T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOPOLİOLLER İLE ANTİBAKTERİYEL POLİÜRETAN NANOKOMPOZİT FİLMLERİN ÜRETİMİ VE TEKSTİL UYGULAMALARI

Sevilay NİGAR ÖZVEREN

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ

Mart, 2024

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOPOLİOLLER İLE ANTİBAKTERİYEL POLİÜRETAN NANOKOMPOZİT FİLMLERİN ÜRETİMİ VE TEKSTİL UYGULAMALARI

Sevilay NİGAR ÖZVEREN tarafından hazırlanan tez çalışması 07.03.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi. Sennur DENİZ, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Ayfer SARAÇ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Osman İSMAİL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Yeşim HEPUZER GÜRSEL, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa _____

Danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Biyopolioller İle Antibakteriyel Poliüretan Nanokompozit Filmlerin Üretimi ve Tekstil Uygulamaları" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Sevilay NİGAR ÖZVEREN

İmza

Bu çalışma, “Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü’nün 2014-07-01-DOP05” numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Aileme

ve

eşime

TEŞEKKÜR

Uzun ve bir o kadar da meşakkatli doktora sürecimde, tezimin başından sonuna kadar her aşamasında bana her konuda destek olan, hoşgörüsünü, tavsiyelerini hiçbir zaman esirgemeden bana yol gösteren ve her yorulduğumda güçlenerek kalkmamı sağlayan bunları yaparken manevi desteğiyle de yoluma devam etmemi sağlayan değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Sennur Deniz'e çok teşekkür ediyorum. Pandemi ile daha da zorlu hale gelen öğrenim hayatımda tez izleme dönemlerinde bana verdikleri akademik desteğin yanında, keyifli bir çalışma süreci içerisinde kendilerinden çok şey öğrendiğim, manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli hocalarım Prof. Dr. Ayfer Saraç ve Prof. Dr. Yeşim Hepüzer Gürsel'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında, yolu tez danışmanımın laboratuvarından geçen hocamın mezun olan ve devam eden tüm öğrencilerine yardımlardan dolayı teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımda her türlü desteği sağlayan,14 yıldır çalışmaktan onur duyduğum Vinteks San. ve Tic. Ltd. Şti.'ne çok teşekkür ederim. Ayrıca tez çalışmam kapsamında gerekli analizleri yapmama olanak sağlayan Flokser A.Ş. ve Setaş A.Ş.'ye teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan, sadece okuldaki başarının hayatta mutlu olmak için yeterli olmadığını öğreten, duruşu ile bana her zaman güç veren babama, hayatımda şansım dediğim, sevgi, mutluluk ve sonsuz şefkatiyle beni büyüten, sesini kilometrelerce öteden duyduğumda bile rahatladığım, iyi ve kendine güvenen bir birey olmam için daima beni daima motive eden, hakkını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim, güçlü duruşuna, hırsına ve azmine hayranlıkla baktığım rol modelim anneme çok teşekkür ederim. Ayrıca aile olmanın güzelliğini bana yaşatan, kardeşime ve yeğenlerime çok teşekkür ederim.

Son olarak, hayatıma girdiği andan itibaren güzellikler katan, desteğiyle bana güç veren, mesleki deneyimleri ile her zaman yol gösteren, azmine ve hayata bakış tarzına her zaman güvendiğim, meslektaşı olmaktan gurur duyduğum, bitiremem dediğim doktoramı başarı ile tamamlayacağıma koşulsuz inanan, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, eşim Doç. Dr. Uğur Özveren'e teşekkür ederim.

