T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOPOLİOL BAZLI POLİÜRETAN YARI SERT KÖPÜKLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

GÜLŞAH BALAMUT

YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
BİYOMÜHENDİSLİK PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. MEHMET MURAT ÖZMEN

İSTANBUL, 2018

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

KİMYA-METALÜRJİ FAKÜLTESİ

BİYOPOLİOL BAZLI POLİÜRETAN YARI SERT KÖPÜKLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Gülşah BALAMUT tarafından hazırlanan tez çalışması 14.12.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Biyomühendislik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Mehmet Murat ÖZMEN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Mehmet Murat ÖZMEN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Serap DERMAN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Muhammet Ü. KAHVECİ

İstanbul Teknik Üniversitesi _____

ÖNSÖZ

Bana bu çalışmayı gerçekleştirme şansı vererek, yüksek lisans eğitimimde onun bilgisinden, tecrübesinden ve özgün kişiliğinden feyz almamı sağlayan değerli hocam Doç. Dr. Mehmet Murat ÖZMEN'e;

Yıldız Teknik Üniversitesi Biyomühendislik Bölümü'ndeki hocalarım ve Özmen Polimer Araştırma Grubu'ndaki arkadaşlarım Serap HAFIZOĞLU ile Tuğçe ŞEN'e;

Bana güven duyarak, bu çalışmayı tamamlayabilmem için zaman ve imkân tanıyan Beta Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş. ailesine;

Tez dönemim boyunca yanımda olan ve her türlü sıkıntımda desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen başta Ömer ARSLAN olmak üzere sevgili ofis arkadaşlarıma;

Eğitimim için ellerinden gelen her şeyi yapıp, yaşamım boyunca olduğu gibi bu süreçte de yanımda olan, ilgisini, sevgisini ve desteğini benden esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Aralık, 2018

Gülşah BALAMUT

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ..... vii
KISALTMA LİSTESİ viii
ŞEKİL LİSTESİ..... ix
ÇİZELGE LİSTESİ xii
ÖZET..... xiii
ABSTRACT..... xv
BÖLÜM 1
GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 4
1.3 Hipotez 4
BÖLÜM 2
GENEL BİLGİLER 5
2.1 Poliüretanlar 5
2.1.1 Poliüretan Sentezi 6
2.1.2 Poliüretan Malzemeler ve Kullanım Alanları 7
2.2 Poliüretan Köpükler 8
2.2.1 Esnek Köpükler 9
2.2.2 Sert Köpükler 11
2.2.3 Yarı-Sert Köpükler 13
2.2.3.1 Yarı-sert Poliüretan Tek Bileşenli Köpük (OCF) Teknolojisi 13
2.3 OCF Teknolojisi ile Köpük Üretiminde Kullanılan Bileşenler 16
2.3.1 İzosiyanatlar 16
2.3.2 Polioller 17
2.3.2.1 Sentetik Polioller 19
2.3.2.2 Biyopolioller 19
2.3.3 Şişirme Ajanları 21
2.3.4 Katkılar 21
2.3.4.1 Katalizör 22
2.3.4.2 Plastifiyan 23

2.3.4.3 Sürfaktan 24
2.4 OCF Teknolojisi ile Köpük Üretiminde Kullanılan Bazı Biyopolioller 25
2.4.1 Biyosüksinik Asit Bazlı Poliester Poliol 25
2.4.2 Hint Yağı Bazlı Poliol 25
2.4.3 Tall Yağı Bazlı Poliol 27
2.4.4 Soya Yağı Bazlı Poliol 28
2.5 Biyopoliol Kullanılarak Üretilen Poliüretan Köpükler 28

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM 31

3.1 MATERYAL 31
3.1.1 Poliol Karışımı 31
3.1.1.1 Sentetik Polioller 32
3.1.1.2 Biyopolioller 33
3.1.1.3 Plastifiyan 34
3.1.1.4 Sürfaktan 35
3.1.1.5 Katalizör 35
3.1.2 İzosiyanat 36
3.1.3 Şişirme Ajanları 37
3.2 YÖNTEM 38
3.2.1 Biyopoliol Bazlı Yarı-sert Poliüretan Köpüklerin OCF Teknolojisi ile Üretilmesi 38
3.2.1.1 Biyopoliol Bazlı Poliüretan Prepolimerlerin Karakterizasyon Amacıyla Atmosferik Ortamda Ayrıca Sentezlenmesi 41
3.3 Karakterizasyon Metotları 43
3.3.1 ATR-Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi 43
3.3.2 Termogravimetrik Analizler (TGA) 43
3.3.3 Diferansiyel Taramalı Analizler (DSC) 43
3.3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi 44
3.3.5 Basma Dayanımı Testi 44
3.3.6 Film Oluşturma Süresi Tayini 44
3.3.7 Yoğunluk Tayini 45
3.3.8 Boyut Stabilitesi Tayini 45

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA 47

4.1 PREPOLİMERLERE AİT YAPISAL ANALİZ SONUÇLARI 48
4.1.1 Biyopoliol Bazlı Poliüretan Prepolimerlerin ATR-Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (ATR-FT-IR) 48
4.1.2 Biyopoliol Bazlı Poliüretan Prepolimerlerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri 52
4.1.3 Biyopoliol Bazlı Poliüretan Prepolimerlerin Termogravimetrik Analizleri (TGA) 54
4.2 BİYOPOLİOL BAZLI YARI-SERT POLİÜRETAN KÖPÜKLERİN YAPISAL, TERMAL, FİZİKSEL VE MEKANİK ANALİZ SONUÇLARI 57

4.2.1 Biyopoliol Bazlı Yarı-Sert Poliüretan Köpüklerin ATR-FT-IR Spektroskopisi 57
4.2.2 Biyopoliol Bazlı Yarı-Sert Poliüretan Köpüklerin Termogravimetrik Analizeri 58
4.2.3 Biyopoliol Bazlı Yarı-Sert Poliüretan Köpüklerin Hücre Yapıları 59
4.2.4 Biyopoliol Bazlı Yarı-Sert Poliüretan Köpüklerin Yoğunluk Değerleri 63
4.2.5 Biyopoliol Bazlı Yarı-Sert Poliüretan Köpüklerin Mekanik Özellikleri 64
4.2.6 Biyopoliol Bazlı Yarı-sert Poliüretan Köpüklerin Yüzey Kuruma Süreleri 66
4.2.7 Biyopoliol Bazlı Yarı-sert Poliüretan Köpüklerin Boyut Stabiliteleri .. 67

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER 68

KAYNAKLAR..... 71

ÖZGEÇMİŞ..... 80

SİMGE LİSTESİ

T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
A_0	Boyut stabilitesi testinde iki sunta arasının ilk mesafe ölçümü
A_n	Boyut stabilitesi testinde iki sunta arasının (n) gündeki mesafe ölçümü

KISALTMA LİSTESİ

ATR	Attenuated Total Reflectance
CASE	Coatings, Adhesive, Sealants, Elastomers
DIY	Do It Yourself
DMDEE	Dimorpholinodiethyl ether
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HDI	Heksametilen diizosiyanat
IPDI	İzofor diizosiyanat
LCA	Life Cycle Assesment
LPG	Liquefied Petroleum Gas
MDI	Metilen difenil diizosiyanat
OCF	One Component Foam
TCPP	Tris(2-chloroisopropyl)phosphate
TDI	Tolüen diizosiyanat
TGA	Thermogravimetric Analysis

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Üretan bağı oluşumu 5
Şekil 2. 2 Üretan bağlarının sentezi sonucunda yapıda oluşan segmentlerin şematik gösterimi [29] 6
Şekil 2. 3 Lineer poliüretan sentezine ait reaksiyon örneği 7
Şekil 2. 4 Çapraz bağlı poliüretan sentezine ait reaksiyon örneği 7
Şekil 2. 5 Şişirici gazların polimer yapısında oluşturduğu mikro hücreler ve köpük oluşumunun şematik gösterimi [6] [35] 8
Şekil 2. 6 Poliüretan köpük üretim yöntemleri [2] 9
Şekil 2. 7 Esnek bir poliüretan köpüğün açık hücre yapısının SEM ile çekilen görüntüsü [41] 10
Şekil 2. 8 Su ile kimyasal köpürerek gerçekleşen esnek poliüretan köpük oluşumuna ait kimyasal ve fiziksel aşamalar [43] 11
Şekil 2. 9 Sert poliüretan köpüklerin, çok fonksiyonlu poliol kullanımı sayesinde oluşan yüksek derecede çapraz bağlı yapısı [31] 12
Şekil 2. 10 Sert bir poliüretan köpüğün açık hücre yapısının SEM ile çekilen görüntüsü [19] 12
Şekil 2. 11 Hem açık hem kapalı hücre içeriğinin bir arada gözlenebildiği yarı-sert bir poliüretan köpüğün SEM ile çekilen hücre yapısı [13] 13
Şekil 2. 12 Basınçlı kap içerisinde gerçekleşen prepolimer reaksiyonu ve sonrasında gerçekleşen kürlenme reaksiyonuyla yarı-sert köpük oluşumu 15
Şekil 2. 13 OCF tipi poliüretan köpüklerin plastik bir pipet yardımı ile aerosol tenekeden dışarı spreylenerek uygulanışının şematik gösterimi 16
Şekil 2. 14 Endüstriyel olarak kullanılan aromatik ve alifatik izosiyanat çeşitlerinin kimyasal yapıları 16
Şekil 2. 15 –NCO grubunun aktif hidrojene sahip gruplarla girdiği 5 temel reaksiyon ve reaksiyon ürünleri [57] 17
Şekil 2. 16 Etilen oksitin anyonik zincir açılma polimerizasyonu ile polieter poliol sentezi [58] 18
Şekil 2. 17 Adipik asit ve petrol kaynaklı bir diol kullanılarak üretilen poliester poliollerin sentez reaksiyonu 19
Şekil 2. 18 Biyopoliol üretiminde en çok çalışılan, palmitik asit, oleik asit, stearik asit, linoleik asit, linolenic asit ve risinoleik asit gibi bitkisel yağ asitleri ve kimyasal yapıları [61] 21

Şekil 2.19 Poliüretan köpük reaksiyonları [73] 22
Şekil 2. 20 Katalitik etkinin artması ile poliüretan sentezi esnasında gerçekleşen yan reaksiyonlar 23
Şekil 2. 21 Polieter-siloksan kopolimer şematik gösterimi 24
Şekil 2. 22 Hint yağı yapısındaki fonksiyonel gruplar ve bu gruplar dolayısıyla gerçekleşebilecek olası kimyasal reaksiyonlar [84] 26
Şekil 2. 23 Palm yağı bazlı poliol kullanılarak üretilen esnek köpüğün açık hücre yapısında gerçekleşen değişimlerin SEM ile çekilen görüntüsü 29
Şekil 2. 24 Hint yağı ve soya yağı bazlı poliol kullanılarak üretilmiş bir sert köpüğe ait kapalı hücre içeriğinin taramalı elektron mikroskobu ile çekilen görüntüsü [114] 30
Şekil 3. 1 Propilenglikol ve propilenoksit ile sentezlenen bir polieter poliolün kimyasal yapısı 33
Şekil 3. 2 Tall yağı bazlı poliolün kimyasal yapısı 33
Şekil 3. 3 Biyosüksinik asit bazlı poliester poliolün kimyasal yapısı 33
Şekil 3. 4 Hint yağı bazlı poliolün kimyasal yapısı 34
Şekil 3. 5 Soya yağı bazlı poliolün kimyasal yapısı 34
Şekil 3. 6 TCPP'nin kimyasal yapısı 35
Şekil 3. 7 Silikon sürfaktanın kimyasal yapısı 35
Şekil 3. 8 DMDEE'nin kimyasal yapısı 36
Şekil 3. 9 PMDI'ın kimyasal yapısı 37
Şekil 3. 10 Köpük üretiminde OCF teknolojisinin adımları: 1) Prepolimer sentezi 2) Köpük oluşumu 38
Şekil 3. 11 OCF tipi yarı-sert poliüretan köpüğün üretim teknolojisini gösteren aerosol dolum hattının ve üretim adımlarının şematik gösterimi (A) Prepolimer sentezi için gerekli sıvı bileşenlerin tenekeye enjeksiyonu ve prepolimer reaksiyonunun başlaması, (B) valf kapatılarak nem girişinin engellenmesi, (C) köpürme için gerekli gaz bileşenlerin basılması 39
Şekil 3. 12 Atmosferik ortamda cam balonlarda gerçekleştirilen poliüretan prepolimer sentezinin şematik gösterimi 42
Şekil 3. 13 Biyopoliol bazlı köpüklere uygulanan tek eksenli basma deneylerine ait temsili görsel [119] 44
Şekil 3. 14 Poliüretan köpüklerin boyut stabilitelerini test edebilmek için hazırlanan suntalar ve test düzeneği 46
Şekil 4. 1 Hint yağı bazlı poliüretan prepolimer ve bu prepolimerin hazırlanmasında kullanılan PMDI ve poliole ait FT-IR spektrumları 48
Şekil 4. 2 Biyosüksinik asit bazlı poliüretan prepolimer ve bu prepolimerin hazırlanmasında kullanılan PMDI ve biyopoliole ait FT-IR spektrumları 49
Şekil 4. 3 Soya yağı bazlı poliüretan prepolimer ve bu prepolimerin hazırlanmasında kullanılan PMDI ve biyopoliole ait FT-IR spektrumları 50
Şekil 4. 4 Tall yağı bazlı poliüretan prepolimer ve bu prepolimerin hazırlanmasında kullanılan PMDI ve biyopoliole ait FT-IR spektrumları 51
Şekil 4. 5 %100 oranında biyopoliol kullanılan poliüretan köpüklere ait prepolimerlerin DSC analizleri ile elde edilen Tg eğrileri 53

Şekil 4. 6 (A) %50 oranında biyopoliol kullanılan ve (B) %25 oranında biyopoliol kullanılan poliüretan köpüklere ait prepolimerlerin DSC analizleri ile elde edilen Tg eğrileri 53
Şekil 4. 7 (A) %100 oranında biyopoliol kullanılan, (B) %50 oranında biyopoliol kullanılan ve (C) %25 oranında biyopoliol kullanılan poliüretan köpüklere ait prepolimerlerin termogravimerik dekompozisyonları ve birinci türevlerine ait eğriler 55
Şekil 4. 8 Hint yağı, soya yağı, tall yağı ve biyosüksinik asit bazlı poliollerin %25 oranda kullanıldığı yarı-sert poliüretan köpüklerin sentetik referans numunesi ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumları 57
Şekil 4. 9 %25 oranında biyopoliol kullanılan poliüretan köpüklerin termogravimerik dekompozisyonlarını gösteren TGA eğrileri (A) ve birinci türevlerine ait DTGA eğrileri(B) 58
Şekil 4. 10 %100, %50 ve %25 oranlarında biyosüksinikasit, hint yağı, soya yağı ve tall yağı kullanılarak üretilen poliüretan köpükler ve referans köpüğe ait hücre yapıları 60
Şekil 4. 11 Referans köpük ve biyopoliollerin %25 oranda kullanıldığı biyobazlı köpüklerin x 50 ve x 100 büyütmelerdeki SEM görüntüleri 62
Şekil 4. 12 Hint yağı bazlı, Soya yağı bazlı, biyosüksinik asit bazlı ve Tall yağı bazlı biyopolioller ve bu poliollerin farklı oranları (%100,%50 ve %25) kullanılarak üretilen köpüklerin referans köpük ile birlikte verilen kg/m^3 cinsinden yoğunluk değerleri 63
Şekil 4. 13 (A) %100 oranında biyopoliol kullanılan (B) %50 oranında biyopoliol kullanılan ve (C) %25 oranında biyopoliol kullanılan poliüretan köpüklere uygulanan mekanik testlerin baskı-gerinim eğrileri 64
Şekil 4. 14 Çalışmada üretilen referans köpük ile, %25, %50 ve %100 oranda hint yağı, soya yağı ve biyosüksinik asit bazlı poliol içeren köpüklerin baskı ile sıkıştırıldıktan 24 saat sonra toparlanma oranları 66
Şekil 4. 15 Hint yağı bazlı, soya yağı bazlı, biyosüksinik asit bazlı ve tall yağı bazlı biyopolioller ve bu poliollerin farklı oranları (%100,%50 ve %25) kullanılarak üretilen köpüklerin referans köpük ile birlikte verilen yüzey kuruma süreleri (dk) 66
Şekil 4. 16 Çalışmada üretilen köpüklerin boyut stabilitelerindeki sapma değerleri (%) (A) ve biyopoliol oranına bağlı değişimleri (B) 67

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1 Hint yağı içeriğinde bulunan yağ asitleri ve % oranları 26
Çizelge 3. 1 Biyopoliol bazlı yarı-sert poliüretan OCF üretimi için hazırlanan poliol karışımlarında kullanılan materyaller ve bazı teknik özellikleri 32
Çizelge 3. 2 Biyopoliol bazlı yarı-sert poliüretan OCF üretiminde kullanılan izosiyanat ve teknik özellikleri..... 36
Çizelge 3. 3 Biyopoliol bazlı yarı-sert poliüretan OCF üretiminde kullanılan gaz bileşenler ve ayırt edici özellikleri olarak kaynama noktaları 37
Çizelge 3. 4 Sentezlenen prepolimer ve köpükler için kullanılan isimlendirmeler 40
Çizelge 3. 5 Tall yağı bazlı poliol, süksinik asit bazlı poliester poliol, hint yağı bazlı poliol ve soya yağı bazlı poliolün, sentetik polioller karşısında %100, %50 ve %25 oranlarında kullanıldığı deney setlerine ait formülasyonlar..... 41
Çizelge 4. 1 Biyopoliol bazlı poliüretan prepolimerlere ait Tg değerleri 54
Çizelge 4. 2 Biyopoliol bazlı poliüretan köpüklerin hacimlerinin %80'ini sıkıştırmak için gereken baskı kuvveti ve köpüklerin elastik modül değerleri (MPa) 65

ÖZET

BİYOPOLİOL BAZLI POLİÜRETAN YARI-SERT KÖPÜKLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Gülşah BALAMUT

Biyomühendislik Bölümü

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Murat ÖZMEN

Büyüyen çevresel sorunlarla birlikte, çevreye uyumlu ve doğal kimyasalların kullanılmasına duyulan ihtiyaç gittikçe artmaktadır. Bu çerçevede yapılan sürdürülebilirlik çalışmaları petrol bazlı ürünlerin kullanımının kısıtlanmasını amaçlamaktadır. Sentetik kimyasallar yerine biyokaynaklar kullanılarak çeşitli materyallerin üretilmesi üzerine yapılan araştırmalar, ticari olarak en çok kullanılan polimer ailelerinden biri olan poliüretanlar üzerine yoğunlaşmıştır.

Poliol ve izosiyanat poliüretan köpük üretiminde kullanılan iki önemli bileşendir. Bu tezde, sentetik poliol yerine, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyopoliol kullanılarak yarı-sert poliüretan köpük üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç için, soya yağı, hint yağı, tall yağı ve biyosüksinik asit gibi farklı doğal kaynaklardan elde edilen biyopolioller kullanılmıştır. Köpük eldesi için tek bileşenli köpük (One Component Foam) (OCF) teknolojisi uygulanmıştır. Her bir biyopoliol değişik oranlarda denenerek elde edilen köpüklerin teknik özellikleri, sadece sentetik poliollerin kullanıldığı referans köpük numunesi ile karşılaştırmalı olarak ele alınmıştır.

OCF teknolojisi, şişirici/itici gazlarla basınçlandırılmış bir kap içerisinde gerçekleşen prepolimer reaksiyonunu temel almaktadır. Burada oluşan prepolimerin karakterizasyonu, köpüğün uygulama esnasında göstereceği performans hakkında bilgi vermektedir. Bu durum göz önünde bulundurularak çalışmamızda, farklı biyokaynakların yarı-sert köpük özelliklerine etkilerini gözlemlemek amacıyla,

köpüklerin içerdiği prepolimerler, ayrıca atmosferik ortamda ve oda sıcaklığında (25°C) sentezlenerek referans prepolimer numunesi ile mukayese edilmiştir.

Hazırlanan prepolimerlerin yapısal ve termal karakterizasyonları FTIR-ATR, TGA ve DSC analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Köpüklerin karakterizasyonu için ise FTIR-ATR ve TGA analizleri ile birlikte, mekanik (basma dayanımı, boyut stabilitesi, yüzey kuruma süresi ve yoğunluk tayini) ile morfolojik (taramalı elektron mikroskobu (SEM)) testler yapılmıştır.

Tüm örneklerde, seçilen yöntem ve ham maddeler ile poliüretan prepolimer sentezinin ve sonrasında yarı-sert köpük oluşumunun başarıyla gerçekleştiği, FTIR analizlerinde ortaya çıkan üretan bağlarına ait pikler sayesinde tespit edilmiştir. Biyopoliol bazlı poliüretan prepolimerler ve köpüklerin sentetik referans numunelerle birlikte termal analizleri yapılmıştır. Termogravimetrik analiz sonuçları biyopoliol kullanımının termal bozunmayı geciktirdiğini göstermiştir. %100 biyopoliollerle sentezlenen prepolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), -33,4 °C olarak ölçülen sentetik prepolimerin T_g'si ile karşılaştırıldığında, Soya yağı ve hint yağı bazlı poliol kullanımının yapıyı esnekleştirdiği, biyosüksinikasit bazlı poliester poliol kullanımının ise, ester bağları sebebiyle yapıyı sertleştirdiği görülmüştür.

Yarı-sert köpüklerin baskı dayanımları analiz edildiğinde; referans köpüğün, hacminin %80'nini sıkıştırmak için uygulanan baskıya karşı gösterdiği dayanım kuvveti, yaklaşık 0,26 MPa olarak ölçülürken, biyosüksinik asit bazlı poliester poliol kullanımı ile maksimum değere ulaşmıştır (0,84 MPa). Referans dahil tüm köpüklerin yoğunlukları 19-25 kg/m^3 değerleri arasında ölçülmüştür. İyi bir köpük için gerekli olan boyut stabilitesi maksimum %5 değeri ile sağlanmıştır ve yüzey kuruma süresi hazırlanan tüm örneklerde 6-10 dk aralığında ölçülmüştür. %25 oranda biyopoliol kullanılan köpüklerin ve referans numunelerin hücre morfolojisinin SEM analizleri ile incelenmesi sonucunda, özellikle biyosüksinik asit bazlı poliester poliol kullanımının hücre boyutlarını küçülterek hücre morfolojisini düzenlediği görülmüştür.

Tüm bu veriler, bu tez kapsamında çalışılan biyopolioller ile yarı-sert köpük üretimi yapılabileceğini göstermektedir. Referans alınan sentetik köpük özelliklerine en yakın değerler ise %25 oranda biyopoliol kullanılan köpüklerden alınmıştır. Böylece çalışmamız neticesinde %25 oranında kullanılan biyopoliollerin, OCF teknolojisi ile yarı-sert poliüretan köpük üretiminde performans kaygısı yaratmadan doğal ve sürdürülebilir bir kaynak oluşturduğunu ortaya çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Poliüretan, yarı-sert köpük, OCF, biyopoliol

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERISATION OF BIOPOLYOL BASED SEMI-RIGID POLYURETHANE FOAMS

Gülşah BALAMUT

Department of Bioengineering

MSc. Thesis

Adviser: Assoc.Prof. Dr. Mehmet Murat OZMEN

The need for using environment-friendly and natural chemicals has been increasing due to growing environmental concerns. The sustainable chemistry efforts within this scope aim at limiting the use of petroleum based products. Since polyurethanes are one of the most commercially used polymers, the research on the production of various materials with bio-sources are focused on polyurethanes.

Polyols and isocyanates are the two major components used in polyurethane foam production. The aim of this thesis is to use biopolyols from renewable sources instead of synthetic polyols to produce semi-rigid polyurethane foams. For this purpose, biopolyols obtained from different natural sources such as soy oil, castor oil, tall oil and biosuccinic acid were used. One component foam (OCF) technology was utilized for the foam production. Each biopolyol was tested in different ratios and the technical properties of the foams obtained were compared with the reference foam sample produced with only synthetic polyols.

OCF technology is based on a prepolymer reaction in a vessel pressurized with blowing/propellant gases. The characterization of the prepolymer synthesized in pressurized vessel provides information about the performance of the foam during application. Therefore, in order to investigate the effect of different biomasses on

semi-rigid foams, the prepolymers contained in the aerosol foams were also synthesized in atmospheric conditions and compared with the reference prepolymer.

The structural and thermal properties of the prepolymers were determined by FTIR-ATR, TGA and DSC analyzes. For foam characterization, FTIR-ATR, TGA, mechanical (compressive strength, dimensional stability, tack free time and density determination) and morphological (Scanning Electron Microscopy (SEM)) tests were performed.

The peaks of urethane bonds in FTIR spectra revealed that the polyurethane prepolymer synthesis, and then after the semi-rigid foam production have been successfully achieved in all of the samples with the selected method and raw materials. Biopolyol based polyurethane prepolymers and foams were thermally analyzed together with the synthetic reference samples. Thermogravimetric analysis results indicated that the use of biopolyols retards the thermal degradation. Comparison of the glass transition temperature (T_g) of the prepolymer synthesized using 100 % biopolymer with the syntethic prepolymer's (-33,4°C) showed that while soy oil and castor oil based polyol usage makes the structure flexible, biosuccinic acid based polyester polyol hardens it due to the ester bonds.

The compressive strength results of the semi-rigid foams exhibited that the strength of the reference foam against compression applied to compress 80% of its volume was measured to be approximately 0.26 MPa, whereas the biosuccinic acid based polyester polyol foam has reached its maximum value of 0.84 MPa. The densities of all foams, including the reference, were measured to be in the range of 19 and 25 kg/m^3. The dimensional stability was achieved with the maximum value of %5 and tack free time required for a good foam was measured between 6-10 mins in all samples. SEM images of the cell morphology of foams which were produced with the %25 biopolyol and reference sample showed that the use of biosuccinic acid-based polyester polyol adjusts the cell morphology by reducing the cell size.

The results indicate that the semi-rigid foam production can be successfully performed using the biopolyols studied in this thesis. The closest values to the synthetic reference foam properties were obtained for the foams produced with the ratio of %25 biopolyol. Thus, as a result of our study, it can be concluded that including 25 % biopolyols in the production of OCF semi rigid foams can be a natural and sustainable approach without any performance concerns.

Keywords: Polyurethane, semi-rigid foam, OCF, biopolyol

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Poliüretanlar, basitçe polioller ve izosiyanatların reaksiyonu ile oluşan üretan polimer ailesinin bilinen ismidir. Farklı tip izosiyanat ve poliol malzemelerinin çeşitli katkılarla birlikte, farklı koşullarda tepkimeye girmesiyle oluşan bu temel materyal, sıkıştırılabilir, esnetilebilir, parçalanabilir hatta bozulamaz hale getirilebilir. Ham maddelerin ve üretim teknolojisinin çeşitlenmesi ile ihtiyaca göre katı, sıvı veya köpük halinde üretilebilmektedir.

Poliüretan köpükler, poliüretanların en dikkat çekici ticari üyelerinden biridir ve poliüretan prepolimerin kürlenmesi esnasında ortaya çıkan gaz kabarcıklarının mikro hücreler oluşturması ile meydana gelen yapılardır [1, 2]. Bu mikro hücrelerin yoğunluğu ve köpüğün mekanik özellikleri, poliüretan köpüklerin sınıflandırılmasında etkili parametrelerdir. Bu parametrelere göre poliüretan köpükler, sert, yarı-sert ve esnek köpükler olarak üç temel başlıkta sınıflandırılırlar. Esnek köpükler, yüksek açık hücre oranı ve uygulanan baskı kaldırıldıktan sonra kısa zamanda kendini yenileme özelliği ile bilinmektedirler [3]. Sert köpükler esneklikten yoksundur ve esnek köpüklerin tersine, kapalı hücre yoğunluğuna ve yük taşıma kuvvetine sahiptirler [4]. Yarı-sert köpükler ise, yapısal olarak hem sert köpüklerin hem de esnek köpüklerin özelliklerini taşımaktadırlar. Yüksek açık hücre oranı ve düşük yoğunluğa sahiptirler fakat yük taşıma gücü ve baskı dayanımı ile sert köpüklere yaklaşmaktadırlar [2, 5].

Poliüretan köpüklerin üretiminde kullanılan teknolojiler ise farklılıklar göstermektedir. Örneğin, köpükleşme, itici gazlar yardımı ile gerçekleştirildiğinde fiziksel köpürme veya

su gibi kimyasal bir şişirici ajan vasıtasıyla gerçekleştiğinde kimyasal köpürme şeklinde olabilmektedir [6]. Bileşenler bir araya getirildikten sonra köpükler, dökme yöntemiyle veya spreyleme ile elde edilebilmektedirler. Literatürde tek bileşenli köpük (One Component Foam) (OCF) olarak bilinen teknolojide ise tüm bu üretim teknolojilerinden farklı olarak, polimerleşme bir aerosol kap içerisinde gerçekleştirilmektedir ve aerosol kap içerisinde muhafaza edilen prepolimer raf ömrü boyunca özelliklerini korumaktadır [7]. Köpükleşme ise fiziksel şişirme ajanları sayesinde spreylenen prepolimerin uygulanan bölgede nem ile kondenzasyonu sonucu gerçekleşmektedir. Daha çok kapı/pencere uygulamalarında, yapıştırıcı dolgu malzemesi olarak kullanılan OCF tipi köpükler, yarı-sert köpük sınıflandırması altında yer bulmaktadırlar [5, 8]. OCF teknolojisi ile üretilen köpükler buna ek olarak aerosol kaptan spreylenebilmektedir ve adhezif özellikleri kuvvetlidir [9].

Günümüzde üretimi yapılan poliüretan malzemelerin neredeyse tümünde olduğu gibi köpük üretiminde de petrol bazlı sentetik polioller ve izosiyanatlar kullanılmaktadır. Tüm dünya genelinde, OCF tipi köpük pazarı ortalama %7 büyümeyle günden güne artmaktadır. OCF teknolojisinde kullanılan sentetik ham maddelerin yıllık tüketimi de bu doğrultuda dikkat çekici boyutlara ulaşmaktadır. Doğada biyobozunmayan izosiyanatlar ve polioller hızla tükenen, dolayısıyla yüksek maliyetli petrokimyasal ürünlerden üretilmektedir. Yeşil ve sürdürülebilir teknolojilerin temel prensibi ise petrol bazlı kaynakların kullanımından kaçınılması gerektiğini öne sürmektedir. Günümüzde, ele alınan sürdürülebilir ve yenilenebilir kaynakların kullanımıyla alakalı olarak biyobazlı karbon içerikli ham maddelerin yaşam döngüsü analizlerinde (LCA) gelişim göstermesi de bu sonucu desteklemektedir [10]. Biyobazlı kaynakların petrol bazlı kaynaklara ikamesi ise üç temel şekilde gerçekleştirilebilir; biyoyakıtlar, biyoenerji sistemleri ve biyobazlı kimyasal malzemeler bu prensibi destekleyen ürünlerdir [11]. Petrol bazlı kaynaklara alternatif olarak bitkisel yağların kullanımı ile ilgili poliüretan ve poliüretan köpük üretimi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Hint yağı, soya yağı, keten tohumu yağı, kanola yağı, kolza tohumu yağı ve palm yağı gibi doğal kaynaklardan elde edilen biyobazlı poliol (biyopoliol) üretimi üzerine çalışmalar devam etmektedir [12-15].

Biyopoliol bazlı poliüretan köpük üretiminde kullanılan ham maddeler arasından şimdiye kadar sadece poliollerin kısmen veya tamamen biyobazlı ikamesi söz konusu olmuştur [8]. Literatürde, poliüretan köpük üretiminde en çok çalışılan biyopolioller, soya yağı, hint yağı ve palm yağı gibi doğal bitkisel yağlardan elde edilen poliollerdir [16]. Bunun sebebi kimyasal yapıları itibariyle bu malzemelerin kolayca modifiye edilebilir olması ve maliyetlerinin görece düşük olmasıdır [17]. Hint yağı ayrıca, tüm diğer bitkisel yağlardan ayrılarak, tabiatı gereği içerdiği OH grupları sayesinde direkt olarak poliüretan sentezinde kullanılabilmektedir [18]. Bu motivasyon ile, literatürde esnek ve sert köpük çalışmalarında, hint yağı [19, 20] ve soya yağı bazlı polioller kullanılarak çeşitli poliüretan köpük çalışmalarının yapıldığı görülmektedir [21, 22]. Tall yağı, matbaada kağıt yapımında ortaya çıkan siyah likörün yan ürünüdür ve diğer bitkisel yağlara oranla daha düşük maliyetlidir [23]. Genellikle biyodizel üretimi üzerine yapılan çalışmalarda tercih edilmektedir. Fakat poliüretan üretiminde de gözenek boyutunun kontrol edilmesinin kolaylaştırılması, mukavemet ve ısı dayanımını artırması ve düşük maliyeti sebebiyle tercih edilmektedir [24]. Biyosüksinik asit ise bakterilerin fermantasyonu esnasında sentezlenmekte ve plastifiyanlar, polimerler, esterler ve poliester poliollerin üretiminde ideal bir ham madde olarak çalışılmaktadır [25].

