboxylic acids", Progress in Organic Coatings, 106 87-95, 2017.
- [6] D. Yerleşti, "Fosfor Grupları İçeren Epokside Soya Yağı Esaslı Poliollerin Sentezi ve Alev Geciktirici Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2017.
- [7] A. Zlatanic, C. Cava, W. Zhang, Z.S. Petrovic, "Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils", Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 42, 809-819, 2004.
- [8] P. Krol, "Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes", Progress in Material Science, 52, 915-1015, 2007.
- [9] Y.M. Tsai, T.L. Yu, Y.H. Tseng, "Physical properties of crosslinked polyurethane", Polymer International, 47, 445-450, 1998.
- [10] Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review
- [11] Y. Çalikoğlu, "Epoksitlendirilmiş soya yağından tioglikolik asit ve tioglikolik asit metil esteri ile halka açarak oluşan poliollerden yeni poliüretan sentezi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2017.
- [12] Z. Hoşgör, "Fosfin Oksit İçeren Poliüretan-Silika Nanokompozitler ve Kaplama Performanslarının İncelenmesi", Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Edirne, 2011.
- [13] P. Króla, Ł. Urama, B. Króla, K. Pielichowskab, M. Ł. Walczaka, "Study of chemical, physico-mechanical and biological properties of

- 4,4'-methylenebis (cyclohexyl isocyanate)-based polyurethane films", *Materials Science&Engineering*, C 93 (2018) 483-494.
- [14] Baymel Kimya, URL: [http://baymelkimya.com/poliuretan sistemler-](http://baymelkimya.com/poliuretan_sistemler-) (Erişim zamanı; Şubat, 3, 2019).
- [15] T. Çalış, "Poliüretan-Kil Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu", İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anadalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2007.
- [16] Z. Altıntaş, "Termoplastik Poliüretan Sentezi Kompozit Hazırlama Uygulamaları", Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.
- [17] A.L. Andrady, *Plastics and The Environment*, John Wiley and Sons, Hoboken, 2003.
- [18] H. Janik, M. Sienkiewicz, K.J. Lipka, *Polyurethanes, Handbook of Thermoset Plastic (Third Edition)*, 253-295, 2014.
- [19] G. Behrendt, B. W. Naber, *The Chemical Recycling of Polyurethanes*, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 44, 1, 3-23, 2009.
- [20] Ferhat Yücedağ, "Anti-Bakteriyel Poliüretan Film Üretimi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
- [21] M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC Pres, Florida, 1999.
- [22] A. Evcin, *Polimer Malzemeler*, Afyon, 2017.
- [23] G. S. Roy, *Novel Approaches for Synthesis of Polyols from Soy Oils*, Faculty of Forestry University of Toronto, 2009.
- [24] P.V. Joshi, "Studies on Synthesis & Characterization of Thermoplastic Polyurethane-urea Copolymers", Doctora Thesis, Pune University, Pune, 2009.
- [25] Çılga Ataman, "Bitkisel Esaslı Polioller ile Poliüretan Filmlerin Sentezi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul, 2017.
- [26] J. P. Madden, Baker, G. K. and C. H. Smith, *A Study of Polyether-Polyol and Polyester-Based Rigid Urethane Foam System*, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971.
- [27] A.S. Dutta, *Polyurethane Foam Chemistry*, Maharashtra Institute of Technology, pages 17-27, 2018.
- [28] Web Archive, URL: <http://web.archive.org> (Erişim zamanı; Şubat, 3, 2019).
- [29] W. Panwiriyarat, *Preparation and Properties of Bio-Based Polyurethane Made from Natural Rubber and Poly(ϵ -Caprolactone)*, Université du Maine; Université Prince of Songkla (Thaïlande), 2012.