Sevilay NİGAR ÖZVEREN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ x
KISALTMA LİSTESİ xi
ŞEKİL LİSTESİ xvi
TABLO LİSTESİ xxiii
ABSTRACT xxix
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 5
2 POLİÜRETANLAR 6
2.1 Poliüretan Tanımı 6
2.2 Poliüretan Yapısı ve Sentezi 6
2.3 Poliüretan Sentezinde Kullanılan Kimyasallar 10
2.3.1 Polioller 10
2.3.2 İzosiyanatlar 13
2.4.1 Poliüretanların Sınıflandırılması 21
2.4.2 Poliüretanların Kullanım Alanları 22
3.1 Biyo-Poliol Kaynakları 25
3.2 Bitkisel Yağlar ve Yağ Asitleri 26
3.2.1 Bitkisel Yağlar 26
3.3 Bitkisel Yağlardan Poliol Sentez Yöntemleri 29
3.3.1 Hidrofromülasyon Yöntemi 30
3.3.2 Transesterifikasyon Yöntemi 30
3.3.3 Ozonlama Yöntemi 31
3.3.4 Tiyol-Ene Yöntemi 31
3.3.5 Epoksidasyon/Halka Açılması Yöntemi 31
3.4 Bitkisel Yağlardan Poliol Sentezi ile İlgili Literatür Araştırmaları 36
4 POLİÜRETAN NANOKOMPOZİTLERİ & METAL ORGANİK KAFESLER 57
4.1 Nanokompozitler 57
4.1.1 Poliüretan Nanokompozitler 57
4.1.2 Tekstil Sektöründe Poliüretan Nanokompozitlerin Kullanımı 58

4.2 Metal Organik Kafesler 59
4.2.1 MOF'ların Özellikleri ve Sentez Yöntemleri 60
4.2.2 Metal Organik Kafeslerin Kullanım Alanları 62
4.2.3 MOF'ların Antibakteriyel Özellikleri ve Antibakteriyel Ajan Olarak Kullanılması 66
4.3 Polimer-MOF Nanokompozitleri 67
4.4 MOF'ların Antibakteriyel Aktivitesi Özellikleri 68
4.4.1 CuBTC'nin Antibakteriyel Aktivite Çalışmaları 68
4.2.2 ZIF-8'in Antibakteriyel Aktivite Çalışmaları 77
5 POLİÜRETANIN KAPLAMA KUMAŞLAR VE TEKSTİL UYGULAMALARI 83
5.1 Kullanılan Polimerler ve Uygulama Alanları 83
5.2 Polimer ile Kumaş Kaplama Teknikleri 87
5.2.1 Kalender Kaplama Tekniği 89
5.2.3 Bıçakla Kaplama Tekniği 90
5.2.4 Daldırma ile Kaplama Tekniği 90
5.2.5 Sıcak Eriyik ile Kaplama Tekniği 91
5.2.6 Transfer Kaplama Tekniği 92
5.3 Poliüretan Kaplamalı Kumaşlar ile İlgili Literatür Çalışması 93
5.4 Biyo-Poliüretan Kaplamalı Kumaşların Hazırlanmasına Yönelik Literatür Araştırması 96
6 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 101
6.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar 102
6.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Ekipmanlar 105
6.3 Karakterizasyon Yöntemleri ve Performans Testleri 105
6.3.1 Karakterizasyon Yöntemleri 105
6.3.2 Mekanik Testler ve Antibakteriyel Aktivite Testi 107
6.4 Deneysel Yöntemler 110
6.4.1 Biyo-Poliol Sentezi 110
6.4.2 Biyo Poliüretan Sentezi 117
6.4.3 MOF ve ZIF-8 Nanokristallerinin Sentezi 125
6.4.4 Biyo-PU-CuBTC Nanokompozit Filmlerin Sentezi 126
6.4.5 PU-CuBTC ve PU-ZIF-8 Nanokompozit Filmlerin Hazırlanması 128
6.4.6 PU-CuBTC/PET ve PU-ZIF-8/PET Kaplamalı Kumaşların Hazırlanması 128