Poliüretan köpük üretiminde, petrol yerine sürdürülebilir/yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ham maddelerin kullanımı oldukça önem kazanmakla birlikte, biyobazlı kaynaklardan ve bitkisel yağlardan elde edilen polioller yapısal olarak, son ürün özelliklerinde sorunlara sebep olabilmektedir [26]. Bu sorunlar ise uygulama alanına bağlı olarak biyopoliollerin ham madde olarak kullanımlarına sınırlar çizmektedir. Bu sınırları aşmak amacıyla, poliüretan köpük üretiminde biyokaynak kullanımı çeşitlendirilmesi ve son ürün özelliklerine etkileri değerlendirilmelidir [10, 27].

Bu çerçevede, hint yağı, soya yağı, tall yağı ve biyosüksinik asit bazlı polioller, bu çalışma kapsamında OCF tipi köpük üretiminde denenmiştir. Literatür çalışmalarımız doğrultusunda gözlemleyebildiğimiz kadarıyla; OCF tipi biyobazlı yarı-sert poliüretan köpüklerle ilgili literatürde raporlanan çalışmaların sayısı çok azdır. Biyobazlı poliollerin OCF teknolojisi ile üretilen yarı-sert köpüklerde kullanımı üzerine bu poliollerin kendi aralarında ve sentetik polioller ile karşılaştırılarak raporlandığı çalışmalar da sınırlıdır.

Bu tezde, hint yağı, soya yağı, tall yağı ve biyosüksinik asit bazlı biyopolioller, sentetik polieter polioller yerine %25, %50 ve %100 oranlarında yer değiştirilerek yarı-sert köpükler üretilmiş ve bu köpüklerin son ürün performansları referans bir sentetik köpük ile kıyaslanmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tezin amacı, yarı sert poliüretan köpük üretiminde petrol bazlı sentetik poliollere alternatif olarak tercih edilebilecek olan biyopoliollerin potansiyel ve limitlerini anlayabilmektir. Bu amaçla, tek bileşenli yarı-sert poliüretan köpüklerin üretiminde çeşitli biyopoliollerin son ürüne etkileri araştırılacaktır. Kapı-pencere ve dolgu uygulamalarında kullanılabilecek yarı-sert köpüklerin, uygulama için yeterli fiziksel ve mekanik özellikleri de sağlaması amaçlanmaktadır. Bu doğrultuda hint yağı, soya yağı, tall yağı ve biyosüksinik asit bazlı polioller kullanılarak, köpük üretiminin yapılması ve performanslarını daha detaylı inceleyebilmek adına içerdikleri prepolimerlerin ayrıca sentezlenmesi hedeflenmektedir.

Bu sayede, endüstriyel uygulamalarda başarılı olabilecek biyopoliol bazlı yarı-sert köpüklerin üretimi ile günlük uygulamalarda daha doğal ve çevreye uyumlu malzemeler yer alabilecek ve ham madde tüketiminde petrokimya bazlı tonajlar azalarak biyobazlı yenilenebilir kaynaklar kullanılabilecektir.

1.3 Hipotez

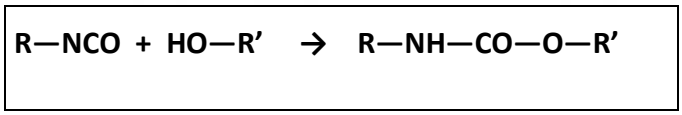
Bu çalışmada, poliüretan köpük üretiminde yenilenebilir kaynak olarak kullanılan biyopoliollerin, biyopoliol bazlı yarı-sert poliüretan köpük üretimi için gerekli performans kriterlerini sağlayacağı varsayılmıştır. Bu varsayımdan yola çıkarak, Hint yağı, soya yağı, tall yağı ve biyosüksinik asit bazlı poliollerin, polimerik metilen difenil diizosiyanatın sitokiyometrik fazlasıyla belirli bir izosiyanat indeksi oluşturacak şekilde reaksiyon vermesi sağlanacaktır. Böylece, biyopolioller kullanılarak elde edilen son ürünlerin, OCF tipi köpük uygulamaları için yeterli fiziksel ve mekanik performans kriterlerini karşılayabilecekleri öngörülmüştür.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

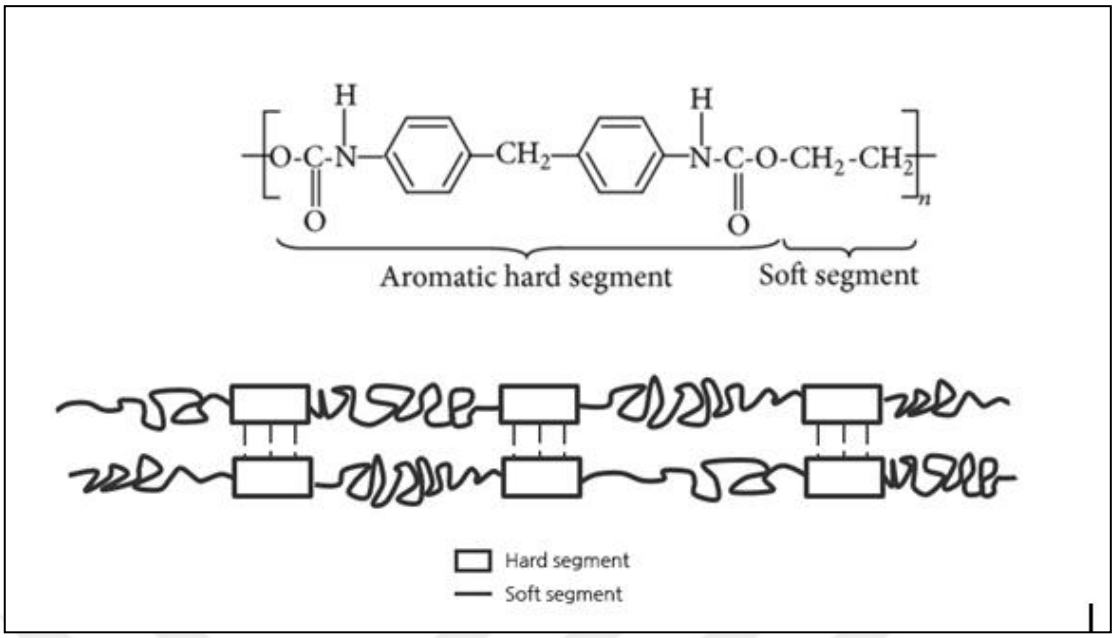
2.1 Poliüretanlar

Poliüretanlar, üretan grubu içeren kopolimerlerdir ve reaktif -NCO gruplarına sahip izosiyanatlarla hidroksil gruplarına sahip (-OH) poliollerin reaksiyonu sonucu elde edilmektedir (Şekil 2.1). Aktif hidrojen grubuna sahip alternatifler ve farklı izosiyanat çeşitlerinin reaksiyonu ile elde edilen üretan grupları, kullanım alanı çok geniş poliüretan malzemelerin üretilmesini sağlamaktadır [28].



Şekil 2. 1 Üretan bağı oluşumu

Polüretanlar aynı zamanda esnek ve sert segmentlere sahip bir kopolimer olarak da değerlendirilmektedir. Poliol bileşenlerinin elastomerik özellikler kazandırdığı kısımlar esnek, izosiyanatlar ve oluşturdukları çapraz bağ bölgeleri (üretan) ise sert segment olarak nitelendirilmektedir [29] (Şekil 2.2). Sert üretan segmentleri ile esnek poliol segmentleri arasında bir faz ayrımı vardır ve poliüretan yapısındaki sert segment bölgeleri, esnek poliol matriksi içerisinde dağılmış durumdadır. Poliüretan malzemelerin mekanik özellikleri de çoğunlukla segmentler arası bu dağılıma bağlıdır ve bu sayede, faz dağılımını değiştirerek, malzemenin fiziksel özellikleri ve biyouyumluluğu ayarlanabilmektedir.



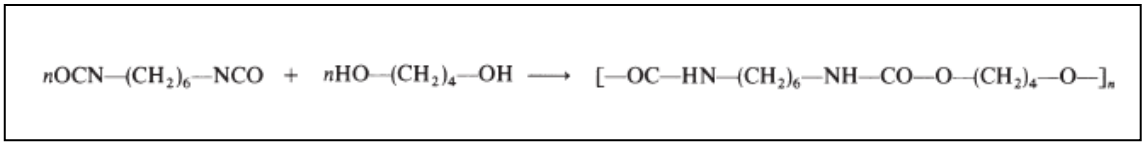
Şekil 2. 2 Üretan bağlarının sentezi sonucunda yapıda oluşan segmentlerin şematik gösterimi [29]

Poliüretan sentezi için kullanılan bileşenlerin çeşitliliği ve özellikleri, elde edilen ürün özelliklerine yansımaktadır. Kullanılan izosiyanat, tepkime hızı, poliolün tipi ve katkı malzemeleri, poliüretan malzeme üretiminde dikkate alınması gereken parametrelerdir. Bu açıdan formülasyon anlamında sonsuz bir çeşitlilik barındıran poliüretanlar üreticiye hem meşakkatli hem de yeniliklerle dolu bir dünyanın kapılarını açmaktadır. Uygulama alanı ve üretim metotları açısından incelendiğinde en çok çeşitliliğe sahip polimerik materyallerden biridir. Poliüretanlar, mobilya, kaplama, yapıştırıcı, izolasyon ve inşaat malzemeleri, elyaflar, boya, elastomer gibi pek çok uygulama için uygun fiziksel ve mekanik özelliklere sahiptirler. Ayrıca, poliüretan, biyouyumlu olabilen bir materyal olduğundan yapay organlar ve medikal cihazlarda da kullanılabilmektedir [30].

2.1.1 Poliüretan Sentezi

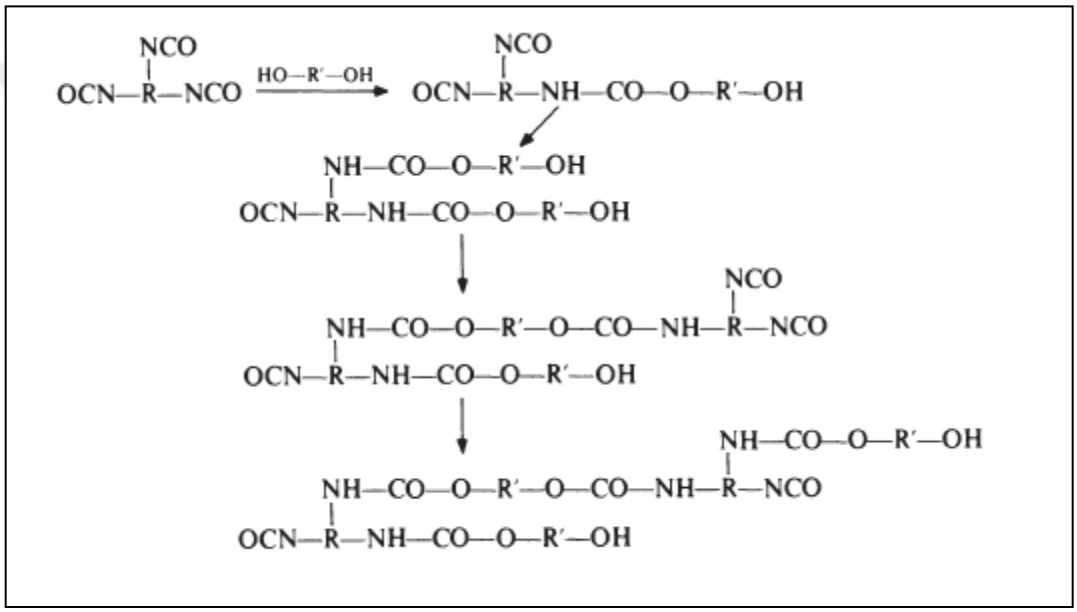
Poliüretan sentezi, basamaklı büyüme reaksiyonu gerçekleştirmek üzere bir araya gelen –NCO ve –OH fonksiyonel grupların kondenzasyonu ile gerçekleşmektedir. Poliüretan sentezinin gerçekleşmesi için reaktif izosiyanat ve poliollerin iki veya daha fazla fonksiyonel gruba sahip olmaları gerekmektedir. Di-izosiyanat ve diollerin reaksiyona girmesi ile lineer poliüretanlar oluşmaktadır (Şekil 2.3) [31]. Bu durumda

reaksiyona girebilecek diizosiyanatlar, MDI (metilen difenil dizosiyanat) ve TDI (toluen diizosiyanat) gibi aromatik olabileceği gibi, HDI (heksametilen diizosiyanat) ve IPDI (izofor diizosiyanat) gibi alifatik izosiyanatlar da olabilmektedir.



Şekil 2. 3 Lineer poliüretan sentezine ait reaksiyon örneği

İzosiyanat fonksiyonalitesinin arttığı durumlarda ise, çapraz bağlanmalar gerçekleşmekte ve Şekil 2.4 de görüldüğü üzere dallanmış bir yapı oluşmaktadır.



Şekil 2. 4 Çapraz bağlı poliüretan sentezine ait reaksiyon örneği

2.1.2 Poliüretan Malzemeler ve Kullanım Alanları

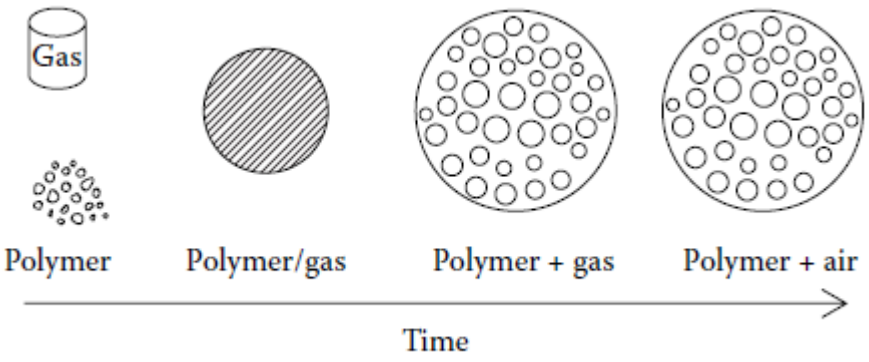
Poliüretanlar, çeşitli kaplamalardan, elastomerik ayakkabı tabanlarına, sert izolasyon köpüklerinden esnek uygulamalara kadar günlük hayatta pek çok alanda yer edinmişlerdir [32]. Çok yönlü olmaları sayesinde, ihtiyaca göre katı elastomerler, sıvı prepolimerler veya köpük halinde üretilebilmektedirler. Kaplamalar, yapıştırıcılar, mastikler ve elastomerler olarak gruplanan CASE (Coatings, Adhesive, Sealants, Elastomers) uygulamaları poliüretan sektörünün %30'luk payını oluşturmaktadır.

Poliüretan köpükler, uygulama alanı, mobilya, inşaat, otomotiv, ayakkabı, tekstil ve teknik izolasyon olarak tanımlanan poliüretan sektörünün %70'ini kapsamaktadır [33].

Poliüretan malzeme üretiminde gerçekleşen kimyasal reaksiyonun temel bir prensibi olmasına rağmen reaktanların tipi, fonksiyonel gruplarının sayısı, poliol zincirinin uzunluğu, katalizörün cinsi ve miktarı değiştirilerek, çok çeşitli yoğunluklarda ve özelliklerde köpük eldesi sağlanmaktadır. Poliüretan köpükler, üretimleri esnasında değiştirilebilen bu parametrelerin çeşitliliği sayesinde hem bilimsel hem teknolojik açıdan en fazla çalışılan köpüklerdir [6]. Poliüretan köpükler, uygulama ihtiyacına göre esnek, sert ve yarı-sert köpükler olmak üzere üç temel başlık altında sınıflandırılmaktadırlar [2, 31]. Yarı-sert kategorisinde tek bileşenli köpük olarak tanımlanan OCF'ler ise (One Component Foam) mobilya ve inşaat sektöründe hem dolgu malzemesi hem yapıştırıcı olarak kullanılan hem de yalıtıma destek olan bir ürün formatında, günlük DIY (do it yourself) uygulamalarında ve profesyonel montaj uygulamalarında ilgi görmektedir [7, 8, 34].

2.2 Poliüretan Köpükler

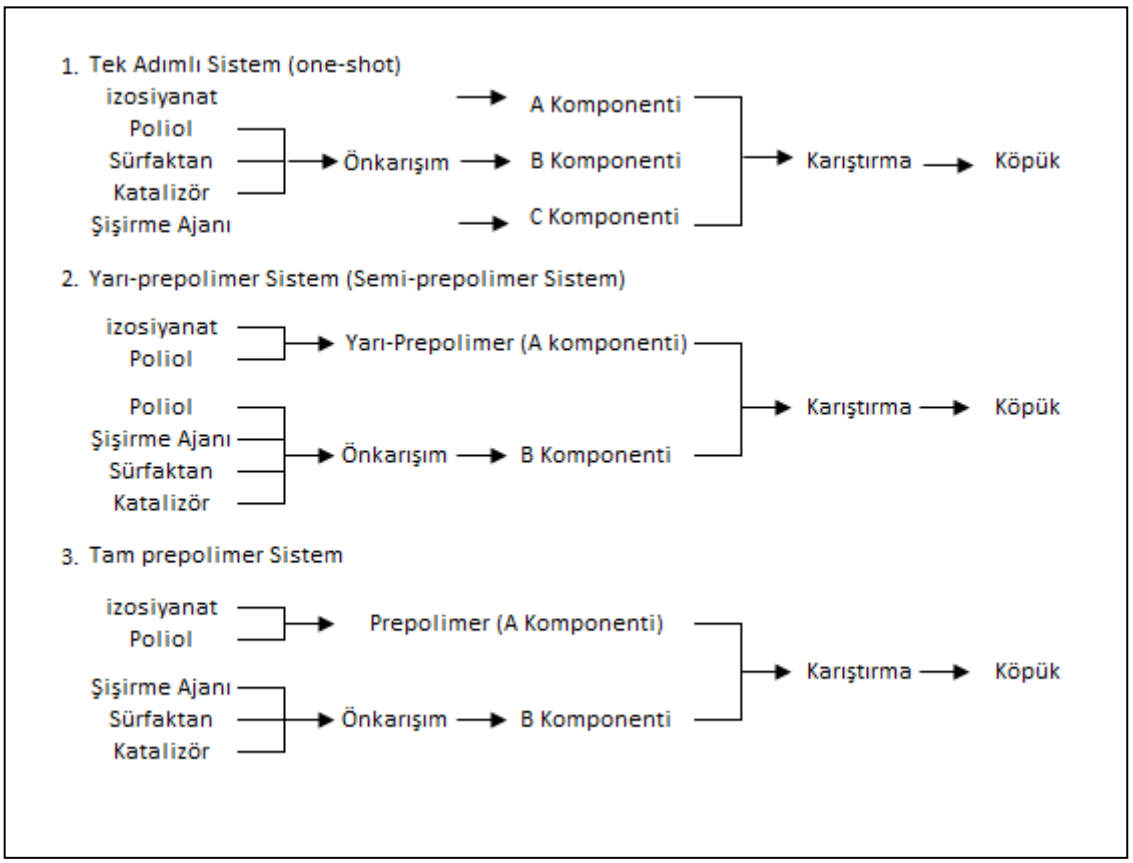
Poliüretan köpükler, üretan polimerizasyonu sırasında açığa çıkan karbondioksit gazının sebep olduğu kimyasal köpürme esnasında veya şişirici ajanların sağladığı fiziksel köpürme ile meydana gelen gaz kabarcıklarının oluşturduğu mikro hücreli yapılardır (Şekil 2.5) [6, 35].



Şekil 2. 5 Şişirici gazların polimer yapısında oluşturduğu mikro hücreler ve köpük oluşumunun şematik gösterimi [6, 35]

Poliüretan köpük üretiminde 3 farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler literatürde; tüm bileşenlerin bir anda eklendiği tek adımlı ''one-shot'' sistem, yarı-

prepolimer ve tam prepolimer sistemler olarak isimlendirilmektedir [2]. Bu yöntemlere ait sınıflandırılmalar Şekil 2.6'da detaylı olarak verilmektedir.



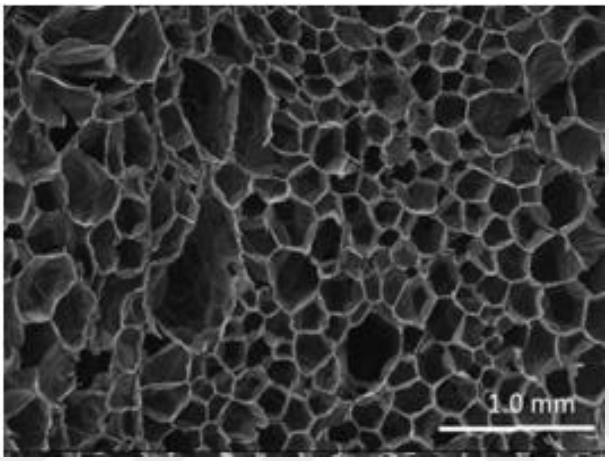
Şekil 2. 6 Poliüretan köpük üretim yöntemleri [2]

Poliüretan köpükler, yoğunluk değerleri ve mekanik özellikleri dikkate alınarak sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırma yapılırken referans alınan parametre değerlerine ait sınırlar net olmamakla birlikte, köpük üretiminde kullanılan bileşenlerin, özellikle esnek segmentteki poliollerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Genel olarak poliüretan köpükler petrol kaynaklı bileşenler ile üretilmektedirler. Son dönemde yapılan araştırmalar petrol bazlı polioller yerine yenilenebilir kaynakların kullanılması konusunu gündeme getirmiştir [7, 18, 36, 37].

2.2.1 Esnek Köpükler

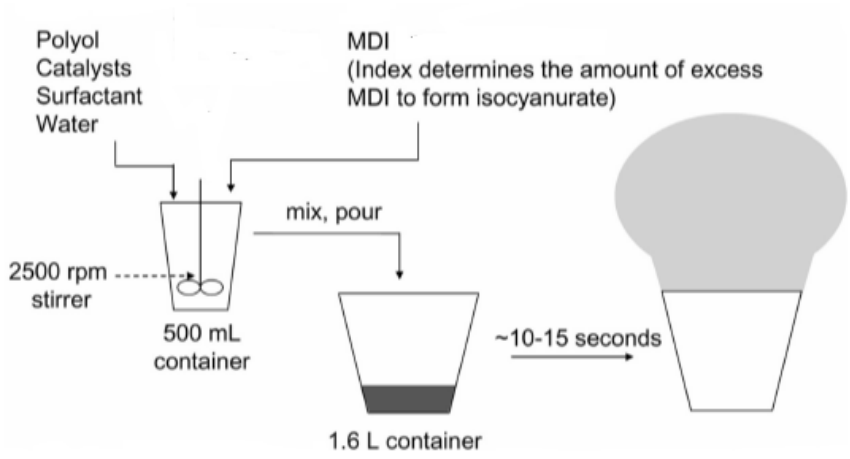
Esnek köpükler, baskı sonrası kısa zamanda toparlanma kabiliyeti yüksek olan açık hücreli poliüretan köpükler olarak tanımlanmaktadırlar [38]. Esnek köpüklerin direkt olarak kimyasal kompozisyonu ile ilişkilendirilen makro ölçüdeki hücre yapısı ve bu hücre yapısına bağlı olarak gelişerek titreşim izolasyonu, statik yataklama gibi

uygulamalarda kullanılmasını sağlayan mekanik özellikleri birçok araştırmanın konusu olmuştur [39]. Açık hücre oluşumu hava akışını sağladığı için önemlidir ve esnek köpüklerin çoğu mekanik özelliği bu hava akışına bağlı olarak gelişmektedir [40]. Örneğin esnek köpüklerin mekanik performansında kullanım alanlarına bağlı olarak boyut stabilitesi önemli yer tutmaktadır. Düşük yoğunluk ve elastik özellikleri kuvvetli olan esnek köpüklerin boyut stabilitesini sağlamak için açık hücre oranının yüksek tutulması gerekmektedir. Şekil 2.7'de esnek bir poliüretan köpüğün açık hücre yapısı örnek olarak gösterilmiştir.



Şekil 2. 7 Esnek bir poliüretan köpüğün açık hücre yapısının SEM ile çekilen görüntüsü [41]

Çoğu esnek köpük, üretim esnasında şişirici ajan olarak sadece su kullanılarak üretilmektedir (Şekil 2.8). Esnek poliüretan köpük üretiminde izosiyanatın hidroksil grubu ile jelleşme ve su ile köpürme olmak üzere iki tip reaksiyonu gerçekleşmektedir. Açık hücre oluşumu ise ancak bu reaksiyonlar arasında bir denge sağlandığı zaman başarılı olmaktadır. Aksi durumlarda boyut stabilitesinde sapmalar gözlenmektedir [42].



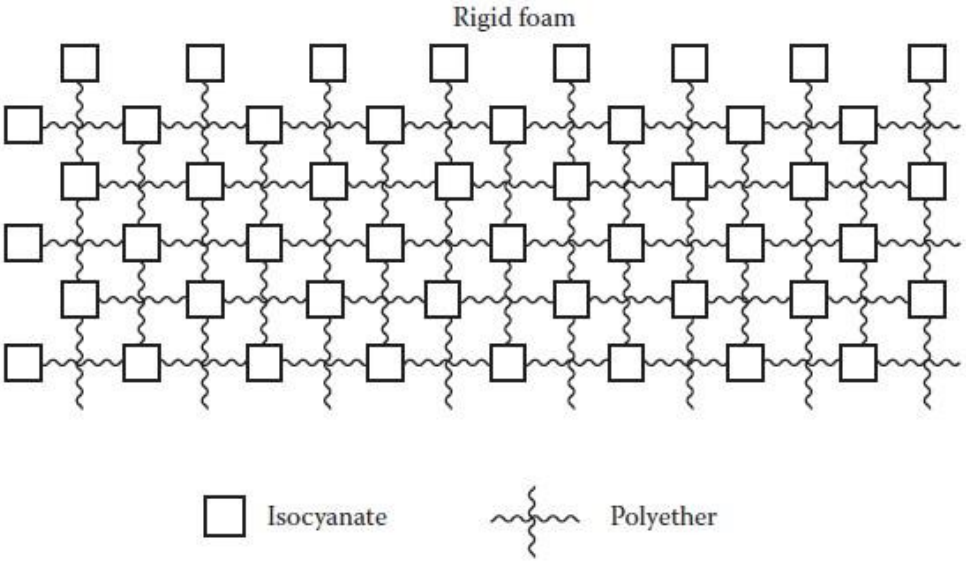
Şekil 2. 8 Su ile kimyasal köpürerek gerçekleşen esnek poliüretan köpük oluşumuna ait kimyasal ve fiziksel aşamalar [43]

Poliüretan ailesi içerisinde üretim miktarı referans alındığında esnek köpüklerin en geniş ürün yelpazesine sahip olduğu bilinmektedir [33]. Tüm bu esnek köpüklerin üretimi ise; kalıplama (molded) ve slabstock şeklinde iki temel proses ile gerçekleştirilmektedir [6, 33, 44].

2.2.2 Sert Köpükler

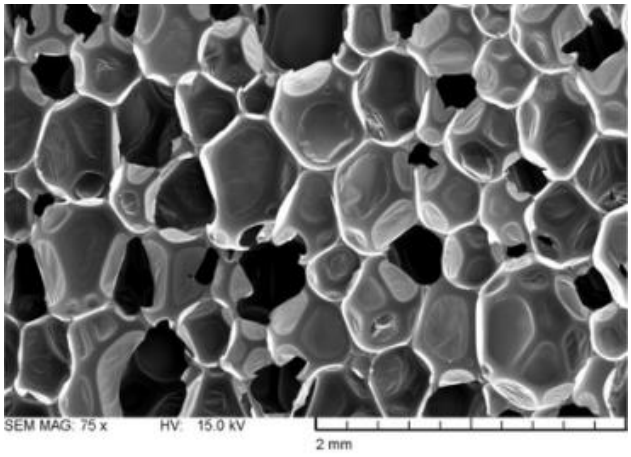
Sert (rijit) poliüretan köpükler, ticari olarak kullanılan polimer köpükler arasında termal iletkenliği en düşük olan materyaller olarak bilinmektedirler. Mekanik performansı ve termal izolasyon özelliklerinin kombinasyonu sayesinde, yapı sektöründe pek çok uygulama için tercih edilmektedirler. -196 °C'ye kadar düşen sıcaklıklara dayanım gösterebilen bu malzemeler, termal ve akustik izolasyon gereksinimi olan uygulamalarda, mobilya imalatında, sandviç paneller ve yüzdürme malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar [45]. Bu köpükler oda sıcaklığında ekstra ısıtma sağlanmadan slabstock panel teknolojisi, yerinde köpükleme, dökerek köpürtme ve sprey teknolojisi gibi sistemlerle üretilebilmektedir [46]. Bu hızlı köpükleme işlemleri, reaksiyonun ani şekilde tamamlanabilmesini sağlayan, reaktivitesi yüksek, çok fonksiyonlu poliollerin kullanımını gerektirmektedir. Bu sayede elde edilen sık gözenek yapısına sahip sert köpüklerin yüksek termal izolasyon özelliklerinin olmasının yanında petrol, yağ ve diğer polar olmayan solventlere karşı yüksek kimyasal dirençleri vardır. Şekil 2.9'da gösterildiği şekilde oluşan yüksek çapraz bağlı yapı, diğer malzemelere göre düşük yoğunluğa sahip olan köpük malzemelerin çok yüksek mukavemetlere ulaşmasını

sağlamaktadır [31]. Yoğunlukları 20 ila 3.000 kg/m^3 arasında çeşitlenebilen poliüretan köpükler, sert köpük sınıfında incelenmektedirler [2] [47].



Şekil 2. 9 Sert poliüretan köpüklerin, çok fonksiyonlu poliol kullanımı sayesinde oluşan yüksek derecede çapraz bağlı yapısı [31]

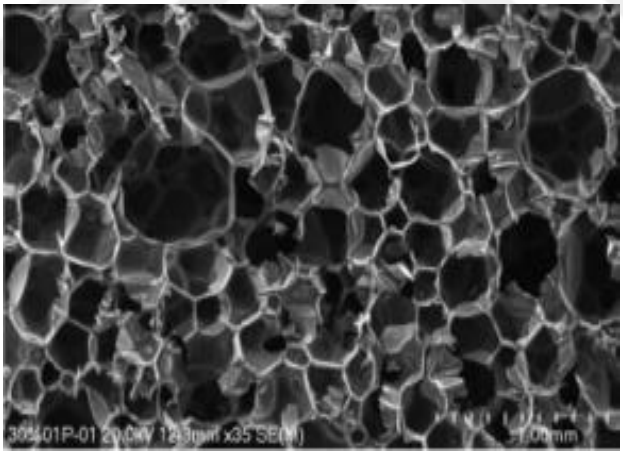
Sert poliüretan köpükler aynı zamanda kapalı hücre içeriği yüksek olan köpüklerdir ve tüm bu özellikleri sayesinde yukarıdaki bölümlerde örneklendiği şekilde birçok alanda kullanılarak, dünya üzerindeki enerji tasarrufunun sağlanmasına katkıda bulunmaktadırlar (Şekil 2.10) [19].



Şekil 2. 10 Sert bir poliüretan köpüğün açık hücre yapısının SEM ile çekilen görüntüsü [19]

2.2.3 Yarı-Sert Köpükler

Esnek köpük ve sert köpük sınıflandırmalarının kesişim noktalarında bulunan yarı-sert köpüklerin sınırlarını belirleyen net bir tanımlama bulunmamakla birlikte, her iki sınıfın özelliklerini taşıyan ve bu sayede, her ikisinden farklı performans özellikleri gösterebilen köpükler olarak bilinmektedirler [2]. Yarı-sert köpükler esnek köpüklerde olduğu gibi çoğunlukla açık hücrelere sahiptirler fakat aynı zamanda sert köpüklere özgü yük taşıma özellikleri göstermektedirler [48]. Şekil 2.11'de görüldüğü gibi hem açık hücre hem kapalı hücre içermektedirler ve bu durum yarı-sert köpüklerin titreşime uyum sağlama özelliklerini oldukça geliştirmiştir [49]. US 6,306,918 B1 numaralı patentte de bahsedildiği üzere, yarı-sert poliüretan köpükler uygun darbe absorbsiyonu sağladığı gibi, elastikiyet ve sıkıştırıldıktan sonra optimum toparlanma göstermektedirler [50]. Bu sayede otomotiv ve yapı sektöründe kullanılmak üzere daha iç merkezli uygulamalar için, özel tasarlanmış formülasyonlarla ihtiyaca göre modifiye edilebilmektedirler. Bu tip uygulamalara örnek olarak OCF teknolojisi ile üretilen köpükler en güzel örneklerden biridir.