- [30] G. Gültekin, “Yaraörtü malzemesi uygulamaları için yağ asidi temelli poliüretan filmlerin üretimi”, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [31] N. Tamer, “Termoplastik poliüretan hazırlanması ve polimer harmanlarında kullanımı”, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [32] A. Akbaş, “Metal Organik Kafes Yapılı Nanogözenekli Malzemeler ve Silika Nanopartikülleri ile Hazırlanan Polimer Nanokompozitleri”, Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 2014.
- [33] H. Dai, L. Yang, B. Lin, C. Wang, G. Shi, Synthesis And Characterization Of The Different Soy-Based Polyols By Ring-Opening Of Epoxidized Soybean Oil With Methanol, 1, 2-ethanediol and 1,2-propanediol. J Am Oil Chem Soc 86:261–267, 2009.
- [34] J. Ferguson, and Z. Petrovic, Thermal stability of segmented polyurethanes, European Polymer Journal, 12, 177-181, 1976.
- [35] A. Guo, Y. Cho, Z.S. Petrovic, Structure–Property Relationships İn Polyurethanes Derived From Soybean Oil, J. Mater Sci, 41:4914–4920, 2006.
- [36] S. Caillol, M. Desroches, G. Boutevin, C. Loubat, R. Auvergne, B. Boutevin, “Synthesis of New Polyester Polyols From Epoxidized Vegetable Oils and Biobased Acids”, Eur. J. Lipid Sci. Technol, 114: 1447–1459, 2012.
- [37] S. Chuayjuljit, A. Maungchareon, O. Saravari, Preparation And Properties Of Palm Oil-Based Rigid Polyurethane Nanocomposite Foams, J Reinf Plast Comp 29:218–225, 2010.
- [38] S. Ibrahim, A. Ahmad, N. S. Mohamed, Characterization of Novel Castor Oil-Based Polyurethane Polymer Electrolytes, Polymers 7, 747-759, 2015.
- [39] Putech Composites, URL: <http://www.putechcomposites.com> (Erişim zamanı; Şubat, 3, 2019).
- [40] M. A. Dasari, “Reaction Engineering Options for Producing Biodiesel and Cetane Improvers from Fats and Oils”, Doktora Tezi, University of Missouri, Columbia, 2003.
- [41] I. Javni, D. P. Hong, Z. S. Petrovic, Soy-Based Polyurethanes by Nonisocyanate Route, Journal of Applied Polymer Science. 108, 3867–3875, 2008.
- [42] S. Dworakowska, D. Bogdal, A. Prociak, Microwave-Assisted Synthesis of Polyols from Rapeseed Oil and Properties of Flexible Polyurethane Foams. Polymers 4, 1462-1477, 2012.
- [43] T. Calvo-Correa, M. A. Mosiewicki, M. A., Corcuera, A. Echeiza, M. I. Aranguren, Linseed Oil-Based Polyurethane Rigid Foams: Synthesis and Characterization. Journal of Renewable Materials, 3, 3-13, 2015.
- [44] B.P. Grady, L.S. Cooper, Thermoplastic Elastomers, Science and Technology of Rubber, Third Edition, Ohio, 555-617, 2005.

- [45] A.C. Rustan, C.A. Drevon., Fatty Acids: Structures and Properties, Polymer, 10, 1038, 2005.
- [46] S. Dinda, A.V. Patwardhan, V.V. Goud, N.C. Pradhan, Epoxidation of Cottonseed Oil By Aqueous Hydrogen Peroxide Catalysed By Liquid Inorganic Acids, Bioresource Technology, 99, 3737–3744, 2008.
- [47] R. Mungroo, N.C. Pradhan, V.V. Goud, A.K. Dalai, Epoxidation of Canola Oil with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Acidic Ion Exchange Resin, Journal of Polymer Science, 85:887–896, 2008.
- [48] Ege Baydargil, “Bitkisel Esaslı Polioller ile Poliüretan Filmlerin Sentezi”, Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya- Metalurji Fakültesi, İstanbul, 2018.
- [49] M. Akdemir, “Synthesis And Polymerization Of Epoxidized Soybean Oil-Diamino Silane Adducts”, Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi, Kimya Bölümü, İstanbul, 2007.
- [50] As Kimya, URL: http://www.askimya.com/poli_etilen_glikol_929_tr_cd.html (Erişim zamanı; Şubat, 3, 2019).
- [51] Sigma, URL: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product> (Erişim zamanı; Şubat, 3, 2019).
- [52] Kimyevi, URL: www.kimyevi.com (Erişim zamanı; Şubat, 3, 2019).
- [53] J. RaychuraaAshish, Smita Jauharia, S. Prajapatib Vimal, Z. Dholakiyaa Bharatkumar “Synthesis and performance evaluation of vegetable oil based wood finish polyurethane coating”, Bioresource Technology Reports 3, 88-94, 2018.
- [54] R.H Patel, Synthesis and characterization of flame retardant hyperbranched polyurethanes for nano-composite and nano-coating applications, Progress in Organic Coatings 88 (2015) 283–292, 2015.
- [55] N.M. Mahmoodi ve J. Abdi, Microchemical Journal 144, 436-442, 2019.
- [56] Ç.S. Deniz, “Bitkisel Esaslı Polioller ile Poliüretan Filmlerin Sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul, 2017.