7 BULGULAR VE TARTIŞMA 132
7.1 Kullanılan Hammaddelerin FTIR Analizleri 132
7.2 CuBTC'nin Karakterizasyonu..... 136
7.2.1 CuBTC'nin FTIR Analizi 136
7.2.2 CuBTC'nin SEM Analizi 136
7.2.3 CuBTC'nin XRD Analizi 137
7.2.4 CuBTC'nin BET Analizi 138
7.3 PU-CuBTC Nanokompozit Filmlerin Karakterizasyonu..... 139
7.3.1 PU-CuBTC Filmlerinin FTIR Analizi 140
7.3.2 PU-CuBTC Filmlerinin SEM Analizi 141
7.3.3 PU-CuBTC Filmlerin XRD Analizi 142
7.3.4 PU-CuBTC Filmlerin TGA Analizi 143
7.4 PU-CuBTC/PET Kumaşlarının Mekanik Özellikleri 143
7.4.1 PU-CuBTC/PET'in Kopma Mukavemeti ve Uzama (%) Testi 143
7.4.2 PU-CuBTC/PET'in Yırtılma Mukavemeti Testi 145
7.4.3 PU-CuBTC/PET'in Su Buharı Geçirgenliği 146
7.4.4 PU-CuBTC/PET'in Antibakteriyel Aktivitesi 146
7.5 ZIF-8'in Karakterizasyonu..... 149
7.5.1 ZIF-8'in FTIR Analizi 149
7.5.2 ZIF-8'nin SEM Analizi 150
7.5.3 ZIF-8'nin BET Analizi 151
7.6 PU-ZIF-8/PET Kumaşlarının Mekanik Özellikleri..... 153
7.6.1 PU-ZIF-8/PET'in Kopma Mukavemeti ve Uzama (%) Özellikleri 153
7.6.2 PU-ZIF-8/PET'in Kumaşın Yırtılma Mukavemeti Testi 154
7.6.3 PU-ZIF-8/PET'in Su Buharı Geçirgenliği 155
7.6.4 PU-ZIF-8/PET'in Antibakteriyel Aktivitesi 155
7.7 Biyo-Poliollerin Karakterizasyonu 157
7.7.1 Biyo-Poliollerin OH Sayıları, Nem İçeriği ve Asit Değeri Sonuçları 157
7.7.2 Biyo-Poliollerin FTIR Analizleri 161
7.7.3 Biyo-Poliollerin H^+ NMR Analizleri 165
7.7.4 Biyo-Poliollerin Oksiran Analizi Sonuçları 167
7.8 Poliüretan ve Biyo-Poliüretan Filmlerinin Karakterizasyonu..... 168
7.8.1 Poliüretan Sentezi Reaksiyon Koşullarının İncelenmesi 168

7.8.2 Poliüretan ve Biyo-Poliüretan Filmlerin Özellikleri ve Analizleri 174
7.8.2.1 Poliüretan Filmlerin Yapısı 174
7.8.3. Sentezlenen PU/CuBTC, Biyo-PU/CuBTC ve Biyo-PU/ZIF-8 Nanokompozitlerinin Film Özellikleri 202
8 SONUÇ **206**
KAYNAKÇA **212**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **230**

SİMGE LİSTESİ

°C	Santigrat derece
%	Yüzde
°	Derece
<	Küçük
>	Büyük
≤	Küçük eşit
≥	Büyük eşit
cm^3	Santimetre küp
cp	Santipuaz
d	Yoğunluk
g	Gram
h	Saat
kg	Kilogram
m^2	Metre kare
m^3	Metre küp
M_W	Molekül ağırlığı
M.Pa	Mega paskal
Pa	Paskal
s	Saniye

KISALTMA LİSTESİ

AA	Asetik asit
AAP	Asetik asit temelli poliol
Ac_2O	Asetik anhidrit
Al	Alüminyum
ASTM	Uluslararası Amerikan Test ve Malzeme Topluluğu
A_t	24 saatlik temas süresi sonunda test numunelerinde canlı hücrelerinin sayısı
A.niger	*Aspergillus niger*
1,4-BD	1,4 bütandiol
B.subtilis	*Bacillus subtilis*
BD	1,4-benzendikarboksilat
BET	Yüzey alanı ölçümü
BPDC	Bifenil-4,4 dikarboksilat
Br	Brom
Biyo-PU/CuBTC-PET	CuBTC içeren biyo poliüretan kaplamalı polietilen kumaş
Biyo-PU/ZIF-8-PET	ZIF-8 içeren biyo poliüretan kaplamalı polietilen kumaş
Biyo-PU/CuBTC	CuBTC içeren biyo poliüretan
Biyo-PU/ZIF-8	ZIF-8 içeren biyo poliüretan
BPOL*	Amberlist-15 ve metil etil keton kullanılarak hazırlanan biyo-poliol
BPOL-D	Dipropilen glikol kullanılarak hazırlanan biyo-poliol
BPOL-P	Polipropilen glikol kullanılarak hazırlanan biyo-poliol
BPOL-PEG	Polietilen glikol kullanılarak hazırlanan biyo-poliol
BPOL-PA	Fosforik asit kullanılarak hazırlanan biyo poliol
BTC	Benzen tri karboksilik asit
BTT	1,3,5 benzentristetrazolat
C. Albicans	*Candida albicans*
CHDI	1,4 Siklohegzil izosiyanayat
$CH_3COOH:H_2O_2$	Perasetik asit
Cl	Klor
CMC	Karboksimetil selüloz