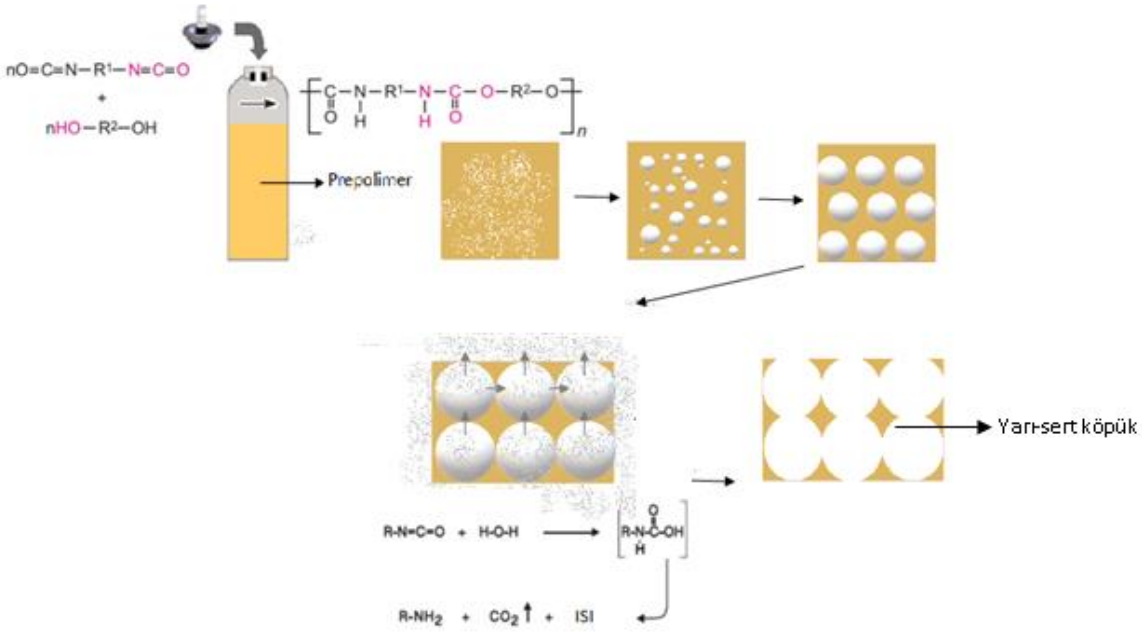
Şekil 2. 11 Hem açık hem kapalı hücre içeriğinin bir arada gözlenebildiği yarı-sert bir poliüretan köpüğün SEM ile çekilen hücre yapısı [13]

2.2.3.1 Yarı-sert Poliüretan Tek Bileşenli Köpük (OCF) Teknolojisi

1970 yılında ICI (Imperial Chemical Industries, Huntsman) O. Bengson, A.Wooler ve Aster De Schrijver tarafından keşfedilen poliüretan tek bileşenli köpük sistemleri (OCF) (One Component Foam) yarı-sert poliüretan köpük sınıfı altında incelenmektedir [34]. Bu yarı-sert köpüklerin üretim prosesi, bir teneke içerisine enjekte edilen bileşenlerin,

tenekeler hava geçirmez valfler ile kapatıldıktan sonra basınçlandırılıp aerosol haline getirilmesi şeklindedir [7]. Diğer bir deyişle, esnek ve sert poliüretan köpük üretim sistemlerinden farklı olarak, mekanik bir kuvvete veya bir güç kaynağına ihtiyaç duymadan, bir aerosol kabın, NCO fonksiyonlarıyla sonlandırılmış bir prepolimeri oluşturacak reaktifler ve çeşitli katlı malzemeleri ile doldurulduktan sonra, şişirici ajanlarla basınçlandırıldığı bir teknoloji olarak tanımlanmaktadır [51]. OCF tipi köpükler basınçlı teneke içerisinden bir adaptör yardımı ile spreylenen ve içerdiği şişirici gazlar sayesinde traş köpüğü kıvamına gelen prepolimerin, uygulandığı bölgeye tutunması ve kürlendikçe iki yüzeyi birbirine bağlaması ile bir yapıştırıcı görevi görmektedirler [9]. Aynı zamanda hacminin en az iki katı şişerek boşlukları doldurmak amacıyla bir dolgu malzemesi olarak da kullanılmaktadırlar. Bu özellikleri dolayısıyla diğer köpüklerden farklı olarak, uygulama alanı referans alındığında CASE (Coatings, Adhesive, Sealants, Elastomers) uygulamaları altında değerlendirilmektedirler [52]. OCF tipi köpükler, kapı/pencere montajları, EPS panellerin iç ve dış duvarlara sabitlenmesi ve pencere çerçevelerindeki boşlukların doldurulması gibi, yapışma, mukavemet, dolgu ve izolasyonun ihtiyaç duyulduğu yapı sektöründe kullanılmaktadır. [34, 53]

OCF tipi köpüklerin yapışma özelliğini, en temelinde aerosol teneke içerisinde oluşan prepolimer sağlamaktadır. Kapalı ve basınçlı bir teneke içerisinde gerçekleşen bu prepolimer reaksiyonu poliol karışımı ile izosiyanat arasında gerçekleşen basamaklı büyüme (step-growth) polimerizasyonudur. Oluşan prepolimerin, şişirici ajanlarla koloidal karışımı atmosferik ortama spreylendiğinde, ‘froth’ olarak tabir edilen köpüğün tam kürlenmemiş ilk halini oluşturmaktadır. Daha sonra bu ‘froth’, havanın nem ile kondenzasyon reaksiyonu vererek kürlenmekte ve reaksiyon sonucunda ortama CO_2 salımı olmaktadır. Şekil 2.12’de, basınçlı kap içerisinde gerçekleşen prepolimer reaksiyonu ve tam köpükleşme için meydana gelen kürlenme reaksiyonu olmak üzere iki reaksiyon adımı ve yarı-sert köpüğün oluşumu gösterilmektedir.



Şekil 2. 12 Basınçlı kap içerisinde gerçekleşen prepolimer reaksiyonu ve sonrasında gerçekleşen kürlenme reaksiyonuyla yarı-sert köpük oluşumu

Şekil 2.13'de köpüğün aerosol tenekeden dışarı plastik bir pipet yardımı ile spreylenmesi şeklinde yapılan uygulama gösterilmektedir. Şekil 2.11'de ikinci adım kürlenme reaksiyonu burada gerçekleşmektedir. Uygulandığı ortamda havanın nemi ile tam kürlenme reaksiyonunun gerçekleştirebilmesi için kullanılan poliollerin OH miktarına karşılık gelen NCO'nun sitokiyometrik olarak fazlası reaksiyona girmektedir [54]. Aerosol kap içerisinde muhafaza edilen prepolimerlerin, uygulama anına kadar raf ömürlerini korumaları beklenmektedir. Bu sebeple OCF teknolojisi ile köpük üretiminde esnek ve sert köpüklerden farklı olarak, reaktivitesi düşük poliollerin kullanılması tercih edilmektedir [54].

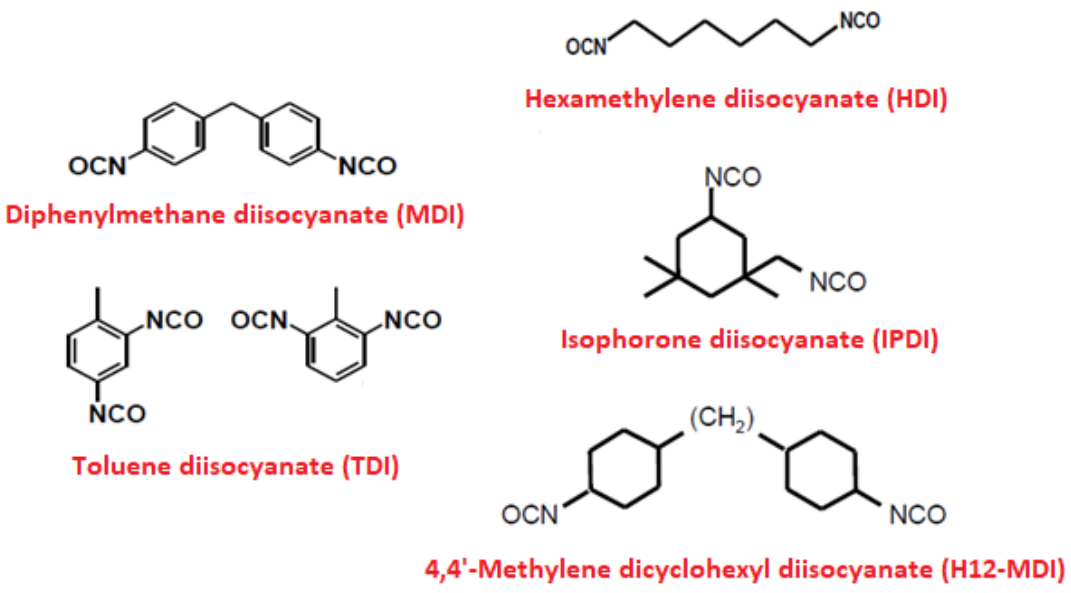


Şekil 2. 13 OCF tipi poliüretan köpüklerin plastik bir pipet yardımı ile aerosol tenekeden dışarı spreylenerek uygulanışının şematik gösterimi

2.3 OCF Teknolojisi ile Köpük Üretiminde Kullanılan Bileşenler

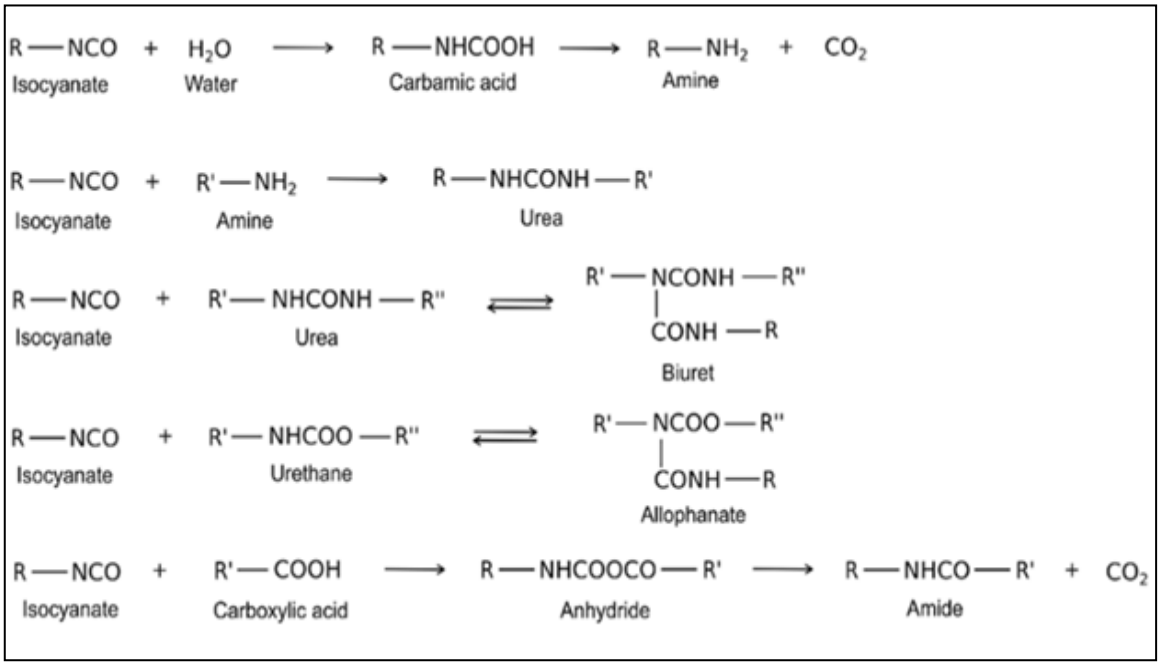
2.3.1 İzosiyanatlar

İzosiyanat, poliüretan reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için gerekli temel bileşenlerden biridir. İzosiyanatlar alifatik ve aromatik olarak üretilebilmektedirler. Şekil 2.14'de poliüretan endüstrisinde kullanılan aromatik ve alifatik izosiyanatlar kimyasal yapıları ile birlikte gösterilmektedir. Kullanılan izosiyanat tipi elde edilmek istenen son ürün özelliğini ve üretim teknolojisini belirleyici olmaktadır. Poliüretan endüstrisinde en çok kullanılan izosiyanatlar, tolüen diizosiyanat ve difenilmetan diizosiyanattır.



Şekil 2. 14 Endüstriyel olarak kullanılan aromatik ve alifatik izosiyanat çeşitlerinin kimyasal yapıları

İzosiyanatlar azota bağlı bir hidrojen atomuna sahip olan tüm bileşenlerle reaksiyon verebilmektedirler [55]. Bu şekilde izosiyanatların aktif hidrojenlerle verdiği beş temel reaksiyon Şekil 2.15'de gösterilmektedir. İzosiyanatların, hidroksil grupları ile reaksiyon vererek üretan oluşturması birincil reaksiyon olarak tanımlanır. İkincil reaksiyonlar ise, izosiyanatların aminle reaksiyon vermesinden sonra oluşturdukları üre ile üretanların tekrar reaksiyona girmesiyle biüre ve allofanat oluşum reaksiyonları olarak tanımlanmaktadır [56].



Şekil 2. 15 –NCO grubunun aktif hidrojene sahip gruplarla girdiği 5 temel reaksiyon ve reaksiyon ürünleri [57]

Poliüretanlar, alifatik veya aromatik, izosiyanat noksanlığında üretilemezler. Bu sebeple ticari olarak MDI, TDI, HDI, IPDI veya H12MDI gibi çeşit alternatifleri bulunmasına rağmen yerine geçecek rakip bir teknolojinin henüz sadece üzerinde çalışılmaktadır [8].

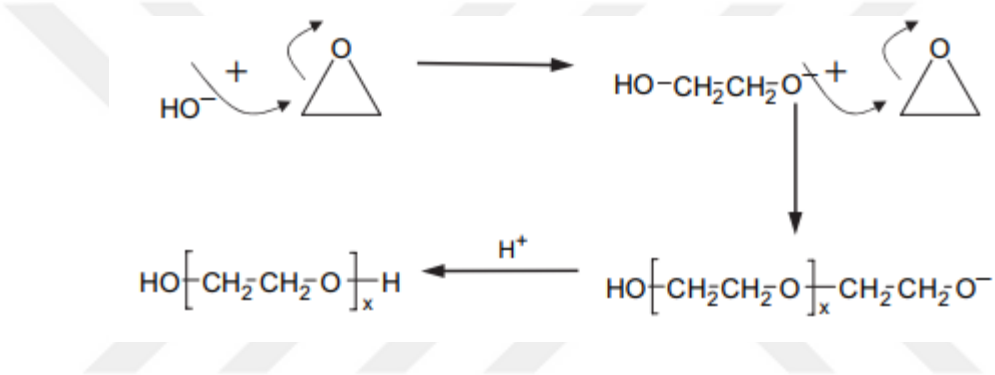
2.3.2 Polioller

Polioller, uzun karbon zincirleri ve ikiden çok reaktif fonksiyonel gruba sahip polimer ürünler olarak tanımlanmaktadırlar. Poliüretan malzeme sentezinde ürün özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan poliolün molekül ağırlığı, OH değeri ve fonksiyonalitesi büyük rol oynamaktadır. OH değeri; poliolün her bir birim gramındaki OH gruplarının konsantrasyonunun mgKOH/g cinsinden ifade edilmiş ölçümüdür. OH değeri aynı

zamanda poliolün molekül ağırlığının fonksiyonalitesine oranı olarak ifade edilmektedir (Eşitlik 2.1).

$$\text{OH değeri}\left(\text{mg}\frac{\text{KOH}}{\text{g}}\right)=\frac{56{,}1\text{ x fonksiyonalite}}{\text{molekül ağırlığı}}x1000 \tag{2.1}$$

Poliüretan sentezinde kullanılan polioller, polieter veya poliester yapıda olabilmektedirler. Polieter polioller çoğunlukla anyonik polimerizasyon yoluyla sentezlenmektedirler. Buna göre iki veya daha fazla aktif hidrojene sahip bir başlatıcı yardımıyla alkilen oksitlerin zincir açılımı gerçekleşmektedir ve reaksiyonu sonlandırmak için su veya asitler kullanılmaktadır (Şekil 2.16).

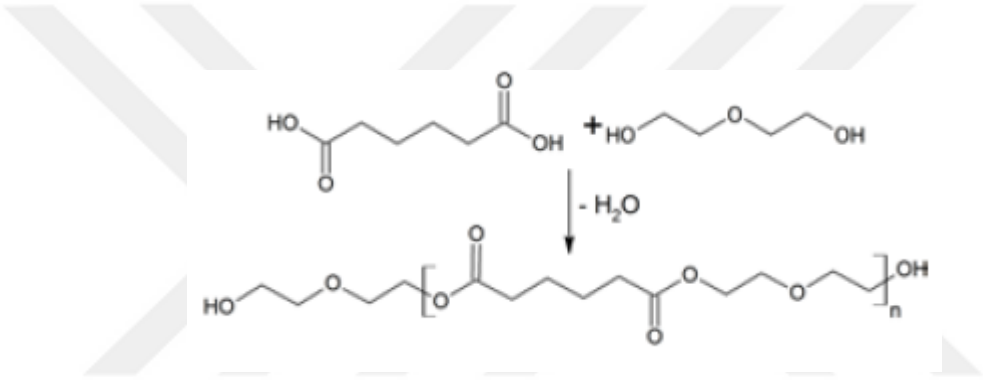


Şekil 2. 16 Etilen oksitin anyonik zincir açılma polimerizasyonu ile polieter poliol sentezi [58]

Poliester polioller ise diasitler ve glikollerin direkt poliesterifikasyonu ile ya da polietilen tereftalat (PET) veya dimetil tereftalatın (DMT) glikollerle transesterifikasyonu yoluyla sentezlenmektedirler [59]. Polieter poliollerin fonksiyonaliteleri ve ekivalent ağırlıkları çok çeşitli olabilmektedir. Bu ise polieter poliollerin poliester polioller karşısındaki en büyük avantajıdır. Bu avantaj sayesinde, polieter polioller kullanılarak esnek, yarı sert ve sert köpükler, elastomerler, kaplamalar, yapıştırıcılar, mastikler ve reçineler gibi çok çeşitli poliüretanların formülasyonu ve üretimi gerçekleştirilmektedir [60].

2.3.2.1 Sentetik Polioller

Endüstriyel poliüretan üretimi için kullanılan ve ticari olarak üretilen poliollerin neredeyse tamamı sentetik kaynaklardan üretilmektedir. Üretimi yapılan bu polioller kimyasal olarak polieter ve poliester yapıdadır. Etilen glikol veya propilen glikol gibi bir başlatıcı ile petrol kaynaklı bir alkilen oksitten birincil hidroksil gruplarına sahip polieter polioller sentezlenmektedir (Etilen oksit ile polieter poliol sentezi daha önceki bölümlerde verilmiştir). Poliester polioller ise, 1,6 hekzandiol gibi glikoller ile diester veya diasitlerin birincil hidroksil grupları oluşturacak şekilde reaksiyon vermesi ile sentezlenmektedir. Şekil 2.17'de adipik asit ve dietilen glikolün reaksiyonu ile poliester poliol sentezi gösterilmektedir.



Şekil 2. 17 Adipik asit ve petrol kaynaklı bir diol kullanılarak üretilen poliester poliollerin sentez reaksiyonu

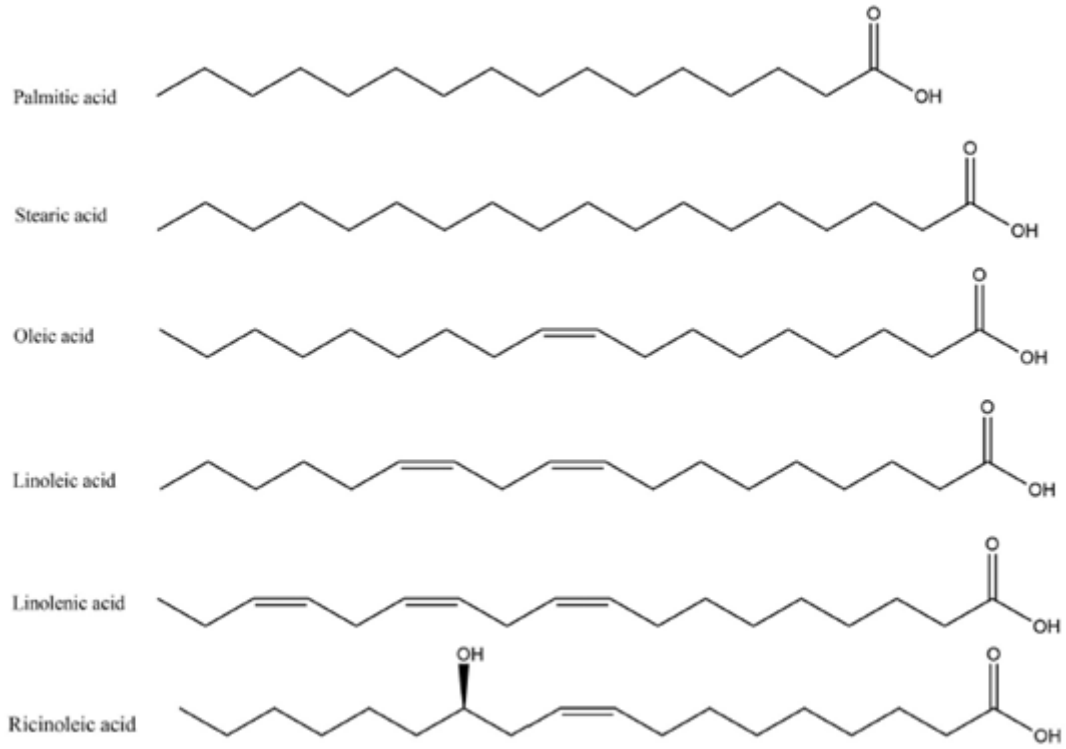
Üretim teknolojilerinde bu gibi petrol kaynaklı ham maddeler kullanılan sentetik polieter ve poliester poliollerin maliyet indeksi, ham petrol fiyatlarının sürekli yükselmesi ile sürekli artmaktadır. Bunun yanında petrol kaynaklı ürünlerin tüketimi CO_2 salımını ve dolayısıyla küresel ısınma gibi çevresel sorunları artırmaktadır. Bu sorunları kısmen çözebilmek için poliol üretiminde yenilenebilir kaynaklardan faydalanabilmek amacıyla çalışmalar yapılmaktadır [28]. Bu amaçla poliüretan köpük üretiminde kullanılan ve bu çalışmada kullanılması planlanan biyokaynaklı poliollerden, bundan sonraki bölümlerde detaylıca bahsedilecektir.

2.3.2.2 Biyopolioller

Biyopolioller, çoğunlukla bitkisel yağ kaynaklarından elde edilmektedirler. Bu kaynaklar doğal halleriyle hidroksil grupları içerebildiği gibi çeşitli modifikasyonlarla da OH

grupları eklenebilmektedir. OH gruplarını bitkisel yağların doymamış bölgelerine eklemek için, hidrojenasyonu takip eden hidroformilleme veya ozonoliz, oksiran açılımını takip eden epoksidasyon ve mikrobiyal dönüşüm gibi metotlar kullanılmaktadır [61, 62]. Tüm bu metotlar ile farklı kimyasal yapılarda biyopolioller elde edilebilmektedir [63]. Fakat biyopolioler, tüm faydalarının yanı sıra bazı spesifik uygulamaların gerektirdiği mekanik özellikleri karşılayamamaktadırlar [64]. Bunun üzerine son yıllarda doğal kaynaklardan poliol eldesi üzerine yapılan çalışmalar derinlik kazanarak ilgi odağı haline gelmiştir [61]. Bitkisel yağlar, doğal yağlar ve süksinik asit gibi fermantasyon ürünleri polüretan reaksiyonlarında kullanılmak amacıyla poliol üretiminde kullanılmaktadır. Yeterli performansın sağlanamadığı durumlarda ise sentetik polioller ile birlikte de kullanılabilmektedirler [65]. Nitekim biyopoliol bazlı poliüretan köpük üretimi üzerine yapılan çalışmalarda kullanılan ham maddeler arasından şimdiye kadar sadece poliollerin kısmen veya tamamen ikamesi söz konusu olmuştur [8]. Özellikle Avrupa'da yeniden düzenlenen regülasyonlar 'yeşil' ürünler için piyasa talebi oluşmaktadır. Endüstriyel anlamda biyokarbon içeriğini %100'e yakın tutarak geri dönüşümü destekleyen teknolojilerin, petrol kaynaklı endüstri teknolojilere tercih edilmesi biyobazlı ham madde alternatiflerinin çeşitlenmesine yönelik de bir talep açığa çıkarmaktadır [62].

Poliüretan köpük üretiminde en çok üzerine çalışılan yenilenebilir biyokaynaklar, genelde hint yağı, soya yağı, palm yağı, kolza tohumu yağı ve keten tohumu yağı gibi doğal yağ kaynaklarıdır [27, 66-69]. Şekil 2.18'de en çok çalışılan, palmitik asit, oleik asit, stearik asit, linoleik asit, risinoleik asit ve linolenic asit gibi bitkisel yağ asitlerinin örnekleri kimyasal yapıları ile birlikte gösterilmektedir.



Şekil 2. 18 Biyopoliol üretiminde en çok çalışılan, palmitik asit, oleik asit, stearik asit, linoleik asit, linolenic asit ve risinoleik asit gibi bitkisel yağ asitleri ve kimyasal yapıları [61]

2.3.3 Şişirme Ajanları

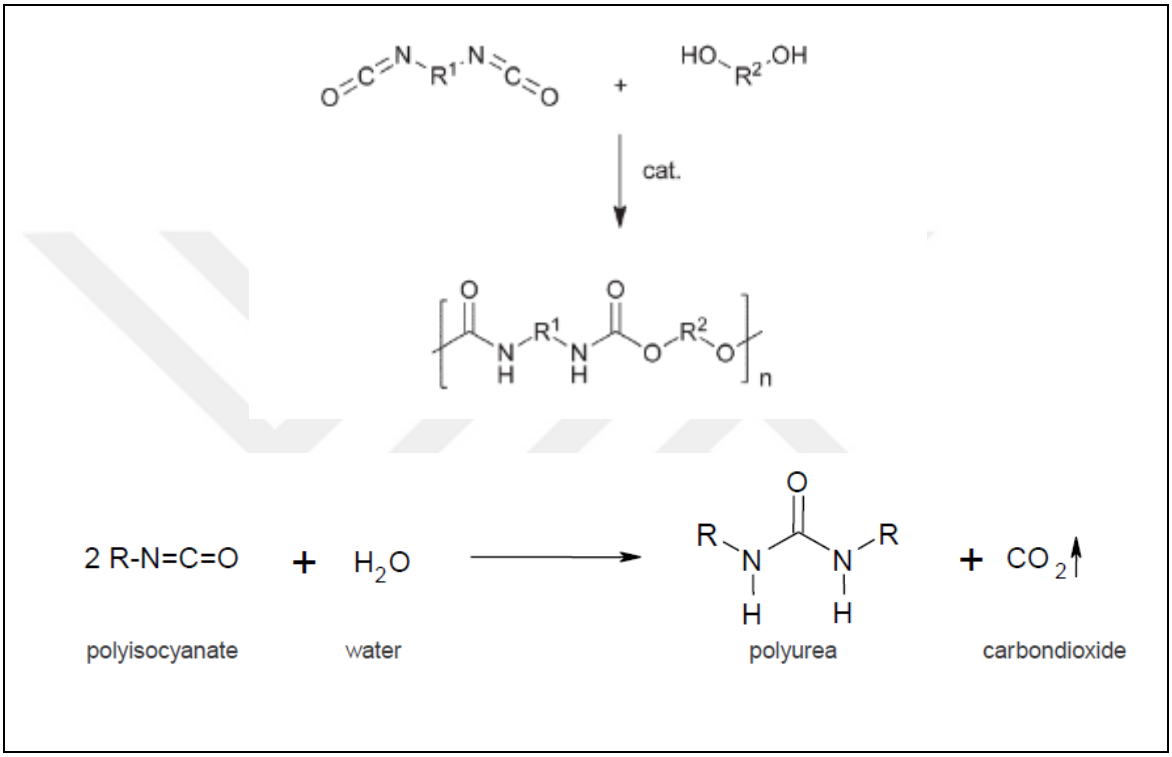
Köpük oluşumu, polimer içerisinde hücre yapılarının oluşmasını sağlayan ve şişirme olarak tabir edilen süreç sayesinde gerçekleşmektedir. Bu süreç fiziksel şişirme ve kimyasal şişirme olarak iki farklı şekilde incelenmektedir. Poliüretan köpük oluşumu sırasında, izosiyanat ve suyun reaksiyonu ile oluşan karbamik asit, hızlı şekilde dönüşerek amin ve karbondioksit çıkışına neden olmaktadır. Meydana gelen bu gaz çıkışı kimyasal şişirme olarak tanımlanmaktadır. Bu sebeple çoğu proseste su, kimyasal şişirme ajanı olarak kullanılmaktadır [70]. Raf ömrünün önemli olduğu, üretim veya uygulama esnasında farklı teknolojilerin kullanıldığı durumlarda, fiziksel şişirme ajanları tercih edilmektedir [71].

2.3.4 Katkılar

Poliüretan sentez reaksiyonları genellikle katalizörler ve farklı katkılar eşliğinde yürütülmektedirler [72]. Poliüretan köpük üretimi için ihtiyaç duyulan katkılar ise aşağıdaki bölümlerde detaylı şekilde anlatılmaktadır.

2.3.4.1 Katalizör

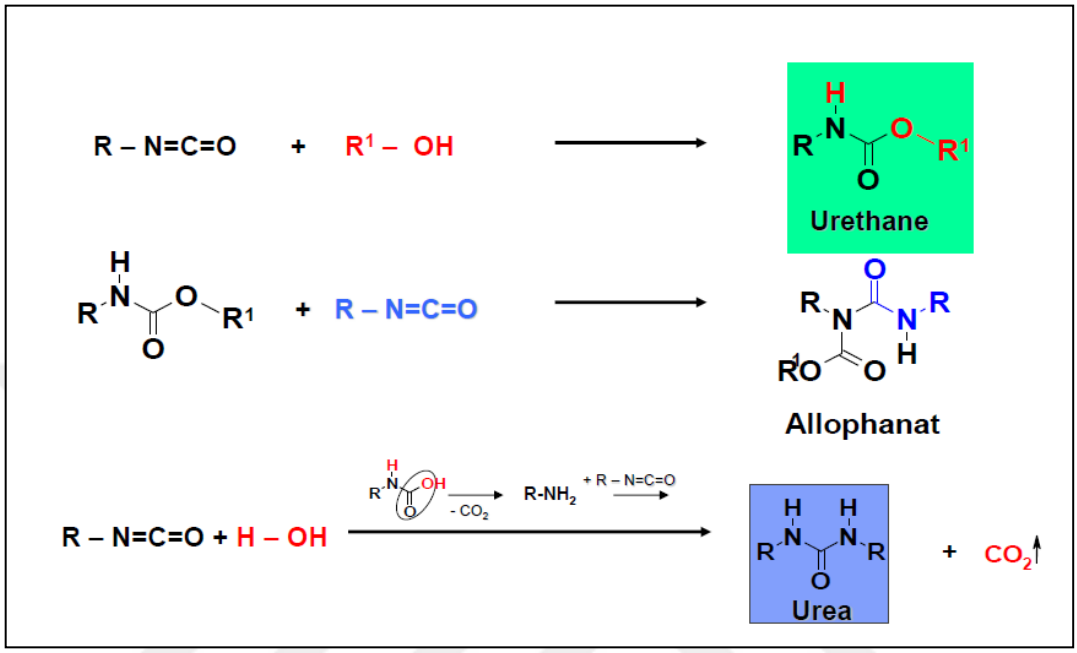
Poliüretan köpük üretimi sırasında iki büyük reaksiyon gerçekleşmektedir. Bunlardan ilki prepolimer reaksiyonu olarak adlandırdığımız teneke içerisinde gerçekleşen üretan reaksiyonudur. İkincisi ise, aerosol kap dışında, atmosferik ortamda gerçekleşen ve CO_2 salınımı dolayısıyla köpükleşme reaksiyonu olarak da adlandırdığımız üre reaksiyonudur (Şekil 2.19) [73].



Şekil 2. 19 Poliüretan köpük reaksiyonları [73].

Poliüretan sentezi sırasında, sıcaklığın ve katalitik etkinin artması ile allofanat, biüre ve izosiyanürat gibi istenmeyen ekstra çapraz bağlanma reaksiyonları da görülebilmektedir (Şekil 2.20) [74, 75]. Tüm bu reaksiyonların hızı katalizörler ile kontrol edilmektedir. Poliüretan reaksiyonları için genellikle tersiyer aminlerin katalizör etkisi tercih edilmektedir [34]. Katalitik kuvvet aminlerin bazikliği ile doğru orantılı olarak artmaktadır[76]. Prepolimer reaksiyonu esnasında katalizörlerin izosiyanatın poliol ile basamaklı büyüme reaksiyonunu katalizlemesi beklenmektedir. Bu reaksiyon için sterik olarak engeli olmayan ve N atomu üzerinde serbest elektron çifti olan tersiyer aminler tercih edilmektedir. Bu elektron çifti izosiyanat grubundaki NCO fonksiyonunu aktive ederek poliollerin H atomu ile hızlı şekilde reaksiyon vermesini

sağlamaktadır. Köpükleşme reaksiyonu için tercih edilen katalizörler, izosiyanatın su ile poliüre oluşturmasını ve şişirme ajanı olarak davranan karbonik gaz çıkışını desteklemektedirler. Bu işlem için, üretan reaksiyonuna sterik engeli dolayısıyla NCO fonksiyonunun nem ile reaksiyonuna seçimli katalizörler tercih edilmektedir.



Şekil 2. 20 Katalitik etkinin artması ile poliüretan sentezi esnasında gerçekleşen yan reaksiyonlar

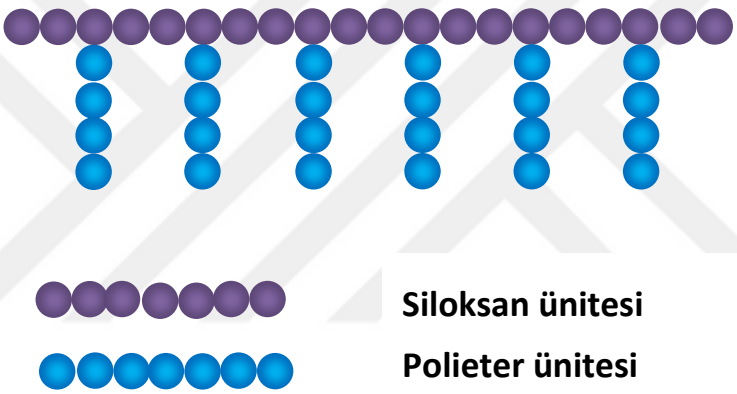
2.3.4.2 Plastifiyan

IUPAC'a göre plastifiyanlar, temel olarak bir plastiğin yapısına katılarak esnekliğini ve üzerinde çalışılabilirliğini artıran malzemelerdir. Bu özelliği sağlayabilen sayısız çeşitlilikte plastifiyan bulunabilmektedir. Bu çeşitlilik molekül ağırlığı, uçuculuk ve bileşenlerin karakteristik özelliklerine bağlı olarak artmaktadır. Çok fonksiyonlu plastifiyanlar, fosfor, sülfür ve aminli bileşenler ile birlikte UV koruma, elektrik iletme ve yanma geciktirici özellikleri de malzemenin bünyesine ekleyebilmektedirler. Fosfatlı plastifiyanlar bu yolda kullanılan en temel ve en eski plastifiyanlar olarak bilinmektedirler [77]. Yanma geciktirici özelliği destekleyen plastifiyanların aynı zamanda prepolimer matriksinin viskozitesini düşürmesi uygulama tipine bağlı olarak avantaj sağlamaktadır. Tüm bu çeşitliliğin içerisinde plastifiyanların da toksik içeriklerden uzaklaşması ve biyokaynaklarla üretilmesi fikri üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Fakat biyobazlı plastifiyanların çalışma maliyetlerinin yüksek olması

sebebiyle, endüstriyel olarak üretimleri ve ticarileşmeleri süreci henüz daha yavaştır [78].

2.3.4.3 Sürfaktan

Poliüretan köpüklerin uygulanmalarından kürlenmelerine kadar geçen sürede, sıvı prepolimer ile karışım halinde bulunan şişirme ajanlarının bir kısmı bu karışımda çözünmektedir. Köpük matriksi içerisinde çözünen şişirme ajanları dışarı difüze olarak, hücre yapılarını oluşturmaktadırlar. Bu gaz difüzyonu esnasında stabil ve düzenli bir köpükleşme için silikon sürfaktanlara ihtiyaç duyulmaktadır. Silikon sürfaktanlar, silikon ana zinciri üzerindeki polieter yan dalları bulunan kopolimerler olarak tanımlanmaktadır (Şekil 2.21)[72].



Şekil 2. 21 Polieter-siloksan kopolimer şematik gösterimi

Çoğu organik sürfaktanın yüzey gerilimi, içinde bulunduğu poliol karışımının yüzey geriliminden yüksektir ve bu sebeple poliüretan köpüğün hücre yapısını stabilize etmekte yetersiz kalmaktadırlar. Silikon polieterler ise düşük yüzey gerilimleri sayesinde köpüğü oluşturan bileşenlerin yüzey gerilimini neredeyse yarı yarıya düşürebilmektedir. Bu sayede sadece poliüretan köpüklerde değil, stabil köpük yapısının gerektiği diğer polimer köpük uygulamalarında da çokça tercih edilmektedirler [79]. Bu stabilizasyon işlemi, hücre duvarlarını inceltme ve bu sayede küçük veya büyük boyutlarda çok sayıda kabarcık oluşumunu desteklemeye yöneliktir. Poliüretan OCF'lerde kullanıldıklarında yüzey aktif özellikleri sayesinde, formülasyon içeriğindeki malzemelerin uyumunu artırmakta ve gaz bileşenlerin prepolimerde

çözünmesini desteklemektedirler. Bu sayede oluşan gaz balonlarının nükleasyonunu destekleyerek birleşmelerini önlemekte ve hücre yapısını düzenlemektedirler [80].

2.4 OCF Teknolojisi ile Köpük Üretiminde Kullanılan Bazı Biyopolioller

2.4.1 Biyosüksinik Asit Bazlı Poliester Poliol

Biyosüksinik asit son yıllarda biyobazlı polimer üretiminde platform oluşturacak karbon ayak izi olmayan bir kimyasal olarak ortaya çıkmıştır. Biyobazlı süksinat polioller, süksinik asidin dietilen glikol, trietilen glikol, tetraetilen glikol ve gliserol olmak üzere dört tip glikolün kondenzasyonu ile sentezlenmektedirler [65]. Süksinik asidin glikollerle kondenzasyonu poliüretan endüstrisinde kullanılabilecek süksinat poliester poliollerin eldesini sağlamaktadır. Bu malzemelerle üretilen poliüretanların %60'dan fazla yenilenebilir karbon içeriğine sahip olduğu bilinmektedir [81]. Biyosüksinikasit, lignoselülozik biyokütlelerin, bakteriyel fermantasyonu ile üretilebilmektedir [65]. Palmiye ağacı yaprağı, biyosüksinik asit üretimi için en büyük yenilenebilir karbon kaynaklardan biridir [82]. Aynı zamanda fermantasyon yapan mikroorganizmaların metabolik yolunda çıkan bir son ürün olarak süksinik asit için pek çok potansiyel mikroorganizma üzerine çalışılmaktadır [83]. Şeker fermantasyonundan elde edilen süksinik asidin, fermantatif prosesin kendisinin yenilenebilir bir proses olması sebebi ile yakın gelecekte polimer üretimi için düşük maliyetli ve sürdürülebilir bir kaynak olması beklenmektedir [25].

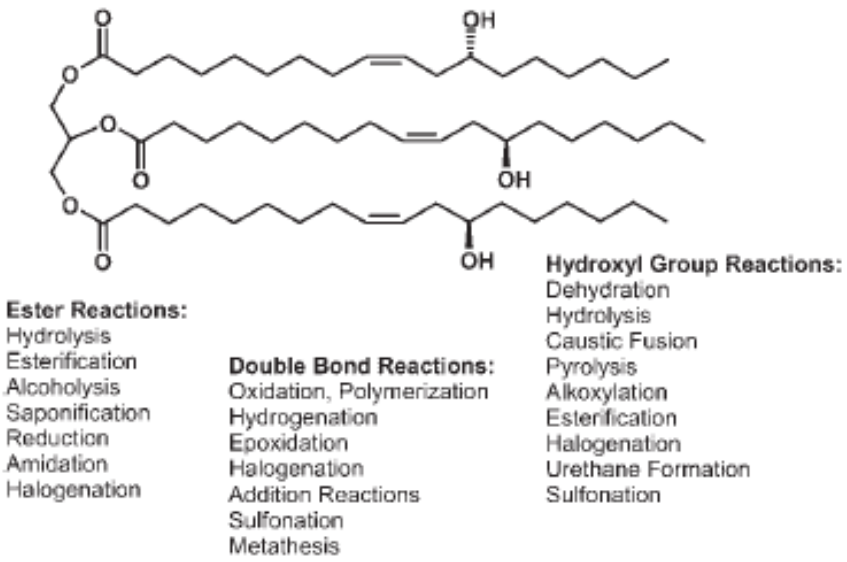
2.4.2 Hint Yağı Bazlı Poliol

Hint yağı da diğer bitkisel yağlar gibi ekstraksiyon metoduna göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikte elde edilmektedir. Örneğin soğuk presleme yöntemi ile alınan hint yağı, solventle ekstrakte edilene göre daha düşük asit değeri, daha düşük iyot değeri ve daha yüksek sabunlaşma değerine sahiptir ve rengi daha açıktır. Hint yağı yetiştiği bölge veya mevsime bağlı olarak da farklı özellikler gösterse de kimyasal bileşimi bu parametrelerden bağımsız olarak oldukça stabildir ve diğer bitkisel yağlar gibi çeşitli yağ asitleri ile gliserolden oluşan bir triaçilgliseroldür (Çizelge 2.1) [37] .

Çizelge 2. 1 Hint yağı içeriğinde bulunan yağ asitleri ve % oranları[37]

Fatty acid	Molecular formula	Percentage [%]
Palmitic	$C_{16}H_{32}O_2$	0.8– 1.1
Stearic	$C_{18}H_{36}O_2$	0.7– 1.0
Oleic	$C_{18}H_{34}O_2$	2.2– 3.3
Linoleic	$C_{18}H_{32}O_2$	4.1– 4.7
Linolenic	$C_{18}H_{30}O_2$	0.5– 0.7
Ricinoleic	$C_{18}H_{34}O_3$	87.7–90.4

Hint yağı, içerdiği yüksek orandaki risinoleik asit sayesinde, kimya endüstrisinde çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilmektedir ve kimyasının temeli sahip olduğu risinoleik asit ile molekülde bulunan üç fonksiyonalite bölgesi üzerine kuruludur. Yapısal olarak bu uzun asılı zincirler ve yağ asitleri, yapıya esneklik, mukavemet ve hidrolitik direnç sağlayan hidroksil grupları bulundurmaktadır. Doymamış bölgelerdeki çift bağlar ise, polimer sentezi esnasında aktive olabilen dallanma merkezleri olarak davranabilmektedir. Bu tip trigiliseritlerden köpük, kaplama, elastomer ve mastik gibi polimerler konusunda istifade edilebilmektedir. Bunun yanında hint yağından daha verimli türevleri bu bölgelerde gerçekleşen epoksidasyon, hidrojenasyon ve hidroksilasyon gibi organik reaksiyonlar sonucunda elde edilebilmektedir [84]. Şekil 2.22'de reaksiyona giren fonksiyonel gruba göre hint yağının uğrayabileceği olası modifikasyonlar özetlenmektedir.



Şekil 2. 22 Hint yağı yapısındaki fonksiyonel gruplar ve bu gruplar dolayısıyla gerçekleşebilecek olası kimyasal reaksiyonlar [84]

Hint yağının poliüretan malzemelerde kullanımı üzerine yapılan çalışmalar 1970'li yıllarda elastomerler ile başlamıştır [85]. Hint yağı sadece doğal bir kaynak olması dolayısıyla değil, düşük maliyeti ve çevre dostu olmasından dolayı biyobazlı poliüretan üretimi üzerine yapılan çalışmalara ilham veren bitkisel yağ olarak bilinmektedir [69]. Risinoleik asidin gliserol esteri olarak bilinen Hint Yağı kendiliğinden ikincil OH grupları içermektedir. İkincil OH grupları birincillere oranla çok daha yavaş reaksiyon vermektedirler bu sebeple hint yağı reaktivitesi düşük bir poliol olarak düşünülmektedir [86]. Hint yağı, bitkisel bir yağda olması beklendiği gibi düşük viskoziteli değildir, bu durum ise içerdiği hidroksil gruplarının hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır [18]. Hint yağının sert poliüretan köpük üretiminde maliyet düşürme amaçlı kullanımına yönelik çalışmaların çok uzun yıllar öncesine dayandığı bilinmektedir [87]. Fakat günümüzde hala poliüretan köpüklerin yenilenebilir kaynaklarla üretimine yönelik çalışmalarda, hint yağı bilimsel araştırmalar ve ticari uygulamalar için çokça tercih edilen bir hidroksil kaynağıdır [88-90].

2.4.3 Tall Yağı Bazlı Poliol

Selüloz üretiminde yan ürün olarak elde edilen ve diğer bitkisel yağlara oranla daha düşük maliyetli olması sebebiyle genellikle biyodizel üretimi üzerine yapılan çalışmalarda tercih edilen tall yağı, poliüretan malzeme üretiminde kullanılan yenilenebilir bir asit kaynağıdır [24]. Tall yağı, poliüretan malzeme ve köpük üretimi için yenilenebilir kaynak oluşturmak üzere kullanılan yağ asitlerine ek bir alternatif olarak rosin asit içeriği bulundurmaktadır ve elde edildiği ağaç tipine, bu ağacın yetiştirildiği coğrafi şartlara ve üretim prosesine göre farklı kimyasal yapılarda olabilmektedir. Tall yağı %40-50 oranında rosin asit, %30-40 oranında yağ asidi ve %10 sabunlaşmayan madde (B-sitesterol) içermektedir [91]. Yapısı alkolle doyurularak biyopoliol hale gelmemiş bir tall yağının köpük üretim amaçlı kullanımı, dolgu işlevi görmekten öteye geçmediğinden bir poliizosiyanat ile reaksiyona girmeden önce esterleştirilerek yapısında hidroksil gruplarının oluşması sağlanmaktadır [92].

Tall yağı biyobazlı poliüretan çalışmalarında kullanılabilecek çok çeşitli poliol sentezi için kaynak oluşturmaktadır. Dolayısıyla bu polioller içerdikleri dietanolamidler ve monoesterler ile ortalama izosiyanat fonksiyonalitelerinin ikiden yüksek olduğu

durumlarda çapraz bağlanmış poliüretanların sentezini sağlamaktadırlar. Bir yandan yapısal olarak sahip olduğu yağ asitlerinin kalıntılarının uzun zincirler halinde poliüretan ağına asılmaları ile plastifiyan etkisi de gösterebilmektedirler [93]. Tall yağı, kağıt hamuru üretiminin bir yan ürünü olmasının sağladığı maliyet avantajı ve yenilenebilir kaynak arayışında bitkisel yağ asitlerine alternatif bir alan olarak orman biyokütlelerinin atık ürünlerini işaret eden bir biyokaynaktır. Poliüretan kompozit malzeme, elastomer ve rijit köpük üretiminde kullanıldığı çok sayıda çalışma bulunmaktadır [23, 93-96].

2.4.4 Soya Yağı Bazlı Poliol

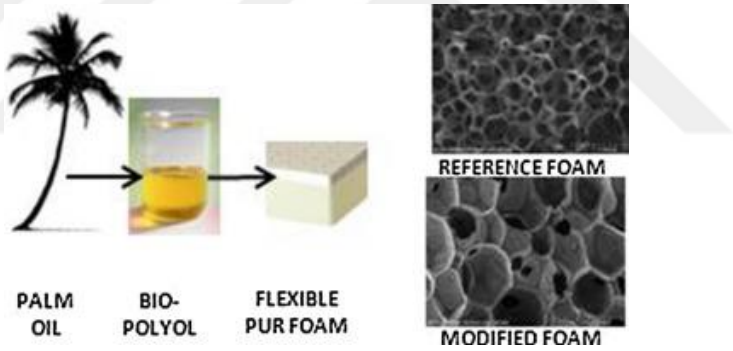
Sentetik poliollere alternatif yenilenebilir kaynaklı biyopoliol üretiminde bitkisel ve tohum yağı bazlı çalışmalar içerisinde özellikle soya fasulyelerinden elde edilen yağın kullanımına ilişkin birçok çalışma bulunmaktadır [16, 63, 97-99]. Petrol bazlı poliollerde bulunan birincil hidroksil fonksiyonları, soya yağından üretilen poliollerdeki ikincil hidroksil gruplarından daha reaktiftir ve üstelik içerdiği doymuş yağ asitleri reaktif olmadıkları gibi poliüretan köpük özelliklerini olumsuz etkilemektedirler [100]. Soya yağı bunun gibi birçok majör dezavantaja sahip olmasına rağmen kolay tedarik edilebilmesi ve buna bağlı olarak düşük maliyetli olması sebebiyle üzerine en çok çalışılan yenilenebilir poliol kaynağı olmuştur. Günümüzde sprey poliüretan uygulamalarında kullanılan sentetik poliollerin yaklaşık %40'ı soya yağı bazlı biyopolioller ile yer değiştirmiştir [36]. Kimyasal yapısındaki handikapların son ürüne etkisini elimine edebilmek amacıyla soya yağı bazlı polioller farklı sentez teknolojileri ile üretilebilmektedirler. Örneğin 'Cargill Industrial BioProducts', soya yağı bazlı ürünlerini epokside olmuş soya fasülyesi yağının zincir açılma oligomerizasyonu ile sentezleyerek geliştirmektedir. 'Dow Chemical Company' ise soya yağı bazlı poliollerini, metanoliz, hidroformilasyon, hidrojenasyon ve polimerizasyondan oluşan dört temel adımla sentezlemektedir [101].

2.5 Biyopoliol Kullanılarak Üretilen Poliüretan Köpükler

Poliol üretiminde petrokimyasal kaynaklar yerine yenilenebilir kaynakların kullanılması ihtiyacının doğması ile birlikte, biyopoliollerin poliüretan köpüklerin performansına

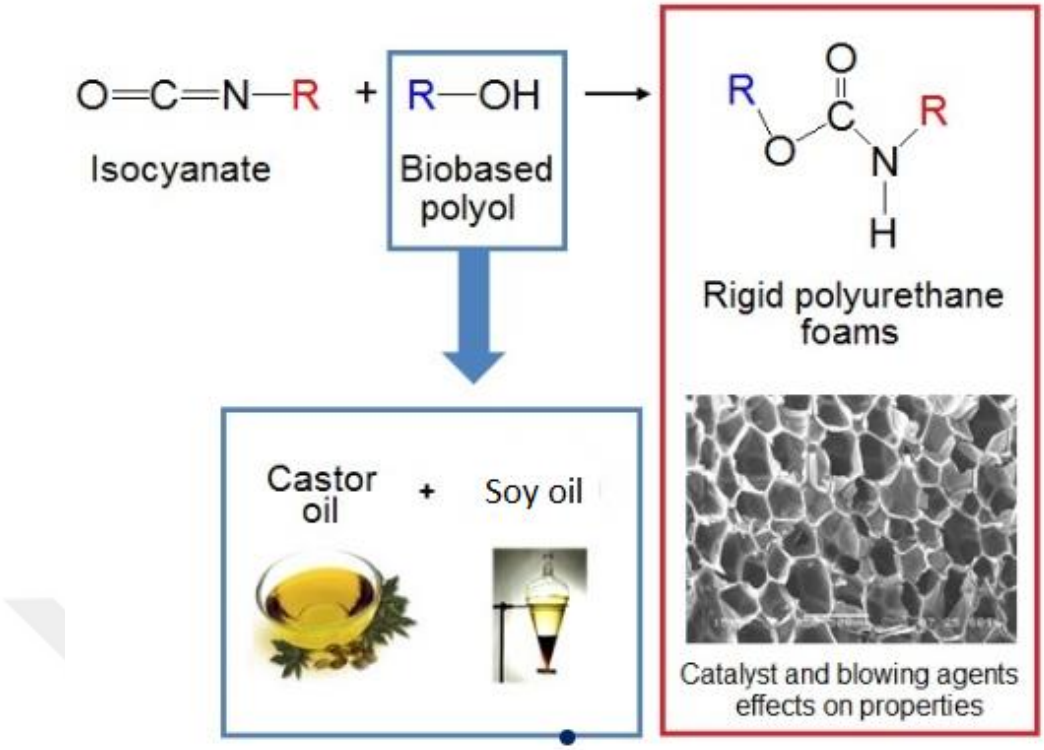
etkilerinin araştırılması gündeme gelmiştir. Dolayısıyla poliüretan ailesinin kullanım alanı en geniş üyesi olan esnek poliüretan köpüklerin formülasyonlarına yapılan biyopoliol katkısı ile birlikte, köpüklerin fiziksel ve kimyasal yapılarında gerçekleşen değişimler literatürde birçok çalışma ile raporlanmıştır [102].

Esnek poliüretan köpük üretiminde biyopoliollerin kullanımı üzerine yapılan çalışmalarda ise soya yağı, kolza tohumu yağı, palm yağı ve lignin gibi bitkisel kaynakların kullanıldığı bilinmektedir [103-108]. Bu biyopoliollerin kullanıldığı çalışmalar sonucunda, petrokimyasal poliolleri formülasyonlardan tamamen çıkarmak söz konusu olmasa da, köpük formülasyonlarına biyopoliollerin farklı oranlarda katılabildiği görülmektedir [109, 110]. Formülasyonlara biyopoliollerin katılması, özellikle son ürünün mekanik özelliklerini etkilemektedir. Biyopoliol kullanımının bazı durumlarda esnek köpüklerin basma dayanımlarını ve çekme dirençlerini artırdığı ve hücre yapılarını etkilediği görülmektedir [111]. Şekil 2.23'te palm yağı kullanılarak üretilen bir esnek köpüğün hücre yapısındaki değişim verilmiştir.



Şekil 2. 23 Palm yağı bazlı poliol kullanılarak üretilen esnek köpüğün açık hücre yapısında gerçekleşen değişimlerin SEM ile çekilen görüntüsü

Kullanım alanlarına bağlı olarak yüksek tüketim miktarları göz önüne alındığında, aynı zamanda biyopoliol kullanımı üzerine yapılan çalışmaların en yoğun olduğu poliüretan köpük grubu sert köpüklerdir [8, 112, 113]. Bu çalışmalar düşük maliyeti ve kolay erişebilirliği sebebiyle daha çok hint yağı ve soya yağı bazlı polioller üzerine yoğunlaşmıştır [114]. Şekil 2.24'de hint yağı ve soya yağı bazlı poliol kullanılarak üretilen bir sert köpüğün kapalı hücre içeriği gösterilmektedir.



Şekil 2. 24 Hint yağı ve soya yağı bazlı poliol kullanılarak üretilmiş bir sert köpüğe ait kapalı hücre içeriğinin SEM ile çekilen görüntüsü [114]

Esnek köpükler ve sert köpüklerle ilgili yapılan çalışmaların yanında bilimsel literatür çalışmalarında, yarı-sert köpüklerden ve özellikle OCF tipi köpüklerden ender şekilde bahsedilmektedir, bu durumdan ötürü biyopoliol bazlı yarı-sert köpük üretimi üzerine yapılacak olan çalışmaların ilgi çekici olduğu düşünülmektedir [115].

Aşağıdaki bölümde, hücre yapısı ve yoğunlukları itibariyle yarı-sert köpük olarak değerlendirilen OCF tipi köpükler ve bu tezin konusu olan biyopoliol bazlı üretim için gerekli materyal ve metotlar anlatılmaktadır.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 MATERYAL

Bu bölümde, tez konusu kapsamında üretilen yarı-sert poliüretan tek bileşenli köpük (OCF) üretimi için gerekli temel bileşenler 3 grup halinde verilmektedir:

i) Poliol karışımı (Polioller, plastifiyan, sürfaktan ve katalizörden oluşan fiziksel bir karışım) (Çizelge 3.1),

ii) İzosiyanatlar (Çizelge 3.2)

iii) Gaz bileşenleri (Çizelge 3.3).

3.1.1 Poliol Karışımı

Bu bölümde, bu tez kapsamında yarı-sert poliüretan köpük üretimi için materyal olarak kullanılan sentetik polioller, biyopolioller ve katkı malzemelerinin detaylı tanımları verilmektedir.

Çalışmada kullanılan biyopolioller ticari olarak üretilmektedir. Hint yağı (First Special Grade (FSG) (Likit Kimya, Türkiye), tall yağı bazlı poliol Bio Polyol TT ticari adıyla (Polylabs Biopolyol System Company, Litvanya), biyosüksinik asit bazlı poliester poliol DG-110 ticari ismiyle (Myriant Corporation, Amerika) ve soya yağı bazlı poliol Agrol 3.0 ticari koduyla (Cargill, Amerika) satın alındığı haliyle kullanılmıştır.

Petrol bazlı sentetik polieter poliol olarak, çeşitli molekül ağırlıkları ve fonksiyonitelere sahip polioksipropilenglikoller (Voranol CP 755, Voranol 1010L, Voranol 1055 L (Dow

Chemical Company, Amerika), Caradol 56-200 ile Caradol SC 48-08 (Shell Chemicals, Hollanda) temin edildikleri gibi kullanılmıştır.

Poliol karışımında ayrıca, TCPP (Tris (1-kloro-2-propil)fosfat) (Jiangsu Yoke Technology, Çin) plastifiyan; 2,2 dimorfolinodietileter (DMDEE) (Hunstman, Amerika) katalizör; Polyeter-polisiloksan kopolimer (Tegostab 8871) (Evonik, Almanya) ise stabilizatör olarak kullanılmıştır.

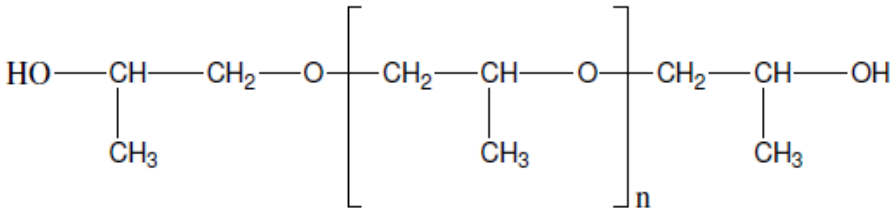
Çizelge 3.1'de poliol karışımında kullanılan polioller ve diğer katkılar, ticari adları, çalışmada kullanılan kodları teknik özellikleri ile birlikte listelenmişlerdir.

Çizelge 3. 1 Biyopoliol bazlı yarı-sert poliüretan OCF üretimi için hazırlanan poliol karışımlarında kullanılan materyaller ve bazı teknik özellikleri

Polioller	Kod	OH Değeri (mgKOH/g)	Fonksiyonalite	Viskozite
Voranol 1010 L	S-110	110	2	145 mPa.s
Voranol CP 755	S-250	250	3	250 mPa.s
Voranol 1055 L	S-160	160	3	250 mPa.s
Caradol 56-200	S-56	56	2	370 mPa.s
Caradol SC 48-08	S-48	48	3	350 mPa.s
Bio Polyol TT	-	342	2.1	325 mPa.s
DG-110	-	113	2	440 mPa.s
FSG Castor Oil	-	163,4	2.4	690 mPa.s
Agrol 3.0	-	112	2	720 mPa.s
TCPP	-	-	-	-
DMDEE	-	-	-	-
Tegostab 8871	-	-	-	-

3.1.1.1 Sentetik Polioller

Sentetik poliol olarak, farklı molekül ağırlıklarındaki polioksipropilenglikol diolleri ve triolerinin karışımları kullanılmıştır. Polioksipropilenglikoller (propoksillenmiş propilen glikoller) şeffaf, düşük viskoziteli sıvılardır. Polieter poliol grubuna dâhil edilen bu malzemeler propilen glikol ve propilen oksitin reaksiyonu ile üretilmektedirler (Şekil 3.1).



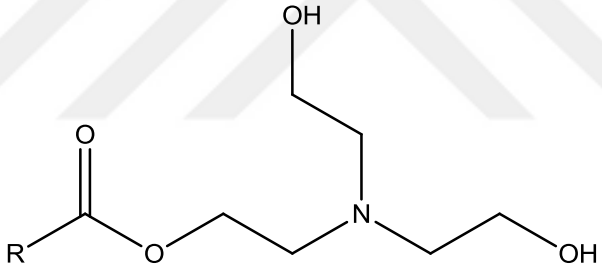
Şekil 3. 1 Propilenglikol ve propilenoksit ile sentezlenen bir polieter poliolün kimyasal yapısı

3.1.1.2 Biyopolioller

Bu çalışma kapsamında, aşağıdaki bölümlerde kimyasal yapıları verilen biyopoliollerin, sentetik polioller yerine kullanımı incelenmiştir. Bu amaçla poliol karışımındaki sentetik poliol oranının %100'lük kısmının biyopoliollerle yer değişimleri ile %50 ve %25 oranlarında sentetik poliollerle birlikte kullanımları denenmiştir.

a) Tall yağı bazlı poliol

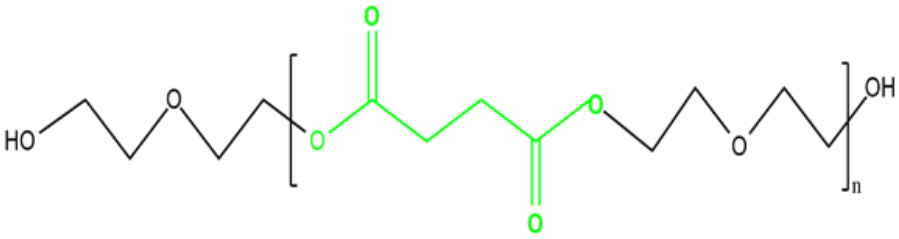
Şekil 3.2'te kullanılan Tall yağı bazlı poliolün kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3. 2 Tall yağı bazlı poliolün kimyasal yapısı

b) Biyosüksinikasit bazlı poliester poliol

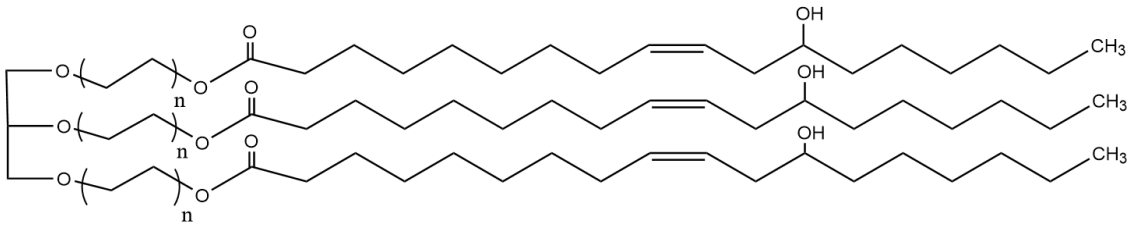
Şekil 3.3'te bu çalışmada kullanılan biyosüksinik asit bazlı poliester poliolün kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3. 3 Biyosüksinik asit bazlı poliester poliolün kimyasal yapısı

c) Hint yağı bazlı poliol

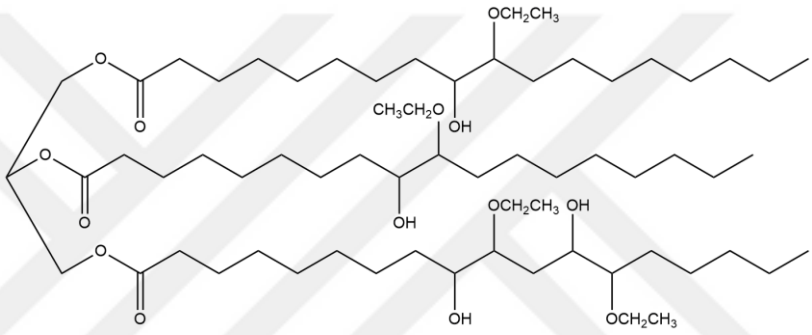
Çalışmada kullanılan hint yağı bazlı poliolün kimyasal yapısı Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3. 4 Hint yağı bazlı poliolün kimyasal yapısı

d) Soya yağı bazlı poliol

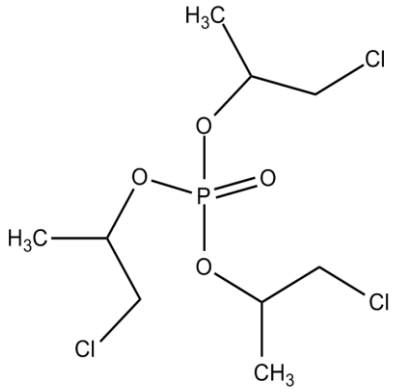
Soya yağı bazlı poliolün kimyasal yapısı Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3. 5 Soya yağı bazlı poliolün kimyasal yapısı

3.1.1.3 Plastifiyan

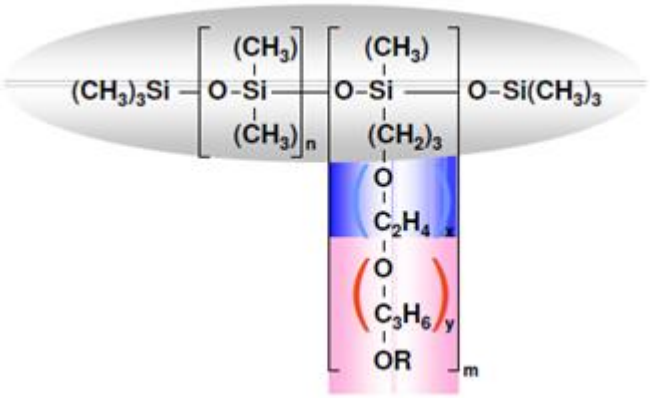
Plastifiyan olarak tercih edilen TCPP bu çalışmada viskoziteyi düzenlemek ve prepolimer esnekliğini artırmak için kullanılan renksiz sıvı bir malzemedir. İçerdiği fosfat bağları ve %32,5 oranındaki klor sayesinde, poliüretan köpüğe yanma geciktirici etkisi olduğu da bilinmektedir (Şekil 3.6)[34].



Şekil 3. 6 TCPP'nin kimyasal yapısı

3.1.1.4 Sürfaktan

Bu çalışmada stabilizatör olarak polieter-polisiloksan kopolimerler kullanılmıştır. Polidimetilsiloksan zincirine eklenmiş polieter uçlar içeren silikon stabilizatörler, polieter dalları sayesinde, prepolimer içerisinde yüzey aktif malzeme olarak kullanılmakta ve polarite farkına sahip malzemeleri aerosol kap içerisindeki kolloidal karışımda homojen dağıtabilmesi sayesinde standardize edilmiş gözenek yapılarının sağlanmasına yardımcı olmaktadır (Şekil 3.7).

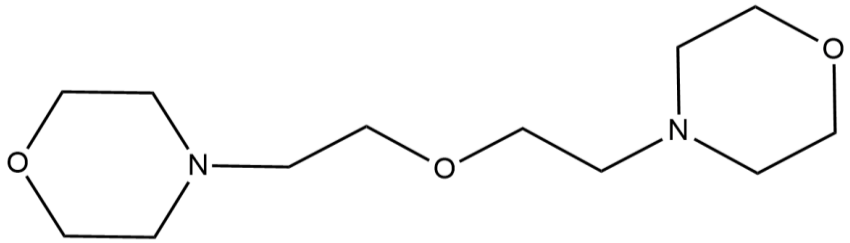


Şekil 3. 7 Silikon sürfaktanın kimyasal yapısı

3.1.1.5 Katalizör

Aerosol köpüğün, uygulama yapıldıktan sonra köpükleşme reaksiyonunu rahat gerçekleştirebilmesi için gerekli katalitik etkiye maruz kalması gerekmektedir fakat kullanılan katalizörün bunu yaparken teneke içindeki karışımın raf ömrünü sağlayacak şekilde seçimlilik göstermesi önemlidir. Bu sebeple bu çalışmada katalizör olarak

DMDEE kullanılmıştır. DMDEE üretan reaksiyonu için tercih edilen diğer katalizörlere oranla Şekil 3.8'de görüldüğü üzere yapısının sterik engelli olması sebebiyle NCO-su reaksiyonuna seçicidir. Bu özelliği sayesinde çoğunlukla teneke dışındaki köpükleşme reaksiyonunu desteklemektedir.



Şekil 3. 8 DMDEE'nin kimyasal yapısı

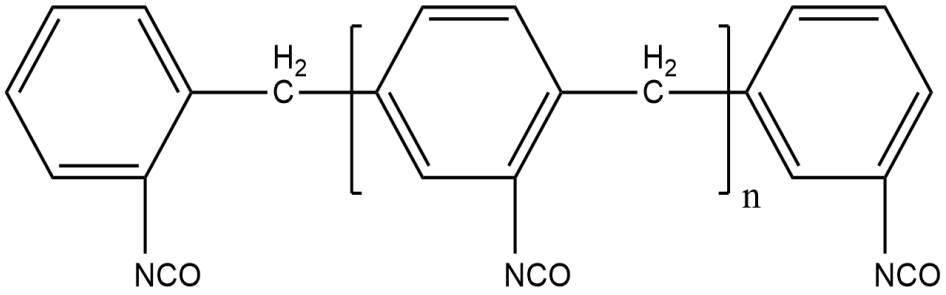
3.1.2 İzosiyanat

Reaktif bileşen izosiyanat olarak 2,7 fonksiyonlu polimerik Metilen difenil diizosiyanat (Şekil 3.9) (pMDI, Wannate PM 200) (Wanhua, Çin) kullanılmıştır. Kullanılan polimerik izosiyanatın teknik özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3. 2 Biyopoliol bazlı yarı-sert poliüretan OCF üretiminde kullanılan izosiyanat ve teknik özellikleri

İzosiyanat	Kod	%NCO	Fonksiyonalite	Viskozite
PM 200	PMDI	31	2,7	200 mPa.s

PMDI sıvı halde kullanılabilmesi ve depolanabilmesi sayesinde aerosol dolumlar için uygundur. Aynı zamanda yapısındaki oligomerler ile baskı dayanımı daha yüksek malzemeleri elde etmeye yardımcı olmaktadır. Her bir prepolimer için gerekli izosiyanat miktarı kullanılan poliollerin toplam hidroksil içeriği temel alınarak hesaplanmıştır.



Şekil 3. 9 PMDI'ın kimyasal yapısı

3.1.3 Şişirme Ajanları

Propan, izobütan ve bütan gazlarının karışımından oluşan LPG (Liquefied Petroleum Gas) ve dimetil eter, şişirici ajanlar olarak kullanılmıştır. Çizelge 3.3'de bu gaz bileşenler kaynama noktaları ile birlikte listelenmiştir.

Çizelge 3. 3 Biyopoliol bazlı yarı-sert poliüretan OCF üretiminde kullanılan gaz bileşenler ve ayırt edici özellikleri olarak kaynama noktaları

Gazlar	Kaynama Noktası (°C)
Propan	-40
İzobütan	-12
Bütan	-0,5
Dimetil eter	-24,8

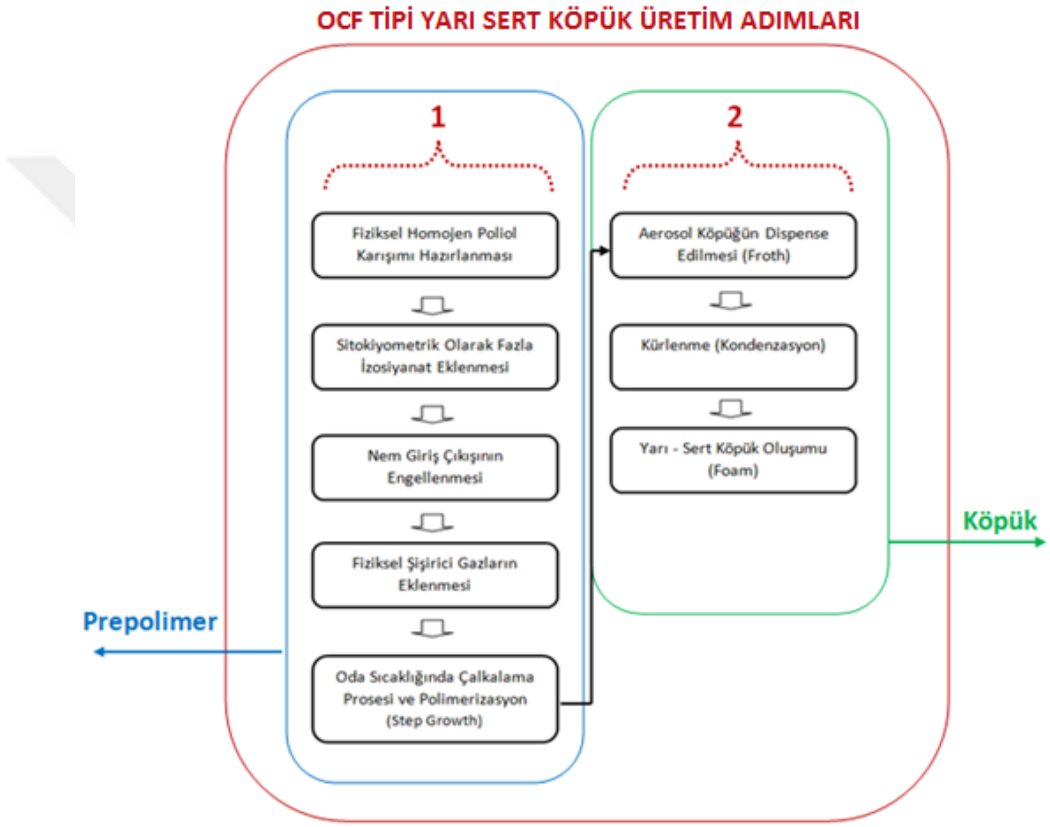
Çalışmada hazırlanan köpük karışımlarının üçüncü bileşen grubu olan fiziksel şişirme ajanları; daha büyük ve daha açık hücreler oluşturulması gereken durumlarda tercih edilen ve köpük yoğunluğunu düşürürken esnekliği artıran malzemelerin başında gelmektedir. Fiziksel şişme prosesinde düşük kaynama noktalı çözücülerin karışımından oluşan şişirme ajanları, buharlaştıkları sırada salınarak köpük içerisinde gözenekleri oluştururlar. Fiziksel şişirme ajanı olarak kloroflorokarbonların aktif şekilde kullanılmasının, halojen içeriğinden ötürü çevreye ve ozon tabakasına olumsuz etkileri tespit edilmiştir [116]. Bu sebeple günümüzde en çok kullanılan gazlar dimetil eter (DME) ve bütan, izobütan, propan karışımı içeren LPG'dir. LPG ihtiva ettiği hidrokarbonların apolar yapısı sebebiyle, prepolimerle faz ayrımı oluşturmaya yatkındır, fakat genellikle DME gibi polar ajanların birlikte kullanılması optimal çözünme sağlamaktadır [117, 118].

3.2 YÖNTEM

Bu tez kapsamında biyopoliol bazlı yarı-sert poliüretan köpük üretiminde, OCF teknolojisi tercih edilmiştir.

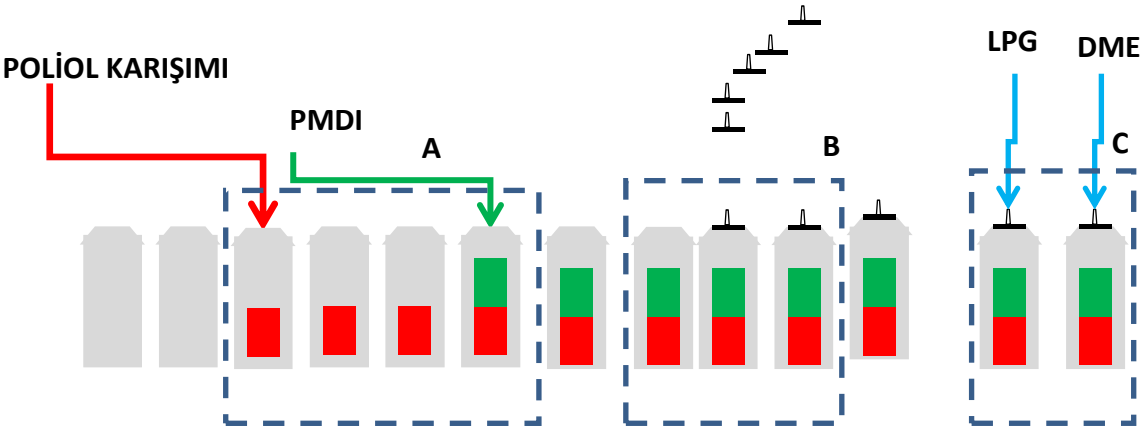
3.2.1 Biyopoliol Bazlı Yarı-sert Poliüretan Köpüklerin OCF Teknolojisi ile Üretilmesi

OCF teknolojisi kullanılarak yarı-sert poliüretan üretmek için gerekli adımlar Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3. 10 Köpük üretiminde OCF teknolojisinin adımları:1) Prepolimer sentezi 2) Köpük oluşumu

Poliüretan köpük üretimi, bir aerosol dolum tesisinde yapılmıştır. Metal bir ambalaj içerisine önceden tartılan polioller, parafin, katalizör ve stabilizatör karışımı ile yine önceden tartılan izosiyanat sırayla eklenmiştir. Hava giriş çıkışını engellemek üzere aerosol valfi, aerosol tesisinin valf kapatma ekipmanında kapatılmıştır ve basınçlandırılmış tanklarda sıvı şekilde depolanan şişirici gazlar kaynama noktalarına göre sırasıyla (LPG, DME) valf ağızlarından tenekelerin içerisine aktarılmıştır (Şekil 3.11).



Şekil 3. 11 OCF tipi yarı-sert poliüretan köpüğün üretim teknolojisini gösteren aerosol dolum hattının ve üretim adımlarının şematik gösterimi (A) Prepolimer sentezi için gerekli sıvı bileşenlerin tenekeye enjeksiyonu ve prepolimer reaksiyonunun başlaması, (B) valf kapatılarak nem girişinin engellenmesi, (C) köpürme için gerekli gaz bileşenlerin basılması

Bu işlemle aerosol haline getirilen tenekeler 120 saniye süresince çalkalanmıştır. Çalkalama ile birlikte koloidal dispersiyon oluşturan bileşenler basamaklı büyüme reaksiyonunu gerçekleştirmeye başlamıştır. Reaksiyonun tamamlanması ve prepolimer sentezi için aerosol tenekeler 6 saat süre ile oda sıcaklığında bekletilmiştir. Sonrasında fiziksel ve mekanik karakterizasyon analizlerinin yapılması için aerosol teneke içindeki dispersiyonlar plastik bir pipet yardımı ile tenekeden spreylenmiştir (dispense). Ortaya çıkan köpükler (froth) nem ile temas ettiği an itibariyle kondenzasyon (üre) reaksiyonunu gerçekleştirmeye başlamıştır. Kondenzasyon reaksiyonunun tamamlanması ve kürlenmenin gerçekleşmesi için köpükler, 24 saat oda sıcaklığında ve %50 bağıl nemi olan ortamda bekletilmişlerdir.

Aşağıda detaylı olarak verileceği gibi çalışma üç deney seti halinde yürütülmüştür, birinci deney setinde petrol bazlı polioller yerine, %100 oranında tall yağı, hint yağı, soya yağı ve biyosüksinikasit bazlı biyopolioller kullanılarak OCF köpükler üretilmiştir. Kontrol numunesi sadece sentetik polioller kullanılarak hazırlanmıştır. İkinci ve üçüncü deney setlerinde ise yukarıda sıralanan biyopoliollerin kullanım oranları sırasıyla %50 ve %25 olacak şekilde sentetik poliollerle karıştırılarak kullanılmışlardır. Köpük formülasyonları hazırlanırken referans alınan izosiyanat indeksi, deney setlerinde kullanılan poliollerin birim OH değeri ve buna sitokiyometrik olarak denk gelen

izosiyanat miktarına, kullanılan izosiyanat miktarının oranı olarak Eşitlik 3.1 ile hesaplanmıştır.

$$\text{gerekli izosiyanat miktarı (gr)} = \text{polyol miktarı (gr)} \times \frac{\text{IOH}}{56100} \times \frac{42}{\%\text{NCO}} \quad (3.1)$$

Bu denklemde;

Gerekli izosiyanat miktarı, formülasyona giren poliol miktarındaki toplam OH fonksiyonları ile 1:1 oranda reaksiyona girecek NCO fonksiyonlarını karşılayan izosiyanat miktarını ifade etmektedir.

IOH; Poliol karışımının ortalama %OH değeri

%NCO; kullanılan izosiyanatta bulunan NCO fonksiyonlarının % konsantrasyonu olarak tanımlanmaktadır.

Çalışmada kullanılan isimlendirilmeler Çizelge 3.4'de verilmiştir. Bu çizelgeye göre, Hint yağı bazlı prepolimer ve köpüklere 'H' kodu, Biyosüksinik asit bazlı prepolimer ve köpüklere 'S' kodu, Soya yağı bazlılara 'SOY' kodu, Tall yağı bazlı prepolimer ve köpüklere 'T' kodu ve sentetik polioller ile hazırlanan referans prepolimer ve köpüklere 'R' kodu verilmiştir.

Çizelge 3. 4 Sentezlenen prepolimer ve köpükler için kullanılan isimlendirmeler

Polioller	**SET-1**	**SET-2**	**SET-3**
Sentetik	R	R	R
Tall yağı bazlı	T-100	T-50	T-25
Süksinik Asit bazlı	S-100	S-50	S-25
Hint yağı bazlı	H-100	H-50	H-25
Soya yağı bazlı	SOY-100	SOY-50	SOY-25

Deney setlerine ait formülasyonlar Çizelge 3.5'de verilmektedir. Bu çalışmanın %100 oranda biyopoliol kullanılan ilk set deneylerinde NCO/OH oranı 4 olacak şekilde, OH değeri mgKOH/g cinsinden 342,0 olarak hesaplanan tall yağı bazlı poliol, 163,4 olarak hesaplanan hint yağı, 113,0 olarak hesaplanan süksinik asit bazlı poliester poliol ve 112,0 olarak hesaplanan soy yağı bazlı poliol sentetik polimer eklemesi yapılmaksızın NCO değeri %31 olarak hesaplanan polimerik MDI ile her biri ayrı tenekelerde

reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon ortamında, poliol karışımına katılan stabilizatör, katalizör ve plastifiyan oranları Çizelge 3.5'te belirtildiği gibidir ve miktarları tüm denemelerde sabittir. Reaksiyonlar toplam %17,76 şişirici gaz oranı bulunan aerosol kaplarda gerçekleştirilmiştir. İkinci ve üçüncü deney setlerinde ortalama OH değeri, kontrol numunesinde kullanılan sentetik poliollerin OH değerinin ortalaması referans alınarak oluşturulmuştur. İzosiyanat indeksi birinci deney setinde hesaplanan değerde sabit tutulmuştur (4.0:1.0).

Çizelge 3. 5 Tall yağı bazlı poliol, süksinik asit bazlı poliester poliol, hint yağı bazlı poliol ve soya yağı bazlı poliolün, sentetik poliolller karşısında %100, %50 ve %25 oranlarında kullanıldığı deney setlerine ait formülasyonlar

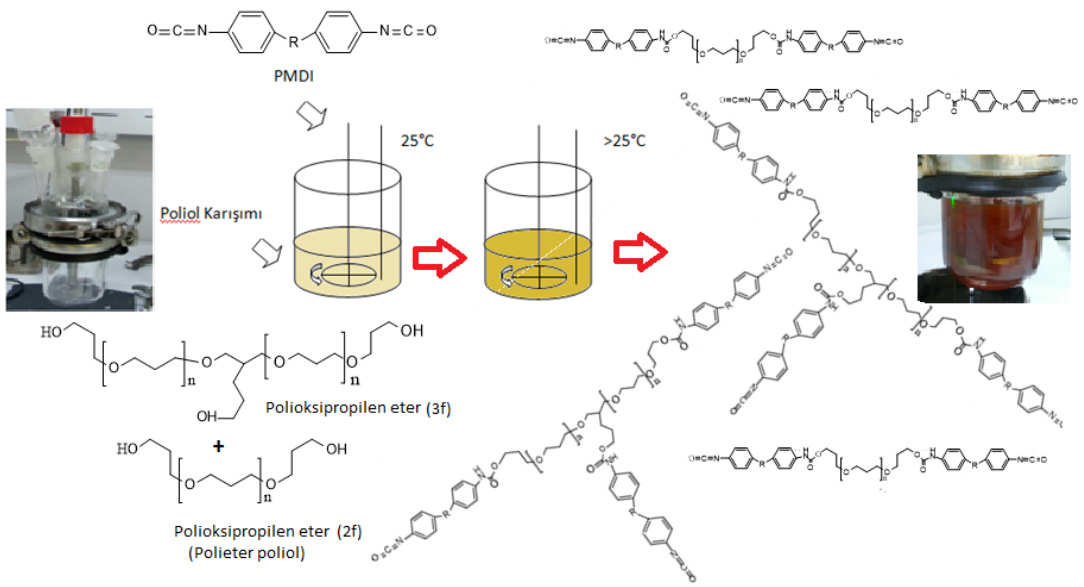
	Tall Yağı Bazlı (T)			**Biyosüksinik Asit Bazlı (S)**			**Hint Yağı Bazlı (H)**			**Soya Yağı Bazlı(SOY)**			**Senteti k Poliol (R)**
Biyopoliol (gr)	T-100	T-50	T-25	S-100	S-50	S-25	H-100	H-50	H-25	SOY100	SOY-50	SOY-25	-
	100,00	45,76	25,00	100,00	49,20	25,00	100,00	49,00	25,00	100,00	48,15	25,00	-
S-250 (gr)	-	-	-	-	50,80	51,33	-	32,00	42,20	-	51,85	51,50	51,85
S-110 (gr)	-	-	-	-	-	-	-	17,00	32,80	-	-	-	48,15
S-48 (gr)	-	54,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S-160 (gr)	-	-	52,00	-	-	23,67	-	-	-	-	-	23,50	-
S-56 (gr)	-	-	23,00	-	-		-	-	-	-	-	-	-
#OHv (mgKOH/g)	**342**	**181,6**	**181,6**	**113**	**181,6**	**181,6**	**163,4**	**181,6**	**181,6**	**112**	**181,6**	**181,6**	**181,6**
% NCO NCO/OH	**%31**	**%31**	**%31**	**%31**	**%31**	**%31**	**%31**	**%31**	**%31**	**%31**	**%31**	**%31**	**%31**
(index)	**4**	**4**	**4**	**4**	**4**	**4**	**4**	**4**	**4**	**4**	**4**	**4**	**4**
Poliol (gr)	119,60	187,00	187,00	246,00	187,00	187,00	200,00	187,00	187,00	247,35	187,00	187,00	187,00
DMDEE (gr)	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
Tegostab (gr)	10,50	10,50	10,50	10,50	10,50	10,50	10,50	10,50	10,50	10,50	10,50	10,50	10,50
TCPP (gr)	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
İzosiyanat (gr)	395,40	328,00	328,00	269,00	328,00	328,00	315,00	328,00	328,00	267,55	328,00	328,00	328,00
Gazlar	**17,76%**	**17,76%**	**17,76%**	**17,76%**	**17,76%**	**17,76%**	**17,76%**	**17,76%**	**17,76%**	**17,76%**	**17,76%**	**17,76%**	**17,76%**
LPG (gr)	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00
DME (gr)	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
TOPLAM	**704,00 gr**	**704,00 gr**	**704,00 gr**	**704,00 gr**	**704,00 gr**	**704,00 gr**	**704,00 gr**	**704,00 gr**	**704,00 gr**	**704,00 gr**	**704,00 gr**	**704,00 gr**	**704,00 gr**

3.2.1.1 Biyopoliol Bazlı Poliüretan Prepolimerlerin Karakterizasyon Amacıyla Atmosferik Ortamda Ayrıca Sentezlenmesi

Şekil 3.11'de gösterilen aerosol dolum hattından çıkan basınçlı tenekelerin içerisinde gerçekleşen basamaklı büyüme reaksiyonu sonucu sentezlenen prepolimerler proses esnasında basınçlı teneke içerisinden alınıp incelenememektedir. Bu sebeple, basınçlı

tenekede gerçekleşen prepolimer sentezinden ayrı olarak, karakterizasyon amacıyla bu prepolimerler atmosferik ortamda cam balonlarda tekrar sentezlenmiştir.

Prepolimer sentezinde, köpükleşmeyi sağlayan inert malzemeler eklenmeden, temel poliüretan reaksiyonunu gerçekleştirecek materyaller kullanılmıştır. Prepolimer reaksiyonları 250 mL'lik cam balonda batch proses ile gerçekleştirilmiştir. Cam balon 5 boyunlu bir reaksiyon kapağı ile kapatılmıştır. Boyunlardan biri mekanik karıştırıcı çapası, biri ekzotermiyi kontrol etmek üzere kullanılan sıcaklık sensörü ve bir diğeri ise poliol karışımında çözünmüş olabilecek nemi uçurmak için ihtiyaç duyulan vakum borusu içindir. Poliol karışımını oluşturan materyaller cam balonda mekanik karıştırıcı ile homojen bir karışım olacak şekilde hızlıca karıştırıldıktan sonra 80 °C'de 20 dakika süreyle vakum altında nem alınmıştır. Bu işlemden sonra, oda sıcaklığına (25 °C) soğutulan poliol karışımına, toplam karışım 100 gram olacak şekilde (NCO/OH molar oranı 4.0:1.0) PMDI eklenmiştir ve karıştırılmaya devam edilmiştir. 30 dakika karışım süresini takiben açığa çıkan çapraz bağlı prepolimerler, son olarak karakterizasyon analizlerinin yapılması için ileriki çalışmalarda kullanılmak üzere 50 ml'lik şırıngalarla, 50 ml'lik polietilen şişelere alınmış ve ağızları tıpa ile nem almayacak şekilde kapatılmıştır. Şekil 3.12'de poliüretan prepolimer oluşumunun basamaklı büyüme reaksiyonu şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3. 12 Atmosferik ortamda cam balonlarda gerçekleştirilen poliüretan prepolimer sentezinin şematik gösterimi

Prepolimerin sentezlenmesinde kullanılan ham maddeler ve dolayısıyla reaksiyon sonucu kapalı kap içerisinde elde ettiğimiz bu prepolimerin özellikleri, hedef ürün olan poliüretan köpüklerin performansı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. Bu yüzden, aşağıdaki kısımlarda görülebileceği gibi köpük analizlerine ek olarak prepolimerlerin özellikleri de çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile incelenmiştir.

3.3 Karakterizasyon Metotları

3.3.1 ATR-Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi

Tüm fonksiyonel grupların belirli bir dalga boyunun absorbsiyon aralığına denk geldiği düşünülerek üretan grubunun spesifik frekans aralığında ortaya çıkan gerilim şiddetleri sayesinde, poliüretan prepolimer oluşumu spektroskopik yöntemle kontrol edilmiştir. Mukayese amaçlı, prepolimerlerin hazırlanmasında kullanılan tüm bileşenlerin de FT-IR spektrumları alınmıştır. Bu projede spektroskopi cihazı olarak Bruker Tensor 27 ATR-FTIR kullanılmıştır.

3.3.2 Termogravimetrik Analizler (TGA)

Termal dekompozisyon eğrileri Mettler TGA/DSC 1 termogravimetri cihazı ile 25 °C'den 800 °C' ye 10 °C/dk azot altında ısıtılarak elde edilmiştir.

3.3.3 Diferansiyel Taramalı Analizler (DSC)

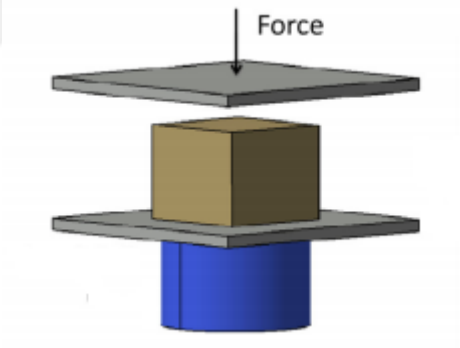
Köpüklerin esnekliği, prepolimerlerin camsı geçiş (T_g) sıcaklıklarının tespit edilmesi ve karşılaştırılması yoluyla yorumlanmıştır. Prepolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları ise, ısıya bağlı enerji değişiminin incelenmesi için, Mettler DSC 3+'e ait 40 ml'lik alüminyum krozelere yerleştirilen yaklaşık 10'ar mg numune, öncelikli olarak, termal geçmişlerinin silinmesi amacıyla 25 °C – 100 °C arasında ilk ısıtma evresine tabi tutulmuşlardır. -80 °C'de Soğutma evresi tamamlandıktan sonra ikinci ısıtma evresine geçilmiştir. Tüm evrelerde olduğu gibi ikinci ısıtma evresinde de malzemeler 10 °C/dk ısıtma hızıyla azot akışı altında (50ml/dk) -80 °C'den 70 °C'ye ulaştırılmıştır. Tüm testler iki defa tekrarlanmıştır. Biyopoliol bazlı poliüretan prepolimerlerin camsı geçişleri ISO 11357 standardına göre belirlenmiştir.

3.3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi

Köpüklerin hücre yapısını belirlemek için SEM kullanılmıştır. Bir jilet yardımıyla köpüklerden ince bir kesit alınmıştır ve bu kesitler iletkenliği sağlamak için altın/paladyum ile kaplanmıştır. Daha sonra örneklerin gözenekli yapısı (Model Zeiss EVO LS 10) düşük vakum taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.

3.3.5 Basma Dayanımı Testi

Poliüretan köpüklerin basma dayanımı Devotrans DVT Çekme/Basma Test cihazında FEICA/TM1011:2015 standardında belirtilen ölçüler ve parametreler referans alınarak ölçülmüştür. Basma kuvveti buna göre 3 mm/dk hızla dikey eksende uygulanmıştır (Şekil 3.13). Mekanik ölçümler, örneklerin orijinal uzunluklarının %80'inine kadar sıkıştırılmasına kadar devam ettirilmiştir. Örneklerin basma testlerinden elde edilen verilerle baskı-gerinim grafiği elde edilmiştir. Örneklerin elastik modülü ise gerilme-gerinim eğrisinin elastik şekil değiştirme bölgesindeki eğimden hesaplanmıştır.



Şekil 3. 13 Biyopoliol bazlı köpüklere uygulanan tek eksenli basma deneylerine ait temsili görsel [119]

3.3.6 Film Oluşturma Süresi Tayini

Film oluşturma süresi, köpük malzemenin açık süresini ifade eder. 23 °C sıcaklık ve %50 nem ile sabitlenmiş ortamda ıslak halde bulunan köpüklerin yüzeyden başlayarak nem ile kondenzasyonunu tamamladığı polimerleşme sürecinin başlangıcıdır. Köpükler atmosferik ortama sıkıldığı anda kronometre başlatılmıştır. Plastik bir pipet yüzeylere 1'er dakika aralıklarla dokundurulmuştur. Pipetin yüzeye yapışmadığı süre film oluşturma süresi olarak not edilmiştir [53].

3.3.7 Yoğunluk Tayini

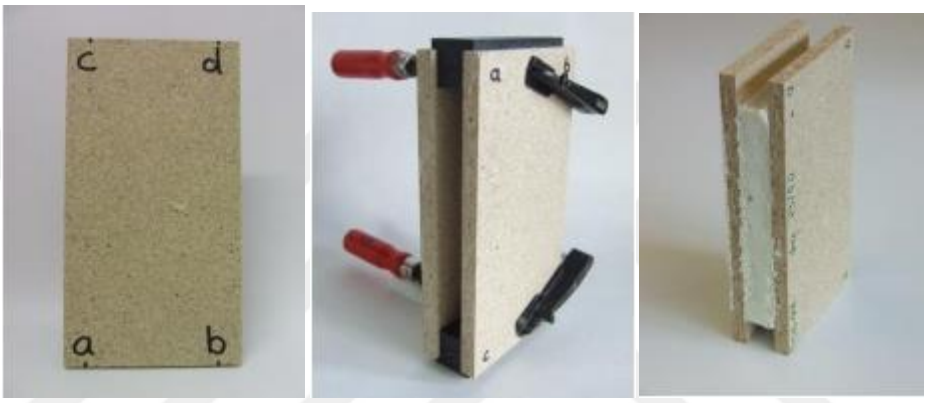
Yoğunluk, belli bir hacmi doldurmak için gerekli köpük miktarıdır. Bu anlamda, verim ile direkt ilişkisi bulunmaktadır. Daha düşük yoğunluk değeri daha yüksek verimi işaret eder fakat bunu yaparken hücre yapısı ve köpük özelliklerinin ideali koruması gerekmektedir. Çalışmada üretilen yarı-sert köpüklerin yoğunluk değerleri, sentetik referans köpüğün yoğunluk değeri ile karşılaştırılmıştır. Yoğunluk değerini etkileyen gaz oranı ve izosiyanat indeksi, stabilizatör cinsi ve oranı gibi parametreler sabit tutularak, biyopoliollerin hücre yapısına ve dolayısıyla yoğunluk değerine etkileri incelenmiştir. Hücre gelişimini etkileyecek sıcaklık ve nem gibi değerler 25 °C ve %50 bağıl nemde sabit tutulmuştur. OCF tipi köpüğün verimi aynı zamanda yoğunluk değeri ile ters orantılı olarak hesaplanmaktadır. Köpüklerin yoğunlukları kütlelerinin hacimlerine oranları hesaplanarak ölçülmüştür (d=m/V). Islak köpüğün sabit hacimde büyüyebilmesi için, 125 ml hacmindeki metal silindir kalıplar kullanılmıştır. Köpük kürlenmeye devam ettikçe, şişmeye devam etmiş ve şişerek metal kalıplardan taşmıştır. Bir maket bıçağı yardımıyla bu taşan fazlalıklar temizlenmiş ve kalıpların içinden belirlenen hacimde köpükler alınmıştır. Tartılan köpüklerin yoğunluğu kg/m^3 cinsinden hesaplanmıştır.

3.3.8 Boyut Stabilitesi Tayini

Poliüretan köpükler kürlendikçe, oluşan kapalı hücrelerden dış ortama salınan şişirici ajanların burada oluşturduğu alçak basınç sebebiyle, çekme ve form kaybına uğrama eğilimi göstermektedirler [34]. Oluşan bu çekme etkisi tam tersi yönde hava gecisi ile şişme olarak da gözlenebilmektedir. Boyutsal stabilite (BS) analizi ile köpüğün uygulandığı bölgede günden güne yaşayacağı olası form kaybı hesaplanmıştır. Bu analiz metodunda, uygulama alanı iki sunta arasına simüle edilmiştir (Şekil 3.15). 200 mm x 100 mm x 10 mm ölçülerinde iki adet sunta, arasına 20 mm genişliğinde ve 90 mm uzunluğunda yapışmaz kestamid bir malzeme yerleştirilerek mengene yardımı ile sabitlenmiştir. Nem poliüretan köpüklerin hücre yapısının şekillenmesinde etkili olduğu için standart şekilde nemlendirilmeleri amacıyla her analiz düzeneği 20 saniye boyunca suda bekletilmiştir. Sonrasında 120 saniye boyunca dikey düzlemde tutularak süzülmeleri beklenmiştir. Ortak nem seviyesine ulaşan suntaların arası köpükle

doldurularak 24 saat süreyle kürlenmeye bırakılmıştır. 24 saat sonunda sabitleyiciler açılarak iki sunta arasının ilk mesafe ölçümü kumpas yardımı ile A_0 olarak tayin edilmiş ve kaydedilmiştir (Şekil 3.14). 24 saat sonra ikici ölçümleri (A_n) alınarak kaydedilmiştir ve aradaki fark yüzde cinsinden 1.gün değişimi olarak belirlenmiştir. Bu işlem 7 gün boyunca sürdürülerek poliüretan köpüğün bir hafta süresince yaşadığı boyutsal değişim Eşitlik 3.2'den hesaplanmıştır

$$BS = \frac{A_o - A_n}{A_o} * \%100 \qquad (3.2)$$



Şekil 3. 14 Poliüretan köpüklerin boyut stabilitelerini test edebilmek için hazırlanan suntalar ve test düzeneği

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, biyopoliol bazlı yarı-sert poliüretan köpükler OCF tipi üretim biçimi ile elde edilmiştir. Sonrasında sentetik polioller kullanılarak üretilen referans köpük ile performans mukayeseleri yapılmıştır. Köpük üretiminin yanı sıra, prepolimer sentezleri de ayrıca atmosferik şartlar altında gerçekleştirilerek yapı ve performans kıyaslamalarından daha detaylı bilgi edinilmesi amaçlanmıştır.

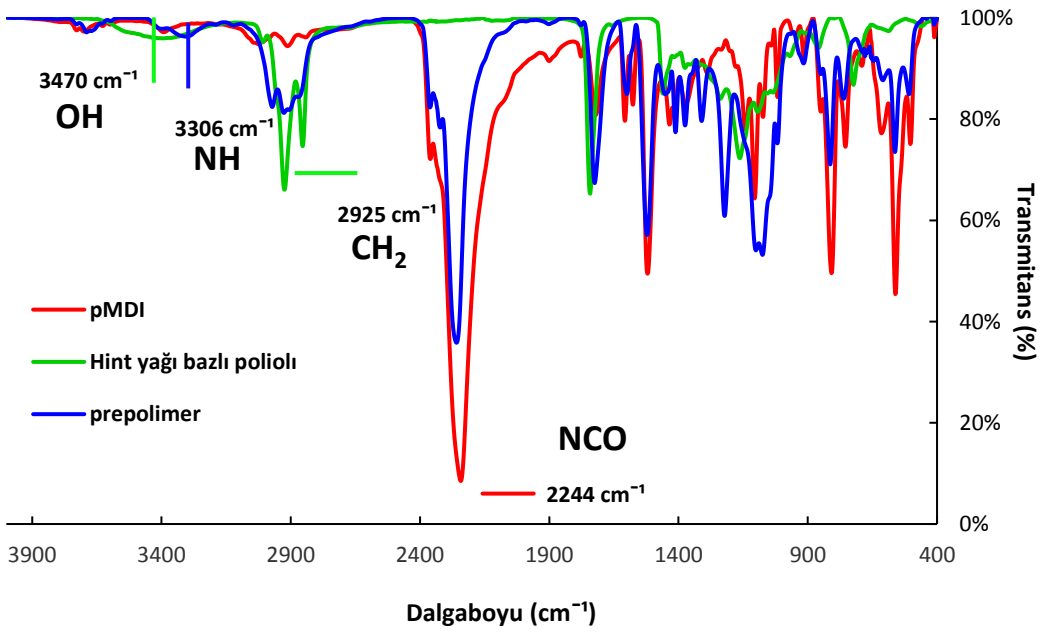
Deneysel sonuçlar, poliüretan malzemelerinin sentez yöntemleri uyarınca iki bölümde tartışılmıştır. İlk bölümde, biyopoliol bazlı prepolimerler halinde sentezlenen bu poliüretanların enstrümantal analiz cihazları ile yapısal ve termal karakterizasyon sonuçları verilmektedir. İkinci bölümde ise OCF teknolojisi ile üretilen yarı-sert poliüretan köpüklerin yine yapısal ve termal karakterizasyonları ile birlikte, hücre yapıları, yüzey kuruma süresi, yoğunlukları, basma dayanımları ve boyut stabiliteleri gibi fiziksel ve mekanik özelliklerine ait sonuçlar ele alınmıştır.

4.1 PREPOLİMERLERE AİT YAPISAL ANALİZ SONUÇLARI

4.1.1 Biyopoliol Bazlı Poliüretan Prepolimerlerin ATR-Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (ATR-FT-IR)

Çalışma kapsamında sentezlenen biyopoliol bazlı poliüretan prepolimerlere ait FT-IR spektrumları, prepolimerlerin sentezinde kullanılan biyopolioller ve pMDI ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

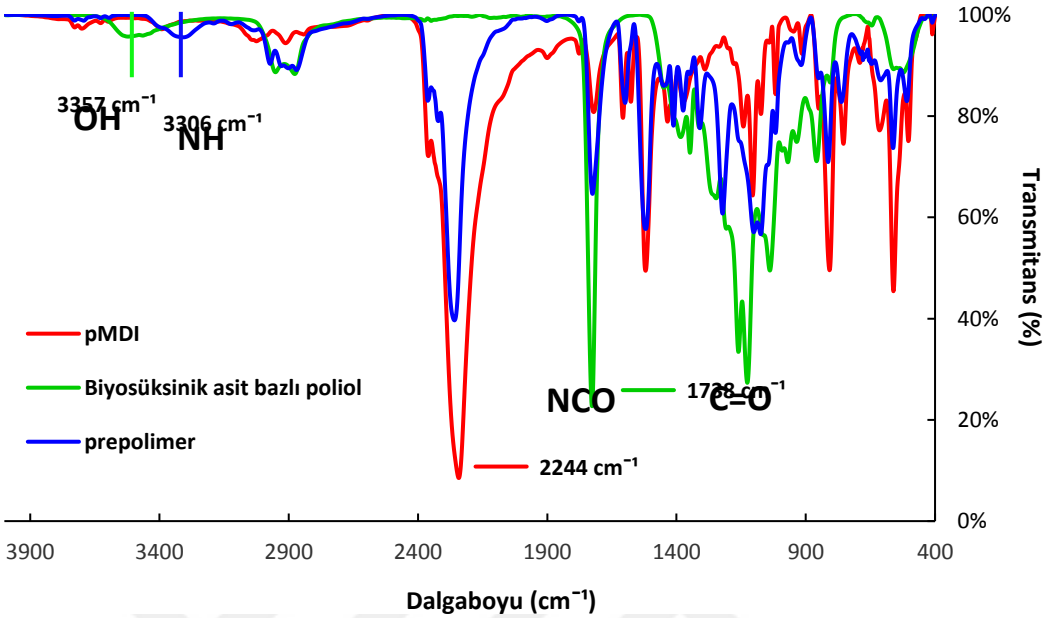
Hint yağı bazlı biyopoliol ile sentezlenen poliüretan prepolimerin FT-IR spektrumu Şekil 4.1'de verilmiştir. Bu spektrum grafiğinde hint yağının kimyasal yapısı ve içerdiği OH bağları yeşil absorbans pikleri ile gösterilmiştir. Buna göre 3470 cm^{-1}'de gözlenen OH grupları ile 2244 cm^{-1}'de pik veren NCO fonksiyonlarının reaksiyonu, literatür bulgularıyla uyumlu şekilde 3306 cm^{-1}'deki üretan bağlarına ait N-H gerilimini oluşturmuştur [19, 120].



Şekil 4. 1 Hint yağı bazlı poliüretan prepolimer ve bu prepolimerin hazırlanmasında kullanılan PMDI ve poliole ait FT-IR spektrumları

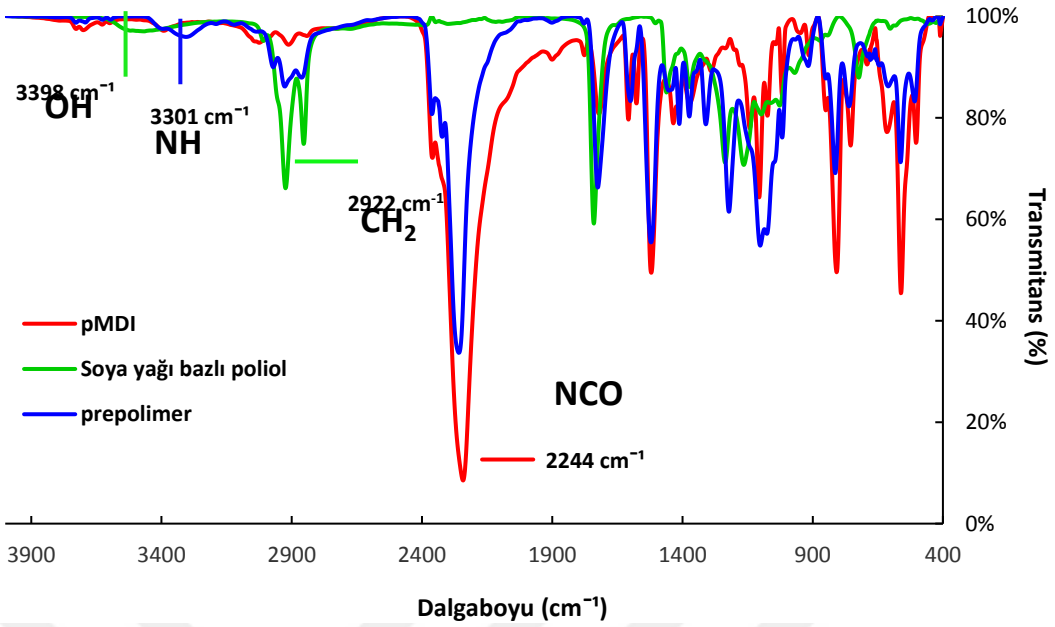
Biyosüksinikasit bazlı biyopoliol ile sentezlenen prepolimerin kimyasal yapısına ait FT-IR spektrumu, yine içeriğinde bulunan biyopoliol ve polimerik izosiyanatla birlikte Şekil 4.2'de gösterilmektedir. Buradan, daha önce yapılan çalışmalarda olduğu gibi oluşan üretan yapılarına ek olarak biyosüksinikasit bazlı poliolün ester bağlarına karakteristik

olan ve 1735-1750 cm^{-1}'de ortaya çıkan karbonil bağına (C=O) ait gerilim titreşimleri görülmektedir [65].



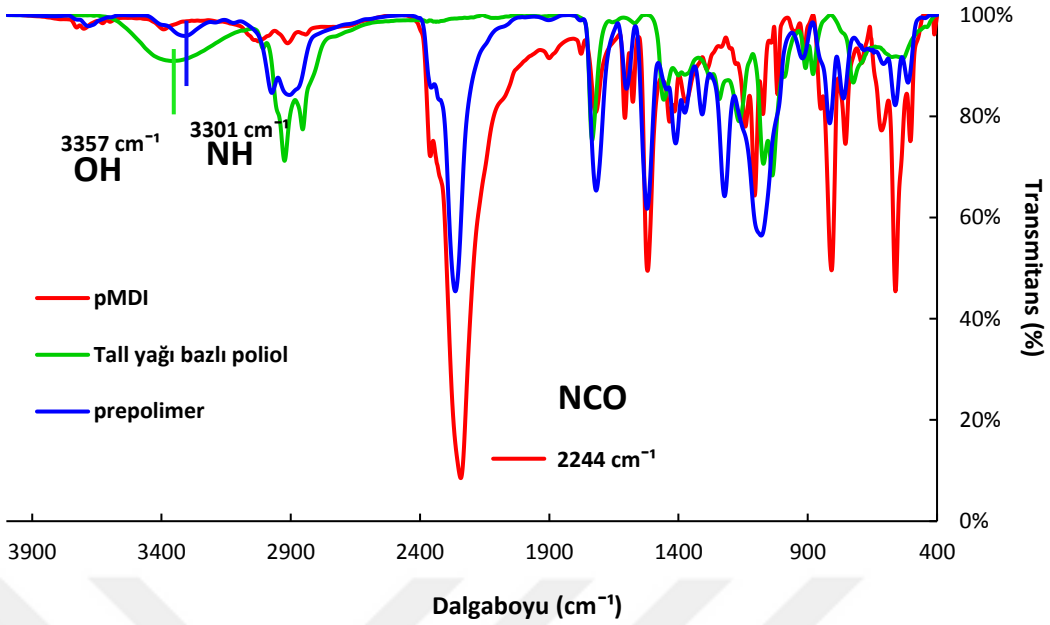
Şekil 4. 2 Biyosüksinik asit bazlı poliüretan prepolimer ve bu prepolimerin hazırlanmasında kullanılan PMDI ve biyopoliole ait FT-IR spektrumları

Şekil 4.3'de Soya yağı bazlı biyopoliole ait FT-IR spektrumu verilmiştir. Soya yağının kimyasal yapısı FT-IR spektrumunda incelendiğinde literatürde de belirtildiği gibi 3398 cm^{-1}'de OH gerilimi ve 1722 cm^{-1}'de karbonil grubuna ait C=O gerilimi gözlenmektedir [111, 121]. Soya yağı bazlı prepolimerdeki üretan bağlarına ait titreşimler ise 3301 cm^{-1}' de ortaya çıkmıştır.



Şekil 4. 3 Soya yağı bazlı poliüretan prepolimer ve bu prepolimerin hazırlanmasında kullanılan PMDI ve biyopoliole ait FT-IR spektrumları

Tall yağı bazlı poliole ait yeşil absorbans piklerinden anlaşılabileceği üzere, tall yağı bazlı poliolün yüksek OH içeriği daha önce yapılan çalışmalarda olduğu gibi Şekil 4.4'de verilen FT-IR spektrum grafiğinde de net şekilde gözlenmektedir [24]. Tall yağı bazlı prepolimerin literatürde üretan bağına işaret ettiği belirtilen dalga boyu değerinde (3301 cm^{-1}) absorbans piki vermesi, poliüretan prepolimer oluşumunu ispat etmiştir [122].



Şekil 4. 4 Tall yağı bazlı poliüretan prepolimer ve bu prepolimerin hazırlanmasında kullanılan PMDI ve biyopoliole ait FT-IR spektrumları

Yukarıda verilen spektrum grafiklerinde elde edilen verileri özetlemek gerekirse, her bir biyopoliolün OH gruplarına ait gerilim titreşimleri beklenildiği üzere 3200-3600 cm^{-1}'de ortaya çıkarak biyosüksinik asit, soya yağı, hint yağı ve tall yağı bazlı polioller için sırasıyla 3520 cm^{-1}, 3398 cm^{-1}, 3470 cm^{-1}, 3357 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Bunun yanında pMDI için, CN bağına özel olarak 2220-2260 cm^{-1} bandında gözlenmesi beklenen titreşimler, 2244 cm^{-1}'de ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda spektrumlar prepolimer oluşumu esnasında, 2244 cm^{-1}'de sinyal veren pMDI'a ait NCO absorbsiyonunun şiddetinin azaldığını göstermektedir. Bununla birlikte 3290-3320 cm^{-1}'de üretan zincirindeki N-H gruplarına ait karakteristik gerilim titreşimleri ortaya çıkarken OH pikleri ortadan kalkmaktadır. Bu durum literatürde yapılan çalışmalara benzer şekilde sentezlenen prepolimerlerde üretan zincirleri oluştuğunu doğrulamaktadır [123]. Üretan bağından ileri gelen karbamat grubunun (C=O) absorbsiyon bandı 1742 cm^{-1}'de gözlenebilmektedir. 1200-1215 cm^{-1} arasında ortaya çıkan sinyaller ise üretan zincirindeki CN bağlarına ait gerilim titreşimleri ile ilişkilendirilmiştir. Bu bilgiler, kullanılan tüm biyopolioller ile poliüretan prepolimer sentezleyebildiğimizi yani seçilen biyopoliollerin yarı-sert poliüretan köpük üretimine uygun olduğunu ispatlamaktadır.

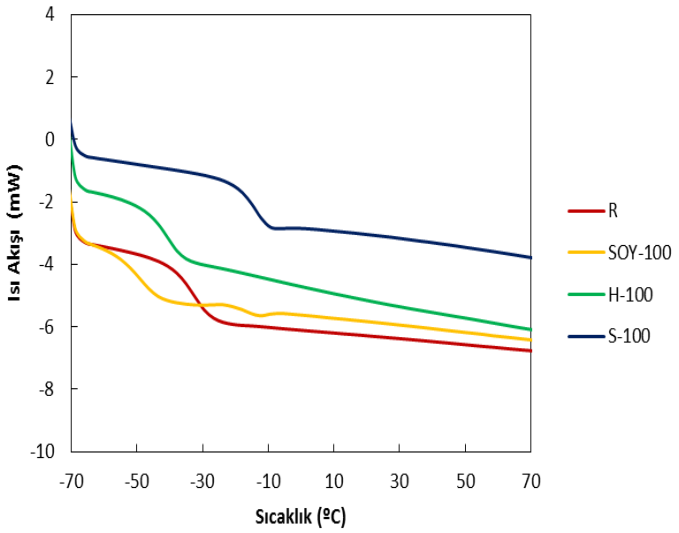
4.1.2 Biyopoliol Bazlı Poliüretan Prepolimerlerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri

Biyopoliol bazlı köpüklerin, kullanılan biyopoliole bağlı olarak gelişen mekanik özellikleri ve esneklikleri hakkında yorum yapabilmek için prepolimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarını tayin etmek amacıyla DSC analizleri yapılmıştır. Bunun nedeni, çapraz bağlanma yoğunluğu, hidroksil değeri ve poliol fonksiyonalitesi gibi poliüretan polimerlerin mekanik özelliklerini oluşturan yapısal bağlantıların, camsı geçiş sıcaklığını etkileyen en önemli parametreler olmasıdır [17].

Şekil 4.5'te %100 oranında biyopoliol kullanılarak hazırlanan prepolimerlere ait DSC termogramları verilmektedir. Şekil 4.5'te verilen termogramlarda görüldüğü üzere yapısında asılı parafinik zincirler bulunduran, düşük fonksiyonaliteli soya ve hint yağı bazlı poliollerin poliüretan prepolimer sentezinde kullanımı, prepolimerlerin camsı geçiş sıcaklığının düşmesine neden olmaktadır.

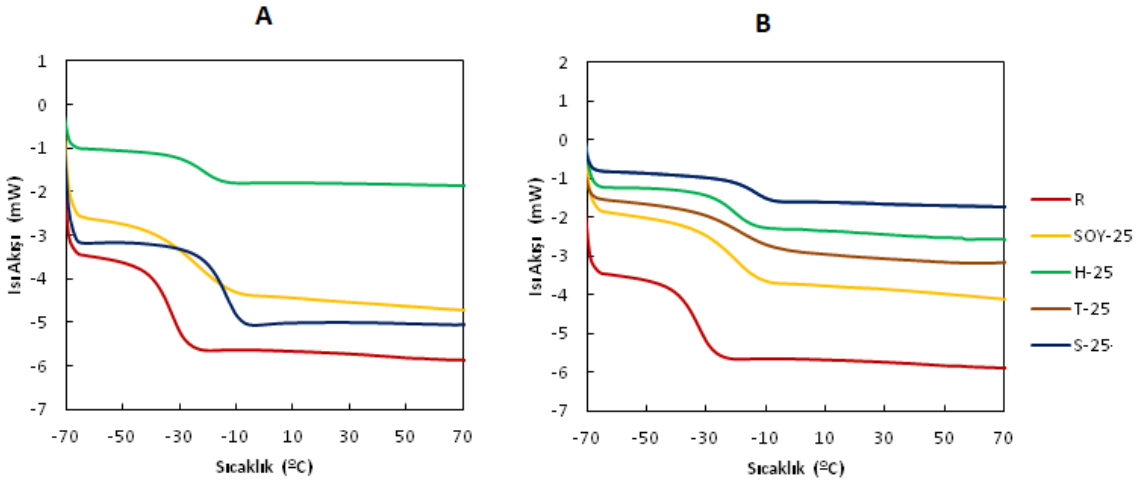
Gerçekten de literatürde, hint yağı bazlı poliol gibi hidroksil değeri ve fonksiyonalitesi düşük poliollerin poliüretan sentezinde kullanıldığı durumlarda, çapraz bağ oranının düşerek, T_g'si düşük prepolimerlerin elde edildiği görülmüştür [124]. Aynı şekilde soya yağı bazlı poliol ile yapılan çalışmalarda, çapraz bağ yoğunluğunun düşük olmasına ek olarak, bu biyopoliolün yapısında asılı bulunan parafinik zincirlerin plastifiyan etkisi sebebiyle, kullanıldığı sistemlerin camsı geçiş sıcaklıklarında düşme gözlendiği daha önce yapılan çalışmalarda da raporlanmıştır [125]. %100 oranda kullanılan biyopoliollerin fonksiyonaliteleri göz önüne alındığında, çapraz bağ oranının referans prepolimerden daha düşük olması dolayısıyla elde edilen T_g verilerinin de referans değerden daha düşük olması bu durumu desteklemektedir.

Öte yandan Şekil 4.5'teki S-100 örneğinde olduğu gibi poliester poliol kullanımının, sentetik polieter poliollerle kıyaslandığında camsı geçiş sıcaklığını yukarı çektiği görülmektedir. Biyosüksinik asit bazlı poliester poliollerin kullanıldığı durumlarda oluşan farklılık, eter ve esterler arasındaki morfolojik farklardan ileri gelmektedir, buna göre polieter bazlı sentetik poliüretan prepolimerler yapısı gereği daha düşük T_g değerlerine ulaşabilmektedirler [126].



Şekil 4. 5 %100 oranında biyopoliol kullanılan poliüretan köpüklere ait prepolimerlerin DSC analizleri ile elde edilen T_g eğrileri

Şekil 4.6'da verilen termogramlar ile çalışmada kullanılan biyopoliollerin farklı oranlarda kullanımının camsı geçiş sıcaklığına (T_g) etkisi incelenmektedir. Şekil 4.6 (A)'da %50 oranında ve Şekil 4.6 (B)'de %25 oranında biyopoliol kullanımına ek olarak, sisteme 3 fonksiyonlu sentetik poliollerin eklenmesiyle çapraz bağlanma oranının artması sonucunda camsı geçiş sıcaklıklarının Şekil 4.5'te verilen değerler ve referans numune ile kıyaslandığında en az 10°C yükselmiş olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 6 (A) %50 oranında biyopoliol kullanılan ve (B) %25 oranında biyopoliol kullanılan poliüretan köpüklere ait prepolimerlerin DSC analizleri ile elde edilen T_g eğrileri

Bu termogramlar üzerinden hesaplanan T_g' değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Tall yağı bazlı poliolün %100 ve %50 oranında kullanıldığı prepolimerler analiz edilmeye uygun olmadığından veri alınamamıştır.

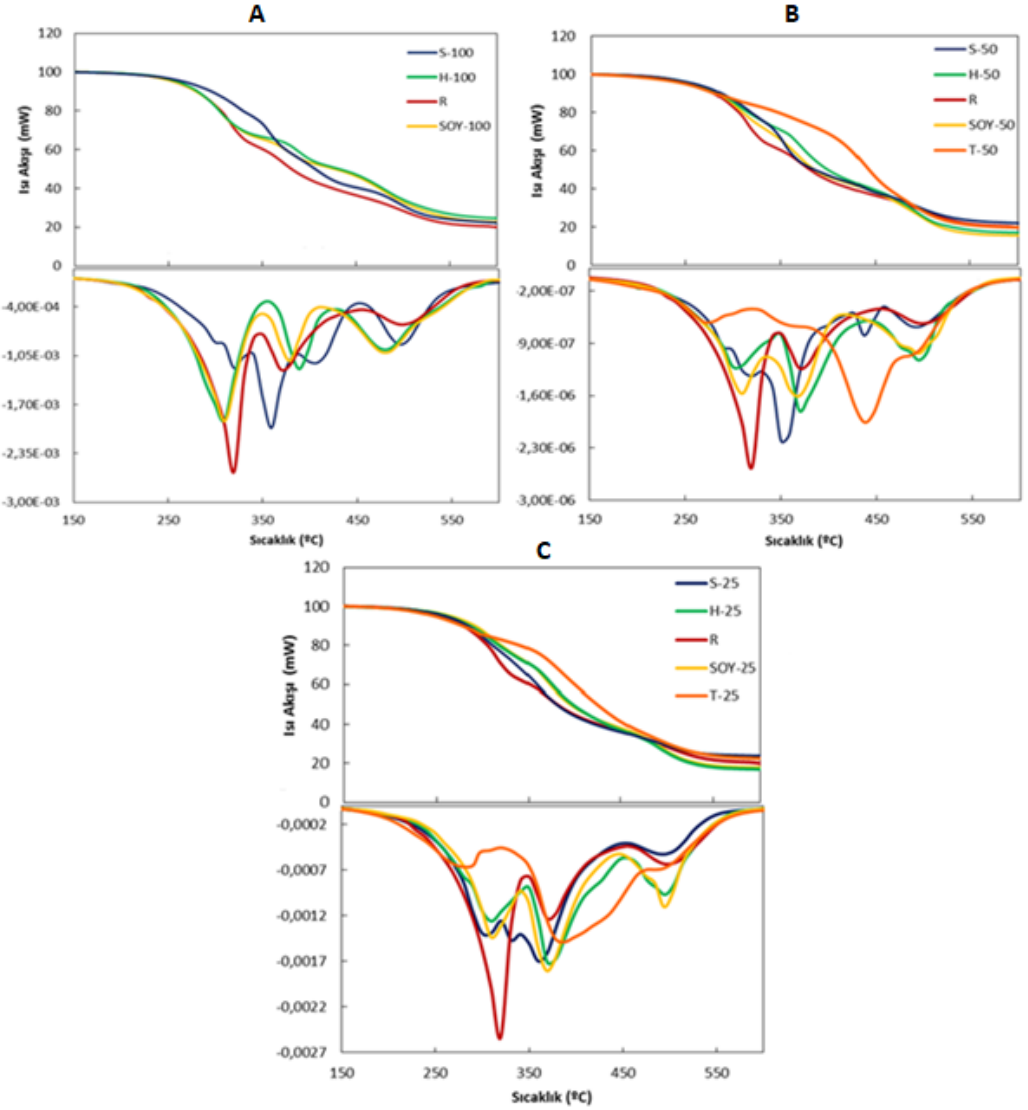
Çizelge 4. 1 Biyopoliol bazlı poliüretan prepolimerlere ait T_g değerleri

	T*g* (ºC)				
	R	**SOY**	**S**	**H**	**T**
%100	-33,40	-50,60	-16,44	-40,45	-
%50	-33,40	-24,41	-15,80	-22,92	-
%25	-33,40	-21,09	-15,60	-22,34	-18,26

Farklı biyopolioller ile poliüretan sentezi kapsamında yapılan çalışmalarda da kullanılan biyopoliolün kimyasal yapısına bağlı olarak T_g'lerin değiştiği görülmüştür. Hint yağı ve soya yağı bazlı poliolün %100 oranda kullanımı fonksiyonalitelerinin düşük olması sebebiyle sırasıyla yaklaşık 10 °C ve 20 °C düşük T_g değerlerine ulaşılmasını sağlamıştır. Biyopoliollerin kullanımı %25 oranına düşürüldüğünde, sentetik poliollerin prepolimerdeki çapraz bağ oranını artırması ile birlikte T_g değerleri yaklaşık iki katına kadar yükselmiştir.

4.1.3 Biyopoliol Bazlı Poliüretan Prepolimerlerin Termogravimetrik Analizleri (TGA)

Poliüretan prepolimerler üzerinden değerlendirilen termal bozunma özellikleri, poliüretan köpüklerin yanma dayanımı ve güvenli kullanımı ile ilişkilendirilmektedir [1]. Biyopoliol oranının %100, %50 ve %25 olduğu prepolimerlere ait azot altındaki termogramlar (TGA) ve birinci türev eğrileri (DTGA) sırasıyla, Şekil 4.7 A, Şekil 4.7 B ve Şekil 4.7 C'de verilen grafiklerle gösterilmektedir.



Şekil 4. 7 (A) %100 oranında biyopoliol kullanılan, (B) %50 oranında biyopoliol kullanılan ve (C) %25 oranında biyopoliol kullanılan poliüretan köpüklere ait prepolimerlerin termogravimerik dekompozisyonları ve birinci türevlerine ait eğriler

Literatürde incelenen diğer çalışmalarda da olduğu gibi, Şekil 4.7 A-C, bozunma prosesinin sentetik yapılı prepolimerlerde daha hızlı gerçekleştiğini, özellikle yağ temelli prepolimerler için ise üç temel adımda ilerlediğini göstermektedir [127, 128]. Şekil 4.7 A-C'de verilen termogramlarda bozunma adımları 200-340 °C arasında kararsız üretan bağlarının dekompozisyonu ile başlamaktadır [129]. 350 °C ve 500 °C arasındaki ağırlık kaybı ise, yağ zincirlerinin parçalanması ile ilişkilendirilmektedir. İkinci bozunma adımı olarak tanımlanan bu bölgede biyopoliollerin, özellikle de biyosüksinik asit bazlı polioldeki ester bağlarının termal dayanıma pozitif etkisi gözlenmektedir. 500 °C'nin

sonrasındaki üçüncü adım ise belirgin bir trendin gözlenmediği poliüretan dekompozisyonunu ifade etmektedir [128]. Grafiklerde, 550 °C sonrasındaki kül oluşumları ve inorganik bozunma ürünleri tüm durumlarda ihmal edilmiştir.

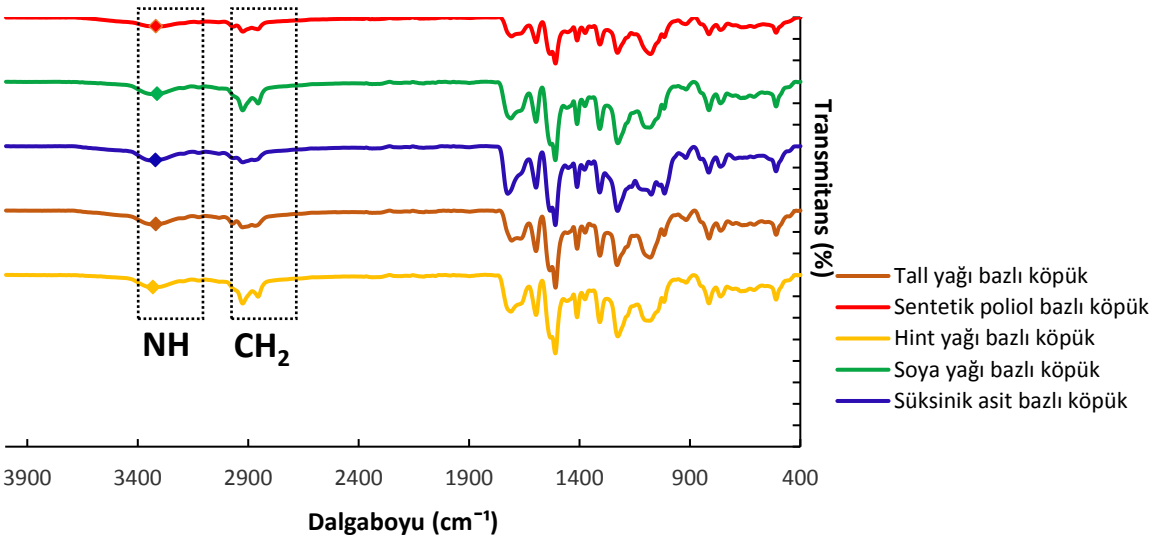
Özetlemek gerekirse, yapılan analizlerde sentetik prepolimer birinci adımda (305 °C) ağırlığının ortalama %40'ını kaybetmiştir. Biyopoliol bazlı prepolimerler ise ağırlıklarının büyük bölümünü beklenildiği üzere ikinci bozunma adımında kaybetmişlerdir. Literatür bulgularıyla uyumlu olarak, biyosüksinik asit bazlı prepolimer ve tall yağı bazlı prepolimerlerin, yaklaşık olarak 350 °C'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda termal dayanım gösterdiği tespit edilmiştir [24]. Nitekim tall yağı bazlı poliolün %25 oranında kullanıldığı üçüncü set analizlerinde dahi (Şekil 4.8C), prepolimerin termal bozunma eğrisi 416 °C de pik vermiştir (sentetik prepolimer için 305 °C).

4.2 BİYOPOLİOL BAZLI YARI-SERT POLİÜRETAN KÖPÜKLERİN YAPISAL, TERMAL, FİZİKSEL VE MEKANİK ANALİZ SONUÇLARI

Çalışmanın bu kısmında, aerosol dolum tesisinde üretilen yarı-sert OCF köpüklere ait yapısal, fiziksel ve mekanik analiz sonuçları verilmektedir. OCF köpükler, prepolimer sentezinde olduğu gibi köpüğü oluşturan bileşenlerdeki biyobazlı poliolün kademeli olarak düşürülen oranına bağlı olarak incelenmiştir.

4.2.1 Biyopoliol Bazlı Yarı-Sert Poliüretan Köpüklerin ATR-FT-IR Spektroskopisi

Biyopoliol bazlı yarı-sert köpüklerin kimyasal bağ yapılarının incelendiği FT-IR spektrumları Şekil 4.8'de verilmiştir. %25 oranında biyopoliol kullanılarak hazırlanan köpüklerin yapısal karakterlerini tayin edebilmek amacıyla yapılan FT-IR analizleri sonucunda, üretan oluşumuna işaret eden karakteristik piklerin 3320 cm^{-1}'de ortaya çıktığı gözlenmiştir.



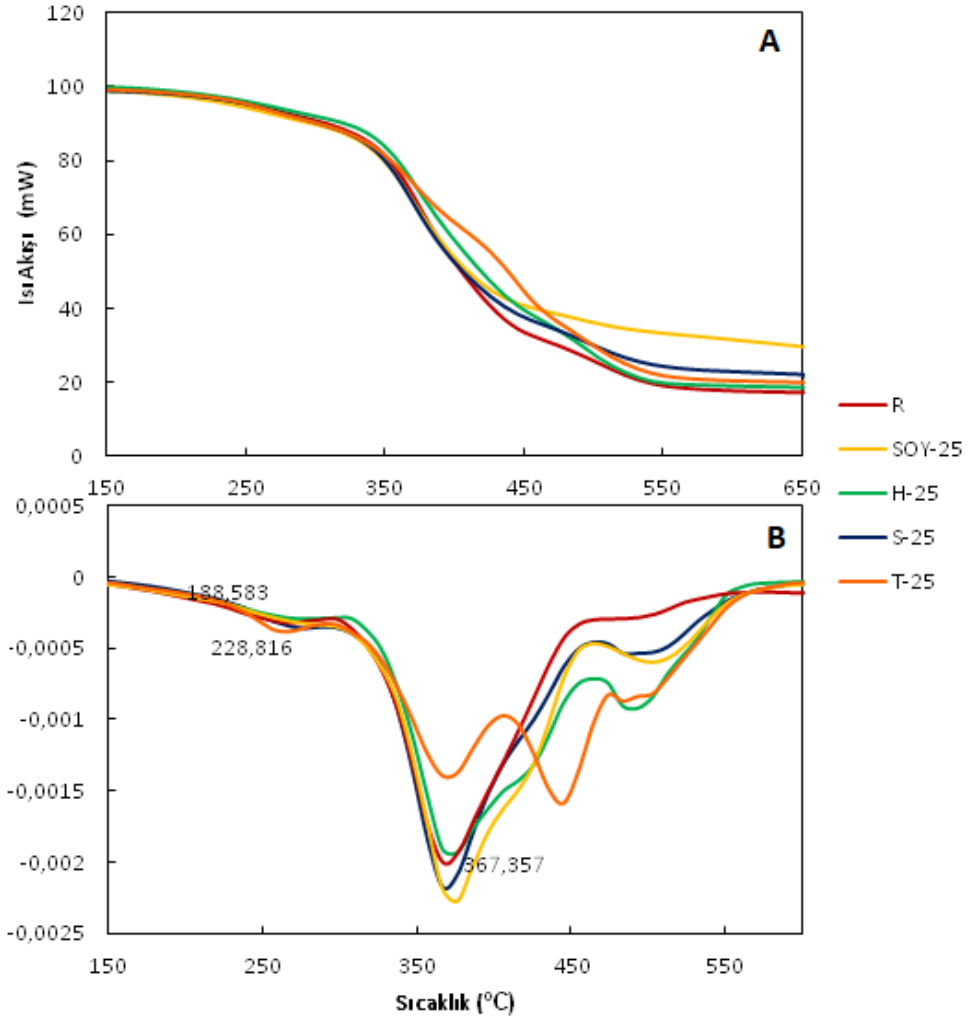
Şekil 4. 8 Hint yağı, soya yağı, tall yağı ve biyosüksinik asit bazlı poliollerin %25 oranda kullanıldığı poliüretan köpüklerin sentetik referans numunesi ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

Ayrıca Şekil 4.8'de, görüldüğü gibi köpük hazırlamak için kullanılan poliollere ait karakteristik OH pikleri gözlenmemiştir. Polimerik izosiyanatın Şekil 4.1-4.4'de gözlenen NCO fonksiyonlarına ait pikleri Şekil 4.8'de ortaya çıkmamıştır. Şekil 4.8'de NCO fonksiyonlarının görülmemesi, izosiyanat fazlasının tamamının nem ile

kondenzasyon reaksiyonuna girdiğini ve üretan bağlarına sahip köpük oluşumunun gerçekleştiğini göstermektedir.

4.2.2 Biyopoliol Bazlı Yarı-Sert Poliüretan Köpüklerin Termogravimetrik Analizeri

Biyopoliol çeşitliliğinin poliüretan köpük üzerinden termal stabiliteye etkisinin incelendiği TGA eğrileri Şekil 4.9(A)'da verilmektedir. TGA eğrilerinin birinci türevlerine ait veriler ise DTGA eğrileri olarak Şekil 4.9(B)'de gösterilmektedir. Biyopoliol oranı %25 olarak hazırlanan poliüretan köpükler, sadece sentetik poliol kullanılan bir referans numunesi ile kıyaslanmışlardır.

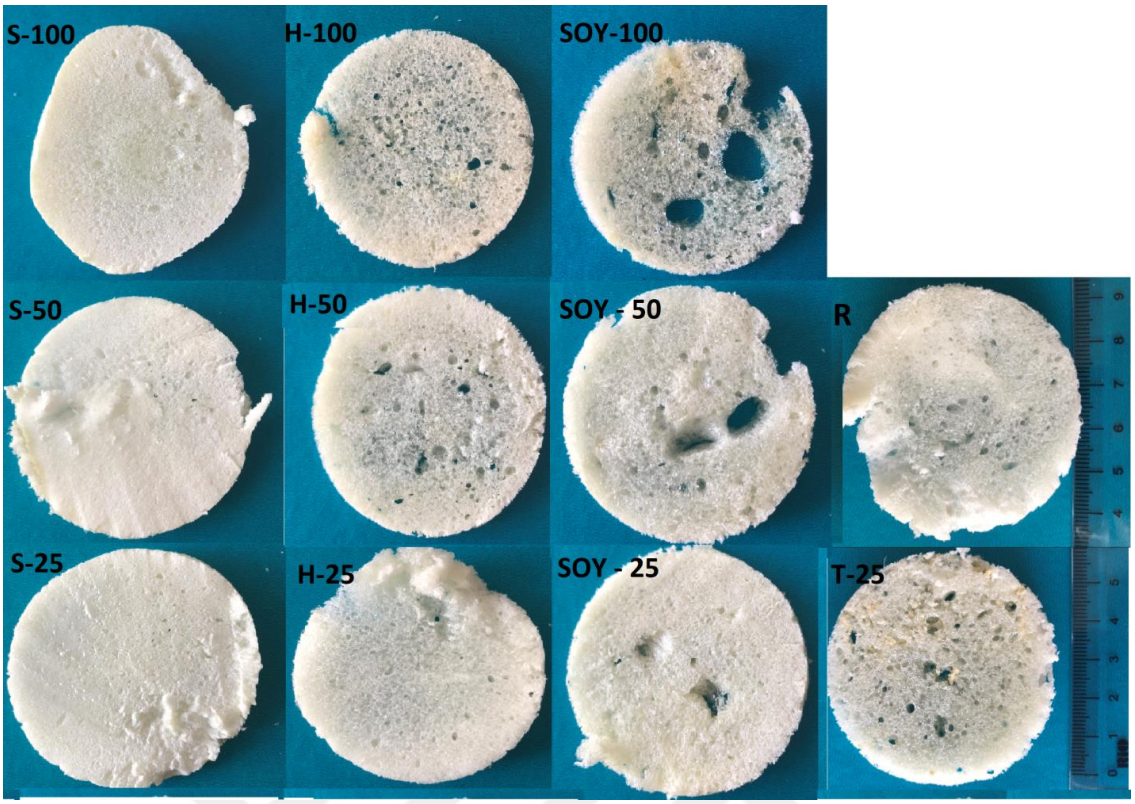


Şekil 4. 9 %25 oranında biyopoliol kullanılan poliüretan köpüklerin termogravimerik dekompozisyonlarını gösteren TGA eğrileri (A) ve birinci türevlerine ait DTGA eğrileri(B)

Şekil 4.9(B)'de görüldüğü üzere, tüm örneklerde üretan bağlarının dekompozisyonu 180 °C'den sonra başlamıştır. Tamamen sentetik poliol kullanılarak hazırlanan referans köpüğün tek adımda gerçekleşen dekompozisyonu için ulaşılan en yüksek sıcaklık değeri 367 °C'dir. Yukarıdaki bölümlerde de tartışıldığı gibi, biyopoliol kullanımının termal dayanıma pozitif etkileri, Şekil 4.9 (B)'deki DTGA termogramında biyobazlı köpüklerin ikinci dekompozisyon adımlarına ait eğrilerin bulunması ile kanıtlanmıştır. Tall yağı bazlı poliüretan köpük ise, 444 °C'ye kadar termal dayanımını sürdürerek çalışmamızda kullanılan biyopolioller arasında, termal dayanıma katkısı en yüksek olan malzeme olmuştur.

4.2.3 Biyopoliol Bazlı Yarı-Sert Poliüretan Köpüklerin Hücre Yapıları

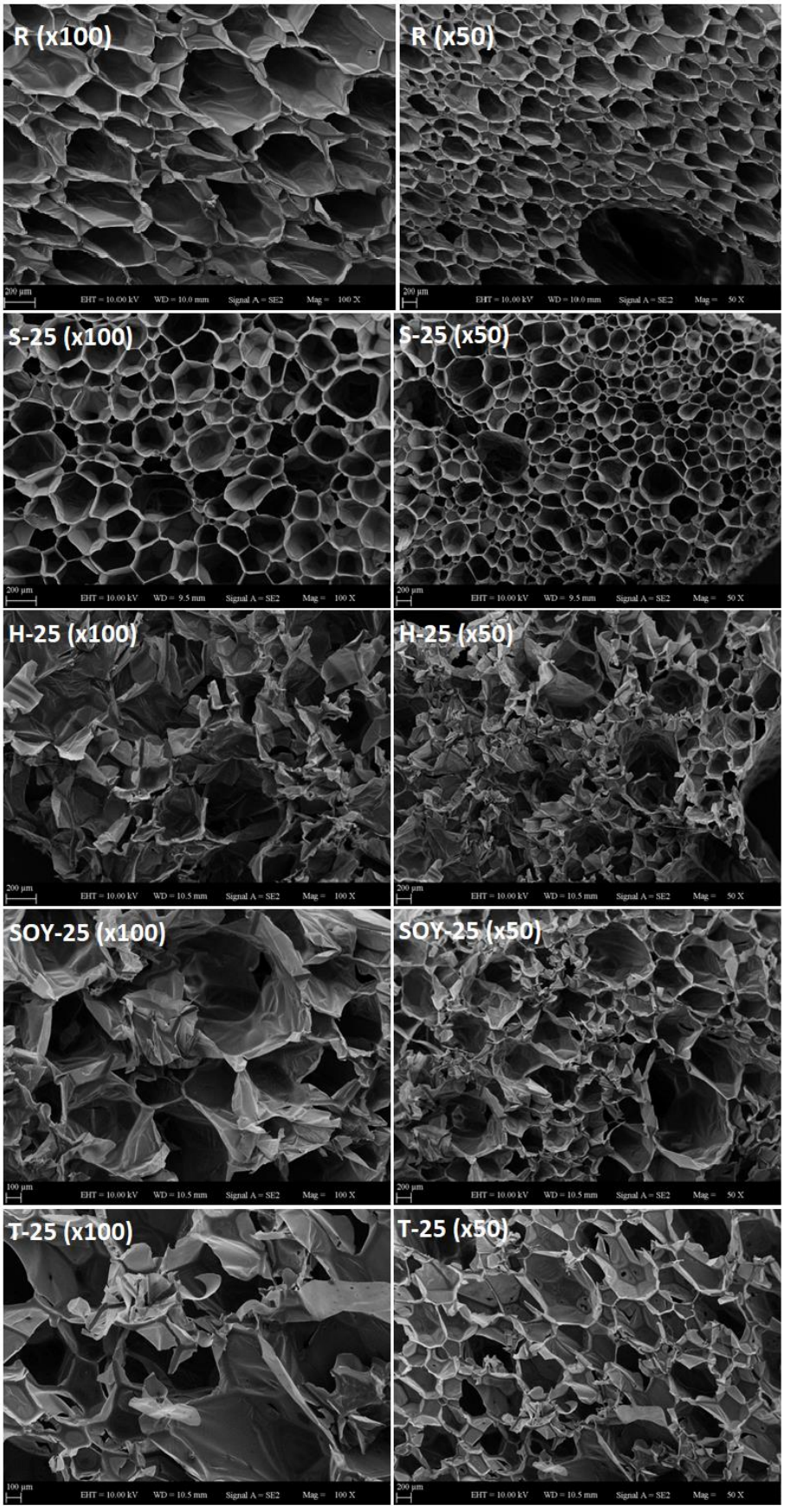
Bu bölümde sabit sıcaklık (25 °C) ve %50 bağıl neme sahip ortamda spreylenen köpüklerin, kürlenme reaksiyonu esnasında oluşturdukları hücre yapıları incelenmiştir. Poliüretan OCF köpüklerin hücre yapılarının, aerosol teneke içerisindeki gaz bileşenler ile prepolimerin uyumu, prepolimerin viskozitesi ve köpüğün tenekeden çıkış hızı gibi parametrelere bağlı olarak farklı şekillerde gelişebildiği bilinmektedir [10, 54]. Buna bağlı olarak biyobazlı yarı-sert köpüklerin hücre yapılarının kullanılan biyopoliol tipi ve oranı ile değişimi Şekil 4.10'da ara kesitleri fotoğraflanan OCF'ler üzerinden yorumlanmıştır. Tall yağı bazlı köpüklerden sadece %25 oranında kullanıldığı örnek (T-25) incelenebilmiştir.



Şekil 4. 10 %100, %50 ve %25 oranlarında biyosüksinikasit, hint yağı, soya yağı ve tall yağı kullanılarak üretilen poliüretan köpükler ve referans köpüğe ait hücre yapıları

Şekil 4.10'dan görüldüğü üzere, hint yağı ve soya yağı bazlı poliolün %25'ten yüksek oranlarda kullanımı hücre yapısını bozmaktadır. Özellikle soya yağı bazlı poliolün %100 oranda kullanıldığı örnekte (SOY-100), soya yağı bazlı poliolün hint yağına göre daha düşük olan fonksiyonalitesi sebebiyle yeterli çapraz bağ oluşturamadığı ve uygun hücre yapısının oluşumunda faydalı olamadığı görülmektedir. Soya yağı bazlı poliolün %50 ve %75 oranlarında sentetik poliollerle yer değiştirildiği örneklerde ise (SOY-50 ve SOY-25) hücre yapısının giderek iyileştiği gözlenmiştir. Soya yağı bazlı poliol kullanılan esnek köpük çalışmalarında, benzer şekilde biyopoliol yerine polieter poliollerin kullanımının, ortalama hücre boyutunu küçülttüğü ve hücre boyutu dağılımını daralttığı bilinmektedir [63]. Biyosüksinikasit bazlı poliester poliolün, farklı oranlarda kullanımı ise hücre yapısını, soya ve hint yağı bazlı poliollerden daha farklı şekilde etkilemiştir. Yapısındaki ester bağları, prepolimer viskozitesinin artmasına sebep olmuş ve teneke içerisinden çıkışını zorlaştırmıştır. Buna rağmen biyosüksinik asit bazlı poliol kullanımı, literatürde incelenen diğer köpük çalışmalarında olduğu gibi yarı-sert köpük hücrelerinin daha küçük ve düzenli şekilde gelişmesini sağlamıştır [132].

Şekil 4.11’de %25 oranında biyopoliol kullanılan köpüklere ait SEM görüntüleri verilmektedir. Elde edilen SEM görüntüleri hazırlanan poliüretan köpüklerin açık ve kapalı hücrelerden oluştuğunu göstermektedir.

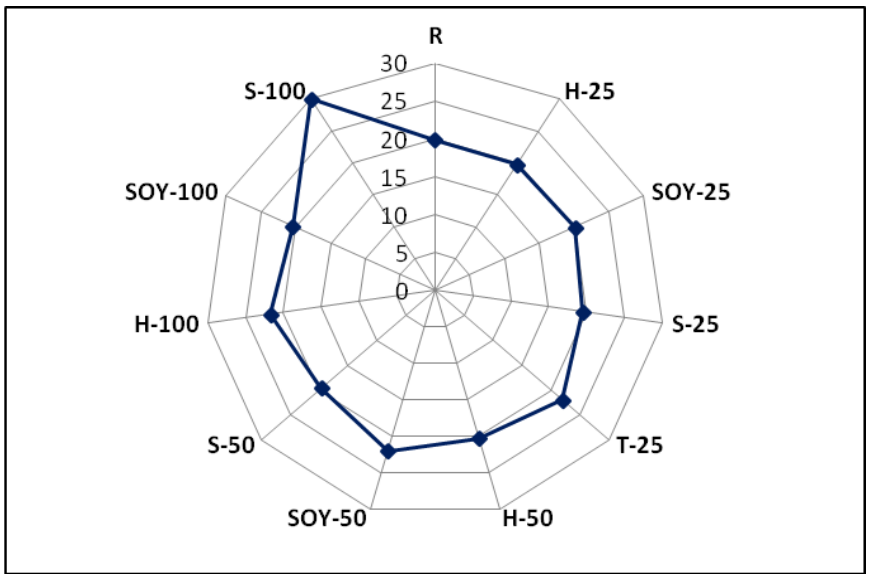


Şekil 4. 11 Referans köpük ve biyopoliollerin %25 oranda kullanıldığı biyobazli köpüklerin x 50 ve x 100 büyütmelerdeki SEM görüntüleri

Biyopoliol içermeyen sentetik referans köpük genelde düzenli bir hücre şekline ve birbirine benzer hücre boyutuna sahip olmasının yanında, daha büyük ve seyrek gaz gözeneklerine sahiptir (Şekil 4.11, R-25 (x50)). Benzer şekilde, hint yağı ve soya yağı bazlı poliol kullanılan köpüklerin de gaz gözeneklerine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.11, H-25 (x50), SOY-25 (x50)). Yağ asidi içeren kaynakların, polimer yapısını değiştirerek, hücre duvarlarının yapısını farklı yönde etkilediği ve sentetik köpükteki düzenli hücre şeklini bozduğu Şekil 4.11'deki H-25, SOY-25 ve T-25 örneklerinin 100 kat ve 50 kat büyütülmüş görüntülerinden anlaşılmaktadır. Bunun yanında Şekil 4.11 (S-25 (x100), S-25 (x50))'de verilen SEM görüntülerinden de biyosüksinik asit bazlı poliester poliolün hücre boyutunu küçülterek, dağılımını düzenlediği ve polimer yapısını destekleyerek hücre şekillerini düzenli hale getirdiği anlaşılmaktadır.

4.2.4 Biyopoliol Bazlı Yarı-Sert Poliüretan Köpüklerin Yoğunluk Değerleri

Poliüretan köpüklerin yoğunluk değerleri, sertlik sınıflandırılmasında dikkate alınan parametrelerden biridir [130]. Bu amaçla ölçülen yoğunluk değerleri, sentetik referans köpüğün yoğunluk değeri ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.12'de verilen yoğunluk değerleri incelendiğinde çalışmada üretilen tüm köpüklerin literatürdeki diğer yarı-sert poliüretan köpükler gibi yoğunluklarının 50 kg/m^{3}'den daha küçük ve 15-25 kg/m^{3} değerleri arasında olduğu görülmektedir [8, 115].

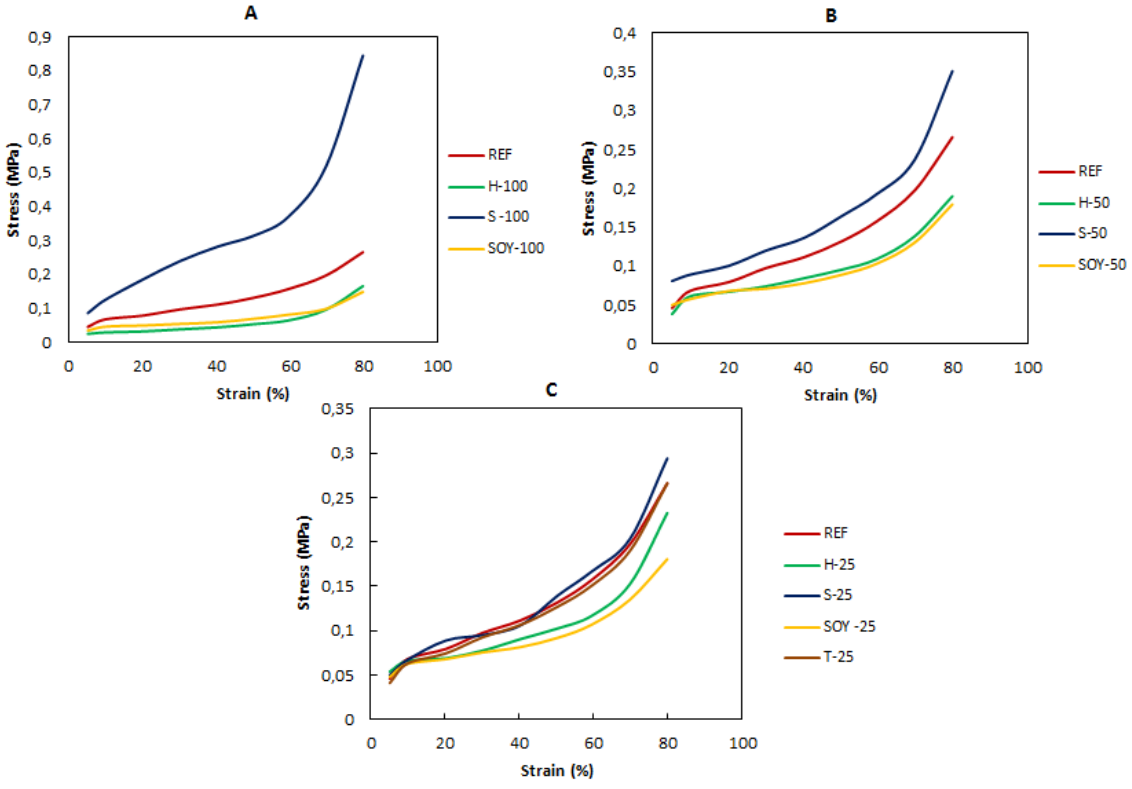


Şekil 4. 12 Hint yağı bazlı, Soya yağı bazlı, biyosüksinik asit bazlı ve Tall yağı bazlı biyopolioller ve bu poliollerin farklı oranları (%100,%50 ve %25) kullanılarak üretilen köpüklerin referans köpük ile birlikte verilen kg/m^{3} cinsinden yoğunluk değerleri.

Çalışma kapsamında yoğunluk değerini etkileyen gaz oranı ve izosiyanat indeksi, stabilizatör cinsi ve oranı gibi parametreler sabit tutularak, biyopoliollerin kimyasal yapılarının, köpüklerin hücre yapıları ve dolayısıyla yoğunluk değerleri üzerine etkileri incelenmiştir. Hücre gelişimini etkileyen sıcaklık ve nem gibi değerler 25 °C ve %50 bağıl nemde sabit tutulmuştur. Bunun sonucu olarak Şekil 4.12, biyopoliol bazlı yarı-sert poliüretan köpüklerin yoğunluk değerlerinin beklenildiği gibi referans köpüğe ve birbirlerine yakın olduğunu göstermektedir.

4.2.5 Biyopoliol Bazlı Yarı-Sert Poliüretan Köpüklerin Mekanik Özellikleri

Poliüretan köpük üretiminde biyopoliol kullanımının yarı-sert köpüklerin mekanik özelliklerine etkisini görmek için tek eksenli basma deneyleri yapılmıştır. %100, %50 ve %25 oranda biyopoliol kullanılarak üretilen köpüklerin, uygulanan kuvvetle birlikte hacimlerinin %80'i sıkıştırıldığında yapılarında oluşan değişimler, Şekil 4.13(A), Şekil 4.13(B) ve Şekil 4.13(C) 'de verilen baskı-gerinim grafiklerinde görülmektedir.



Şekil 4. 13 (A) %100 oranında biyopoliol kullanılan (B) %50 oranında biyopoliol kullanılan ve (C) %25 oranında biyopoliol kullanılan poliüretan köpüklere uygulanan mekanik testlerin baskı-gerinim eğrileri

Literatür bulguları ile uyumlu olarak poliüretan köpükleri sıkıştırma amacıyla uygulanan baskı kuvveti büyüdükçe, hücre duvarlarının büküldüğü, baskı-gerinim grafiklerindeki gerinim mesafesinin artışıyla takip edilmiştir [131, 132].

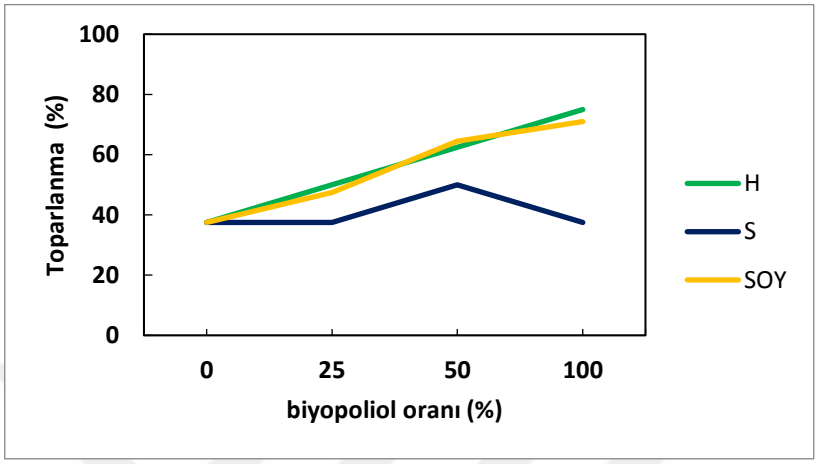
Biyopoliollerin %100 oranda kullanımların incelendiği Şekil 4.13 A'da, köpük hücrelerinin baskı karşısında esnemesine karşılık gelen elastik modül değerleri referans kabul edilen sentetik köpük için 1,04 MPa değerini vermiştir. Biyosüksinik asit bazlı köpük için bu değer 1,75 MPa olarak ölçülmüştür ve biyosüksinikasit bazlı poliolün, yapısındaki ester bağları sayesinde, daha sert köpükler üretilmesini sağladığını göstermiştir. Hint yağı ve soya yağı bazlı polioller kullanıldığında ise elastik modül değerleri 0,49 MPa ve 0,69 MPa'dır. Çizelge 4.2'de, biyopoliollerin %100 %50 ve %25 oranlarda kullanımlarının köpüklerin mekanik performansına etkileri, baskı dayanımı testlerine ait baskı/gerinim grafikleri üzerinden ölçülen maksimum baskı kuvvetleri ve elastik modül değerleri MPa cinsinden verilmiştir.

Çizelge 4. 2 Biyopoliol bazlı poliüretan köpüklerin hacimlerinin %80'ini sıkıştırmak için gereken baskı kuvveti ve köpüklerin elastik modül (MPa) değerleri

	Baskı kuvveti (MPa)				
	R	**SOY**	**S**	**H**	**T**
100%	0,26 ± 0,02	0,09 ± 0,03	0,84 ± 0,01	0,16 ± 0,02	-
50%	0,26 ± 0,02	0,17 ± 0,03	0,35 ± 0,03	0,18 ± 0,02	-
25%	0,26 ± 0,02	0,13 ± 0,02	0,29 ± 0,02	0,23 ± 0,02	0,27 ± 0,05
	Elastik Modül (MPa)				
100%	1,04 ± 0,16	0,66 ± 0,08	1,75 ± 0,19	0,49 ± 0,07	-
50%	1,04 ± 0,16	0,69 ± 0,16	1,60 ± 0,27	0,59 ± 0,13	-
25%	1,04 ± 0,16	0,72 ± 0,11	1,22 ± 0,27	1,01 ± 0,13	0,61 ± 0,13

Çizelge 4.2'de verilen değerler, hint yağı ve soya yağı bazlı poliollerin kullanımının, polimer yapısını esnettiği ve bu sayede daha az kuvvet uygulayarak daha fazla sıkıştırma yapılabildiğini ortaya koymuştur. Sentetik köpüklerin bu anlamda baskı dayanımları daha yüksektir. Formülasyonda artırılan biyosüksinikasit bazlı poliester poliol ve tall yağı bazlı poliol oranı ise yapıyı sertleştirerek yoğunluğu artırmakta ve literatürde çalışılan diğer poliüretan köpüklerde olduğu gibi uygulanan baskı kuvvetini absorbe etmektedir [133]. Literatürde buna benzer olarak kolza tohumu ve çam özlü polyollerin de mekanik performansı artırdığına yönelik çalışmalar bulunmaktadır [134, 135].

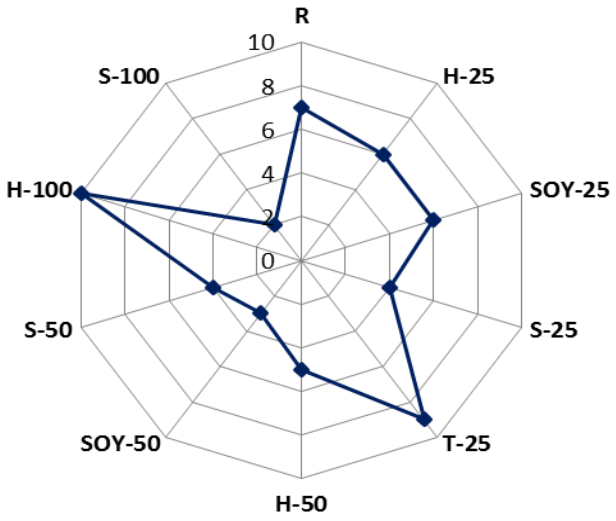
Şekil 4.14'de hacimlerinin %80'i sıkıştırılan köpüklerin, baskı sonrası toparlanmalarına ilişkin değerler verilmektedir. Şekil 4.14'te görüldüğü üzere, yapısında biyopoliol bulunan köpüklerin 24 saat sonraki % toparlanma değerleri referans köpüklerden en az %20 daha yüksektir.



Şekil 4. 14 Çalışmada üretilen referans köpük ile, %25, %50 ve %100 oranda hint yağı, soya yağı ve biyosüksinik asit bazlı poliol içeren köpüklerin baskı ile sıkıştırıldıktan 24 saat sonra toparlanma oranları

4.2.6 Biyopoliol Bazlı Yarı-sert Poliüretan Köpüklerin Yüzey Kuruma Süreleri

Çalışma kapsamında üretilen OCF'ler spreylendikten sonra yüzey kuruma süreleri %50 bağıl neme sahip ortamda, oda sıcaklığında incelendiğinde elde edilen sonuçlar Şekil 4.15'de verilmektedir.

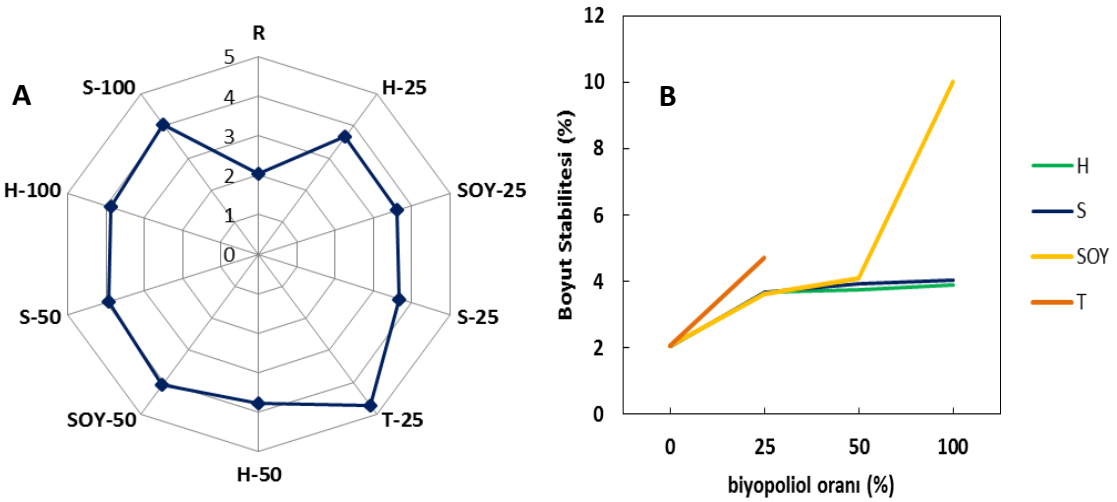


Şekil 4. 15 Hint yağı bazlı, soya yağı bazlı, biyosüksinik asit bazlı ve tall yağı bazlı biyopolioller ve bu poliollerin farklı oranları (%100,%50 ve %25) kullanılarak üretilen köpüklerin referans köpük ile birlikte verilen yüzey kuruma süreleri (dk).

Şekil 4.15'de verilen grafiğe göre biyopoliollerin fonksiyonaliteleri ve reaktivitelerine bağlı olarak yüzey kuruma süreleri değişkenlik göstermektedir. Biyosüksinik asit ve tall yağı bazlı poliollerin reaktivitelerinin sentetik poliollere kıyasla daha yüksek olduğu, çalışmanın önceki bölümlerinde de aktarılmıştır. Buna bağlı olarak bahsi geçen poliollerin oranlarının artırılması, yüzey kuruma sürelerini kısaltmaktadır. Soya yağı bazlı poliolün köpük üretiminde tek başına kullanılması ise çalışmada üretilen diğer köpüklere kıyasla yüzey kurumasının yaklaşık 5 kat daha uzun olmasına sebep olmaktadır.

4.2.7 Biyopoliol Bazlı Yarı-sert Poliüretan Köpüklerin Boyut Stabiliteleri

Çalışmada üretilen biyopoliol bazlı OCF'lerin, 14. gün sonunda boyutlarında gerçekleşen değişimler % cinsinden tayin edilmiştir. Şekil 4.16 (A) ve Şekil 4.16 (B) ile verilen grafiklerden görülebileceği üzere, biyobazlı poliol kullanımı sentetik köpüklerde %2 oranında görülen boyut değişimini %4'e kadar çıkararak boyut stabilitesini olumsuz etkilemektedir. SOY-100 koduyla üretilen deney numuneleri, uygun hücre yapısını sağlayamadığı için, boyut değişimi %10'dan yüksek ölçülerek yeterli stabiliteyi sağlayamamıştır. T-100 ve T-50 kodlu numunelerin analizleri prepolimerlerin teneke içerisinde jelleşmesi ve köpüğün dışarı çıkamaması sebebiyle yapılamamıştır. Tall yağı bazlı poliol miktarının %25'e kadar düşürüldüğü numunenin boyut stabilitesi ise yaklaşık %5'e kadar sapma göstermektedir.



Şekil 4. 16 Çalışmada üretilen köpüklerin boyut stabilitelerindeki sapma değerleri (%) (A) ve biyopoliol oranına bağlı değişimleri (B)

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezde, biyopoliollerin kullanım alanının genişletilmesine yönelik, yarı-sert poliüretan köpük uygulamaları için, petrol bazlı referans köpük ile eşdeğer performans sağlayabilen biyopoliol bazlı köpüklerin üretilmesi amaçlanmıştır.

Bu amaç için, soya yağı, hint yağı, tall yağı ve biyosüksinik asit bazlı biyopolioller ile ayrı ayrı deney setleri hazırlanmıştır. Bu deney setlerinde biyopoliollerin tam ve kademeli olarak azalan farklı yüzdeleri kullanılarak poliüretan prepolimerler ve köpükler üretilmiştir.

Çalışmamızdan çıkarılabilecek genel sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanmıştır:

i) Yapısal tayin analizleri sonucunda görüldüğü üzere kullanılan biyopoliollerin her biri ile poliüretan prepolimer oluşumu başarı ile gerçekleşmiştir. Tall yağı bazlı poliolün OH değerinin ortalamadan yüksek olması ve kimyasal yapısındaki tersiyer aminlerin katalitik etkisi reaksiyon sıcaklığının çok yükselmesine ve prepolimerlerin jelleşmesine sebep olmuştur. Bu durumdan ötürü, kullanım oranının %25'ten yukarı olduğu deney setleri (T-50 ve T-100) incelemeye uygun formda değildir. Tall yağı bazlı poliolün %100 oranda kullanımının, yüksek reaktivite ve OH değeri gerektiren poliüretan kaplama, elastomer veya rijit köpük üretimi gibi alanlarda değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

ii) Prepolimerler ve köpükler termogravimetrik yöntemlerle analiz edildiğinde, termal bozunma davranışı, biyopoliol kullanımına bağlı olarak daha yüksek sıcaklıklarda

izlenmiştir. Bu da biyopoliollerin, yangına dayanım performansı sunan B1 veya B2 normundaki köpük üretimlerinde fayda sağlayabileceğini göstermektedir.

iii) Poliollerin kimyasal yapısına ve çapraz bağlanma oranına bağlı olarak poliüretan köpük yapısının esnekleştiği veya sertleştiği görülmüştür. Bu durum biyopoliollerin camsı geçiş sıcaklıklarına etkisi üzerinden incelendiğinde, soya ve hint yağında olduğu gibi yapıda uzayan parafinik zincirlerin artması durumunda T_g'lerin -50 °C'ye kadar düştüğü görülmüştür. Yapıda ester bağlarının bulunması ise biyosüksinik asit bazlı biyopoliolün etkisinde görüldüğü gibi, T_g'nin -33,4 °C den -16 °C'ye kadar yükselmesine sebep olmaktadır.

iv) Referans köpük performansına en yakın mekanik test değerleri %25 oranda biyopoliol içeren köpüklerden alınmıştır. Biyosüksinikasit bazlı poliester biyopoliol kullanılan köpüğün (S-100), uygulanan baskıya karşı yaklaşık 3 kat daha yüksek kuvvetle direnç gösterdiği görülmüştür. Diğer biyopoliollerin baskı dayanım performansı da OCF köpük uygulamaları için uygun değerlerdedir.

v) Köpüklerin yoğunluk değerleri %25'lik üçüncü sette referans köpüğe en yakın değerlerde iken biyopoliol oranı arttıkça yoğunluk değerleri de artmaktadır. Ölçülen en yüksek yoğunluk değeri biyosüksinik asit bazlı poliester poliol kullanımı ile elde edilmiştir. Bu durum, teneke içerisindeki toplam viskozitenin yüksek olması, dolayısıyla tenekeden çıkışın daha yavaş gerçekleşmesi ve gözenek boyutunun küçülmesiyle ilişkilendirilmiştir.

vi) Boyut stabilitesi, 'SOY-100' ve 'T-25' dışında tüm örnekler için maksimum %5 sapma ile ideal aralık içerisinde ölçülmüştür.

vii) Tüm termal ve mekanik özellikler dışında, düzenli hücre yapısı, rahat köpük çıkışı ve yüzey kuruma süresi gibi en temel köpük özellikleri, %25 oranda biyopoliol kullanımı ile tam olarak sağlanmıştır. SEM görüntüleri, %25 oranda biyosüksinik asit bazlı biyopoliol kullanımının hücre yapısını iyileştirdiğini göstermektedir.

Sentetik poliol kullanımının azaltılması amacına yönelik olarak, biyopoliol bazlı yarı-sert poliüretan köpükler başarıyla üretilmişlerdir. Böylece, doğada hızla tükenen, dolayısıyla yüksek maliyetli petrokimyasal ürünlerden elde edilen poliollerin tüketilmesine hem düşük maliyetli hem de çevreye uyumlu alternatifler oluşturulmuştur.

Bundan sonraki çalışmalarda; bu çalışmada elde ettiğimiz performans değerlerini daha yüksek oranda biyopoliol kullanarak elde etmektir. Bu amaca ulaşmak için daha önce çalışılmamış kaynaklarla biyopoliollerin sentezlenmesi ve farklı kimyasal yapılardaki biyopoliollerin bir arada kullanıldığı kokteyl biyopoliollerle köpüklerin hazırlanması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

[1] Petrovic, Z., (2008). "Polyurethanes from Vegetable Oils", Polymer Reviews, 48:109-155.

[2] Ashida, K., (2006). Polyurethane and related foams: chemistry and technology, First Edition, CRC press, Florida.

[3] Zhang, L. (2008). Structure-Property Relationship of polyurethane flexible foam made from natural oil polyols, Ph.D. dissertation, University of Minnesota Chemical Engineering & Material Science, Minnesota.

[4] Hawkins, M. C., vd. (2016). "Cell Morphology and Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foam", Journal of Cellular Plastics, 41(2):267-285.

[5] CRAIN, S., vd. (2015). "Polyurethane Semi-Flexible Foam Sealant for Building Fenestration", Polyurethanes 2015, October 2015, Orlando.

[6] Lee, S.-T., vd. (2006). Polymeric foams: science and technology, First Edition, CRC press, Florida.

[7] De Schrijver,A., vd. (2012). "Novel One Component Polyurethane Greenfoams Packed in Aerosol Cans or Pressure Vessels for DIY and Craftsmen", Greenseal Research Ltd, Portugal,.

[8] Zhou, X., vd. (2016). "Semi-rigid biopolyurethane foams based on palm-oil polyol and reinforced with cellulose nanocrystals", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 83:56-62.

[9] Ciriminna, R., vd. (2015). "Sol-Gel Microspheres Doped with Glycerol: A Structural Insight in Light of Forthcoming Applications in the Polyurethane Foam Industry", ChemistryOpen, 4:120-126.

[10] Galhano dos Santos, R., vd. (2017). "One-Component Spray Polyurethane Foam from Liquefied Pinewood Polyols: Pursuing Eco-Friendly Materials", Journal of Polymers and the Environment, 26(1):91-100.

[11] IEA Bioenergy, (2012). "Bio-based chemicals value added products from biorefineries", Task42 Biorefinery, Wageningen.

[12] Ekkaphan, P., vd. (2016). "Bio-based polyols from seed oils for water-blown rigid polyurethane foam preparation", International Journal of Polymer Science, 2016:1-11.

[13] Marcovich, N., vd. (2017). "Open cell semi-rigid polyurethane foams synthesized using palm oil-based bio-polyol", Industrial crops and products, 102:88-96.

[14] Ryszkowska, J., vd. (2018). "Semi-rigid polyurethane foams with rapeseed polyol of different viscosity", Polimery, 63(1):10-17.

[15] Furtwengler, P., vd. (2018). "Novel rigid polyisocyanurate foams from synthesized biobased polyester polyol with enhanced properties", ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 6(5):6577-6589.

[16] Guo, A., vd. (2000). "Rigid polyurethane foams based on soybean oil", Journal of Applied Polymer Science, 77:467-473.

[17] Petrović, Z. S., vd. (2000). "Structure and properties of polyurethanes based on halogenated and nonhalogenated soy–polyols", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 38:4062-4069.

[18] Ogunniyi, D. S., vd. (2006). "Castor oil: a vital industrial raw material", Bioresour Technol, 97:086-91.

[19] Karve, M., vd. (2016). "A novel one shot synthesis and characterization for castor oil based polyurethane foam", International Research Journal of Engineering and Technology, 3(11)56-72.

[20] Li, Q. F., vd. (2016). "Preparation and properties of rigid polyurethane foam based on modified castor oil", Plastics, Rubber and Composites, 45:16-21.

[21] Fan, H., vd. (2013). "Rigid polyurethane foams made from high viscosity soy-polyols", Journal of Applied Polymer Science, 127:1623-1629.

[22] Tu, Y. C., vd. (2008). "Water-blown rigid and flexible polyurethane foams containing epoxidized soybean oil triglycerides", Journal of Applied Polymer Science, 109:537-544.

[23] Yakushin, V., vd. (2013). "Synthesis and characterization of novel polyurethanes based on tall oil", Materials Science, 19:390-396.

[24] Pietrzak, K., vd. (2014). "Effect of the addition of tall oil-based polyols on the thermal and mechanical properties of ureaurethane elastomers", Polymer Degradation and Stability, 108:201-211.

[25] Sonnenschein, M. F., vd. (2010). "Comparison of adipate and succinate polyesters in thermoplastic polyurethanes", Polymer, 51:3685-3692.

[26] Marcovich, N. E., vd. (2017). "The effect of different palm oil based bio-polyols on foaming process and selected properties of porous polyurethanes", Polymer International, 66(11):1522-1529.

[27] Guo, A., vd. (2006). "Structure–property relationships in polyurethanes derived from soybean oil", Journal of Materials Science, 41:4914-4920.

[28] Desroches, M., vd. (2012). "From vegetable oils to polyurethanes: synthetic routes to polyols and main industrial products", Polymer Reviews, 52:38-79.

[29] Manrique-Juárez, M. D., (2013). "Polyurethane-keratin membranes: structural changes by isocyanate and pH, and the repercussion on Cr (VI) removal", International Journal of Polymer Science, 2013:1-12.

[30] Howard, G. T., (2002). "Biodegradation of polyurethane: a review", International Biodeterioration & Biodegradation, 49:245-252.

[31] Szycher, M., (2012). Szycher's handbook of polyurethanes, Second Edition, CRC press, Florida.

[32] Mosiewicki, M., (2009). "Polyurethane foams obtained from castor oil-based polyol and filled with wood flour", Journal of composite materials, 43:3057-3072.

[33] Szycher, M., (1999). Szycher's handbook of polyurethanes, First Edition, CRC press, Florida.

[34] Brilhantea, M., (2008). Re-Formulation and Cost Optimisation of One Component PU Foams, Master's Thesis, Lecnico Lisboa, Lisboa.

[35] Chuaponpat, N. ve Areerat, S., (2017). "The effects of foaming conditions on plasticized polyvinyl chloride foam morphology by using liquid carbon dioxide", in IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017 Melbourne.

[36] Molero, C., vd. (2008). "Influence of the use of recycled polyols obtained by glycolysis on the preparation and physical properties of flexible polyurethane", Journal of applied polymer science, 109:617-626.

[37] Mutlu H. ve Meier, M. A.. (2010). "Castor oil as a renewable resource for the chemical industry", European Journal of Lipid Science and Technology,112:10-30.

[38] Sant'Anna, S. S., vd. (2008). "Morphological and thermal analyses of flexible polyurethane foams containing commercial calcium carbonate", Eclética Química, 33:55-60.

[39] White, S. W., vd. (2000). "Experimental techniques and identification of nonlinear and viscoelastic properties of flexible polyurethane foam", Nonlinear Dynamics, 22:281-313.

[40] Yasunaga, K., vd. (1996). "Study of cell opening in flexible polyurethane foam", Journal of cellular plastics, 32:427-448.

[41] Esteves, B., vd. (2017). "Cork liquefaction for polyurethane foam production", BioResources, 12:2339-2353.

[42] Verdejo, R., vd. (2009). "Enhanced acoustic damping in flexible polyurethane foams filled with carbon nanotubes", Composites Science and Technology, 69:1564-1569.

[43] Widya, T. ve Macosko, C. W., (2005). "Nanoclay-modified rigid polyurethane foam", Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 44:897-908,.

[44] Ugarte, L., (2014). "Flexible polyurethane foams based on 100% renewably sourced polyols", Industrial Crops and Products, 62:545-551.

[45] Demharter, A., (1998). "Polyurethane rigid foam, a proven thermal insulating material for applications between+ 130 C and− 196 C", Cryogenics, 38:113-117.

[46] Menges, G. ve Knipschild, F., (1975). "Estimation of mechanical properties for rigid polyurethane foams", Polymer Engineering & Science, 15:23-627.

[47] Chuayjuljit, S., (2017). "Processing and properties of palm oil-based rigid polyurethane foam", Journal of Metals, Materials and Minerals,17:17-23.

[48] Landrock, A. H., (1995). Handbook of plastic foams: types, properties, manufacture and applications, First Edition, Elsevier, New Jersey.

[49] Li, Y., vd. (2014). "Effect of expandable graphite particle size on the flame retardant, mechanical, and thermal properties of water-blown semi-rigid polyurethane foam", Journal of applied polymer science, 131(3):3985.

[50] Sakai, M., vd. (2001). "Semi-rigid polyurethane foam", ed: Google Patents,.

[51] Monteiro, G. E. B., vd. (2014). Development of polyurethane prepolymers for OCF, Universidade de Lisboa, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

[52] Vale,M. F. L. d., (2015). Lignopolyol based one-component polyurethane foams, Master's Thesis, Lecnico Lisboa, Lisboa.

[53] Ciriminna, R., (2013). "Enhanced One-Component Spray Polyurethane Foams via Sol–Gel Microspheres Doped with Aqueous Glycerol", ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2:506-511.

[54] Ciriminna, R., (2015). "Solid Curing Agents for Polyurethane Foams: Proof of Concept of the Release Mechanism", Macromolecular Materials and Engineering, 300:674-678.

[55] Saunders, J. ve Slocombe, R., (1948). "The chemistry of the organic isocyanates", Chemical reviews,43:203-218.

[56] Petrie, E. M., (2000). Handbook of adhesives and sealants, First edition, McGraw-Hill, New York.

[57] Bernardini, J., vd. (2017). "Exploitation of Arundo Donax L. hydrolysis residue for the green synthesis of flexible polyurethane foams", BioResources, 12:3630-3655.

[58] Thompson, M., vd. (2008). "Synthesis and applications of heterobifunctional poly (ethylene oxide) oligomers", Polymer, 49:345-373.

[59] Tan, S., (2010). Polyurethane rigid foam from soybean oil-based polyol, M.S. thesis, University of Minnesota, Minnesota.

[60] Ionescu, M., (2005). Chemistry and technology of polyols for polyurethanes, First Edition, iSmithers Rapra Publishing, Akron.

[61] Garrison, T. ve Kessler, M., (2008). "Plant oil-based polyurethanes", Bio-based Plant Oil Polymers and Composites, 48:37-54.

[62] Llevot, A. ve Meier, M. A., (2016). "Renewability–a principle of utmost importance!", Green Chemistry, 18:4800-4803.

[63] Zhang, L., vd. (2007). "Substituting soybean oil-based polyol into polyurethane flexible foams", Polymer, 48:6656-6667.

[64] Biermann, U., vd. (2011). "Oils and fats as renewable raw materials in chemistry", Angewandte Chemie International Edition, 50:854-3871.

[65] Sonjui, T. ve Jiratumnukul, N., (2015). "Physical Properties of Bio-Based Polyurethane Foams From Bio-Based Succinate Polyols", Cellular Polymers, 34:353.

[66] Hu, Y. H., vd. (2002). "Rigid polyurethane foam prepared from a rape seed oil based polyol", Journal of Applied Polymer Science, 84:591-597.

[67] Zieleniewska, M., vd. (2015). "Preparation and characterisation of rigid polyurethane foams using a rapeseed oil-based polyol", Industrial Crops and Products, 74:887-897.

[68] Khoe, T., vd. (1972). "Rigid urethane foams from hydroxymethylated linseed oil and polyol esters", Journal of the American Oil Chemists Society, 49:615-618.

[69] Ibrahim, S., vd. (2015). "Characterization of Novel Castor Oil-Based Polyurethane Polymer Electrolyte", Polymers, 7:747-759.

[70] Niyogi, D., vd. (1999). "Water blown free rise polyurethane foams", Polymer Engineering & Science, 39:199-209.

[71] Choe, K. H., vd. (2004). "Properties of rigid polyurethane foams with blowing agents and catalysts", Polymer journal, 36:368.

[72] Da Silva Dionisio, A. F. F., (2009). AltaFoam Monitor Optimization, M.S. thesis, Lecnico Lisboa, Lisboa.

[73] Segura, D., vd. (2005). "Chemistry of polyurethane adhesives and sealants", Handbook of adhesives and sealants. , ed: Elsevier, 1:101-162.

[74] Špírková M., ve Dušek, K., (1989). "Extent of side reactions and gelation of polyether polyurethanes", Polymer Bulletin, 22:191-198.

[75] Dearlove, T. J., vd. (1976). "Preparation of isocyanate terminated prepolymer", ed: Google Patents,.

[76] K. Efstathiou, (2016). "Synthesis and characterization of a Polyurethane Prepolymer for the development of a novel Acrylate-based polymer foam", Budapest University of Technology and Economics (BME), 1-57.

[77] Bocqué, M., vd. (2016). "Petro-based and bio-based plasticizers: Chemical structures to plasticizing properties", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 54:11-33.

[78] Xu, D., vd. (2017). "Effect of tris (1-chloro-2-propyl) phosphate and modified aramid fiber on cellular structure, thermal stability and flammability of rigid polyurethane foams", Polymer Degradation and Stability, 144:207-220.

[79] Rossmy, G., vd. (1977). "Cell-opening in one-shot flexible polyether based polyurethane foams. The role of silicone surfactant and its foundation in the chemistry of foam formation", Journal of Cellular Plastics,13:26-35.

[80] Hill, R. M.. (2002). "Silicone surfactants—new developments", Current Opinion in Colloid & Interface Science, 7:255-261.

[81] Stanzione, M., vd. (2018). "Synthesis and characterization of sustainable polyurethane foams based on polyhydroxyls with different terminal groups", Polymer, 149:134-145.

[82] Tan, J. P., vd. (2017). "Overview of the Potential of Bio-Succinic Acid Production from Oil Palm Fronds", Journal of Physical Science, 28:53.

[83] Cimini, D., vd. (2016). "Production of succinic acid from Basfia succiniciproducens up to the pilot scale from Arundo donax hydrolysate", Bioresource technology, 222:355-360.

[84] Shirke, A., vd. (2015). "Novel applications of castor oil based polyurethanes: a short review", Polymer Science Series B, 57:292-297.

[85] Lyon, C. ve Garrett, V., (1973). "New castor oil-based urethane elastomers", Journal of the American Oil Chemists Society, 50:112-114.

[86] Petrović, Z. S. ve Fajnik, D., (1984). "Preparation and properties of castor oil-based polyurethanes", Journal of applied polymer science, 29:1031-1040.

[87] Lyon, C., vd. (1962). "Solvent-blown, rigid urethane foams from low cost castor oil-polyol mixtures", Journal of the American Oil Chemists' Society, 39:69-71.

[88] Bhoyate, S., vd. (2018). "Sustainable flame-retardant polyurethanes using renewable resources", Industrial Crops and Products, 123:480-488.

[89] Gosz, K., vd. (2018). "The Influence of Substitution of a Phosphorus-Containing Polyol with the Bio-polyol on the Properties of Bio-based PUR/PIR Foams", Journal of Polymers and the Environment, 26(9):1-12.

[90] Aguilar-Pérez, F. J., vd. (2016). "CASTOR OIL BASED POLYURETHANE/TITANIUM COMPOSITE FOAMS", CICY , 23:27.

[91] Keskin, A., (2005). Tall yağı esaslı biyodizel ve yakıt katkı maddesi üretimi ve bunların dizel motor performansı üzerindeki etkileri, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[92] Sandridge, R. L., (1965). "Polyurethane foam from hydroxylated tall oil", ed: Google Patents.

[93] Yakushin, V., vd. (2016). "Synthesis of trimethylolpropane esters of tall oil fatty acids and properties of polyurethane coatings on their basis", Journal of Coatings Technology and Research, 13:317-324.

[94] Cabulis, U., vd. (2012). "Rigid polyurethane foams obtained from tall oil and filled with natural fibers: Application as a support for immobilization of lignin-degrading microorganisms", Journal of Cellular Plastics, 48:500-515.

[95] Kairytė, A., vd. (2018). "Cleaner production of polyurethane foam: Replacement of conventional raw materials, assessment of fire resistance and environmental impact", Journal of Cleaner Production, 83:760-771.

[96] Mizera, K., vd. (2018). "Characterisation of ureaurethane elastomers containing tall oil based polyols", Industrial Crops and Products, 113:98-110.

[97] Tan, S., vd. (2011). "Rigid polyurethane foams from a soybean oil-based polyol", Polymer, 52:2840-2846.

[98] Alagi, P., vd. (2018). "Controlled Hydroxyl Functionality of Soybean Oil-Based Polyols for Polyurethane Coatings with Improved Anticorrosion Properties", Macromolecular Research, 26:696-703.

[99] Mizera, K. ve Ryszkowska, J., (2018). "Thermal properties of polyurethane elastomers from soybean oil-based polyol with a different isocyanate index", Journal of Elastomers & Plastics, 2018:1-18.

[100] Tu, Y.C., (2008). Polyurethane foams from novel soy-based polyols, Ph.D. dissertation, University of Missouri, Columbia.

[101] Bohlmann, G. M., (2004). "Biodegradable packaging life-cycle assessment", Environmental Progress, 23:342-346.

[102] Prociak, A., vd. (2018). "Flexible polyurethane foams synthesized with palm oil-based bio-polyols obtained with the use of different oxirane ring opener", Industrial Crops and Products, 115: 69-77.

[103] Rojek, P. ve Prociak, A., (2012). "Effect of different rapeseed-oil-based polyols on mechanical properties of flexible polyurethane foams,", Journal of Applied Polymer Science, 125:2936-2945.

[104] Campanella, A., vd. (2009). "Polyurethane foams from soyoil-based polyols", Journal of Applied Polymer Science, 112:2567-2578.

[105] Pillai, P. K., vd. (2016). "Metathesized palm oil polyol for the preparation of improved bio-based rigid and flexible polyurethane foams", Industrial Crops and Products, 83:568-576.

[106] Bernardini, J., vd. (2015). "Flexible polyurethane foams green production employing lignin or oxypropylated lignin", European Polymer Journal, 64:147-156.

[107] Li, H., vd. (2017). "Preparation and characterization of bio-polyol and bio-based flexible polyurethane foams from fast pyrolysis of wheat straw", Industrial crops and products, 103:64-72.

[108] Carriço, C. S., vd. (2016). "Production and characterization of polyurethane foams from a simple mixture of castor oil, crude glycerol and untreated lignin as bio-based polyols", European Polymer Journal, 85:53-61.

[109] Prociak, A., vd. (2015). "Biobased polyurethane foams modified with natural fillers", Polimery, 60:592-599.

[110] Dworakowska, S., vd. (2012). "Microwave-assisted synthesis of polyols from rapeseed oil and properties of flexible polyurethane foams", Polymers, 4:1462-1477.

[111] Gu, R., vd. (2012). "Preparation and characterization of sustainable polyurethane foams from soybean oils", Journal of the American Oil Chemists' Society, 89:2103-2111.

[112] Hakim, A. A., vd. (2011). "Preparation and characterization of rigid polyurethane foam prepared from sugar-cane bagasse polyol", Materials Chemistry and Physics, 129:301-307.

[113] Kurańska, M. ve Prociak, A., (2016). "The influence of rapeseed oil-based polyols on the foaming process of rigid polyurethane foams", Industrial Crops and Products, 89:182-187.

[114] Carriço, C. S., vd. (2017). "Polyurethane Foams for Thermal Insulation Uses Produced from Castor Oil and Crude Glycerol Biopolyols", Molecules, 22:1091.

[115] Marcovich, N. E., vd. (2017). "Open cell semi-rigid polyurethane foams synthesized using palm oil-based bio-polyol", Industrial Crops and Products, 102:88-96.

[116] Rai, A. K., vd. (2015). "EXPERIMENTAL STUDY ON A DOMESTIC REFRIGERATOR USING LPG AS A REFRIGARANT", Technology, 6:43-49.

[117] Acero, N. F., (2014). Polyurethane foams from renewable and sustainable polyols, M.S. thesis, Portugal: Instituto Superior Tecnico, Lisboa.

[118] Braun, R. G., vd. (2012). "Polyurethane foam composition", ed: Google Patents.

[119] Hou, C., vd. (2014). "Mechanical response of hard bio-based PU foams under cyclic quasi-static compressive loading conditions", International Journal of Fatigue, 59:76-89.

[120] Garrido, M. A. ve Font, R., (2015). "Pyrolysis and combustion study of flexible polyurethane foam", Journal of Analytical and Applied pyrolysis, 113:202-215.

[121] Radojčić, D., vd. (2013). "Novel potentially biodegradable polyurethanes from bio-based polyols", Contemporary Materials, 1:9-21.

[122] Gopalakrishnan, S. ve Fernando, T. L., (2010). "Effect of aliphatic diisocyanates on the properties of cardanol-based polyurethanes", Archives of Applied Science Research, 2:151-160.

[123] Hejna, A., vd. (2017). "The influence of crude glycerol and castor oil-based polyol on the structure and performance of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams", Industrial crops and products, 95:113-125.

[124] Abdolhosseini, F. ve Givi, M. K. B., (2016). "Characterization of a Biodegradable Polyurethane Elastomer Derived from Castor Oil", American Journal of Polymer Science, 6:18-27.

[125] Husic, S., (2005). "Thermal and mechanical properties of glass reinforced soy-based polyurethane composites", Composites Science and Technology, 65:19-25.

[126] Abouzahr, S. ve Wilkes, G. L., (1984). "Structure property studies of polyester- and polyether-based MDI–BD segmented polyurethanes: Effect of one-vs. two-stage polymerization conditions", Journal of applied polymer science, 29:2695-2711.

[127] Hablot, E., vd. (2008). "Polyurethanes based on castor oil: kinetics, chemical, mechanical and thermal properties", Macromolecular Materials and Engineering, 293:922-929.

[128] Hablot, I., vd. (2000). "Thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils", Journal of Applied Polymer Science, 77:1723-1734.

[129] Zhang, M., vd. (2104). "Study of the mechanical, thermal properties and flame retardancy of rigid polyurethane foams prepared from modified castor-oil-based polyols", Industrial Crops and Products, 59:135-143.

[130] Cinelli, P., vd. (2013). "Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin", European Polymer Journal, 49:1174-1184.

[131] Elliott, J., vd. (2002). "In-situ deformation of an open-cell flexible polyurethane foam characterised by 3D computed microtomography", Journal of materials science, 37:1547-1555.

[132] Huang, X. Y., vd. (2017). "Biobased Polyurethane Foam Insulation from Microwave Liquefaction of Woody Underbrush", BioResources, 12:8160-8179.

[133] Linul, E. ve Marsavina, L., (2015). "Assesment of sandwich beams with rigid polyurethane foam core using failure-mode maps", P Romanian Acad A,16:522-530.

[134] Dos Santos, R. G., vd. (2018). "One-Component Spray Polyurethane Foam from Liquefied Pinewood Polyols: Pursuing Eco-Friendly Materials", Journal of Polymers and the Environment, 26:91-100.

[135] Malewska, E., vd. (2015). "Effect of different concentration of rapeseed-oil-based polyol and water on structure and mechanical properties of flexible polyurethane foams", Journal of Applied Polymer Science, 132(25):4232.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Gülşah BALAMUT

Doğum Tarihi ve Yeri :03.10.1988, Mersin

Yabancı Dili :İngilizce

E-posta :gulsahbalamut@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2010
Lise	Fen Bilimleri	İçel Anadolu Lisesi	2006

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2017-2018	Beta Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş.	Arge Ekip Lideri
2013-2017	Beta Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş.	Arge Mühendisi
2012-2013	Evyap	Kalite Mühendisi