Co	Kobalt
CO_2	Karbondioksit
Cr	Krom
Cu	Bakır
CuBTC	Bakır temelli metal organik kafes
DETA	Dietilen triamin
DETDA	3,5-Dietiltoluen 2,4/2,6-diamin
DBTDL	Dibutil tin dilurat
DMF	Dimetil formamid
DPG	Dipropilen glikol
DOBDC	2,5 dihidro-1,4 benzendikarboksilat
ESO	Epokside soya yağı
ESOGA	Epokside soya yağı ve glikolik asit temelli poliol
ESOLA	Epokside soya yağı ve laktik asit temelli poliol
Fe	Demir
f_n	Fonksiyonelite
FTIR	Fouirer dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
F.oxysporum	*Fusarium oxysporum*
GAP	Glikolik asit temelli poliol
G.Candidum	*Geotrichum candidum*
H	Hidrojen
HBr	Hidrojen bromür
HCl	Hidrojen klorür
HDI	1,6 Hegzametilen diizosiyanat
HKUST-1	Hong Kong Bilim ve Teknoloji üniversitesi metal organic kafes
H_{12}MDI	4,4'Disiklohegzilmetan diizosiyanat
H_3PO_4	Fosforik asit
H_2SO_4	Sülfürik asit
H_2O_2	Hidrojen peroksit
H_3BTC	Benzen 1,3,5 trikarboksilat
HQEE	Hidrokuinon bis(hidroksietil eter)
h-NMR	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
IPDI	İzofuron diizosiyanat

ISO	Uluslararası Standartlar Teşkilatı
K. Phenumoniae	*Klebsiella pneumoniae*
logA	24 saatlik temas süresi sonunda test numunelerinde canlı hücrelerinin sayısının logaritması
$logU_0$	Logaritmik 0 anında işlem görmemiş numunedeki canlı hücrelerin sayısı
$logU_t$	Logaritmik 24 saatlik temas süresi sonunda kontrol numunelerinde canlı hücrelerinin sayısı
M-CDEA	3,5-Dietiltoluen 2,4/2,6-diamin
MDI	Difenilmetan 4,4 diizosiyanat
MEK	Metil etil keton
Mg	Magnezyum
Mn	Mangan
MOCA	4,4'-Metilenbis (orto-kloranilin)
M ve p-TMXDI	m ve p-Tetrametilksilen diizosiyanat
$MgSO_4$	Magnezyum sülfat
2-MIM	2-metilimidazol
MRSA	*Methicillin-resistant Staphylococcus aureus*
MOF	Metal organik kafes
$NABO_3.4H_2O$	Sodyum perborat
Na_2SO_4	Sodyum sülfat
NCO	İzosiyanat grubu
NDI	1,5' Naftalin diizosiyanat
nIM	2-nitroimidazol
NO	Nitrit oksit
OH	Hidroksit
P.Aeruginosa	*Pseudomonas aeruginosa*
PBA	Polibutilen adipat
PCL	Polikapralakton
PDMS	Kitosan polidimetilsiloksan
PDI-trimer	Penta metilen trimer
PDMS	Kitosan polidimetilsiloksan
PEA	Polietilen adipat
PESO	Fosforlanış epokside soya yağı temelli poliol

PEG	Polietilen glikol
PET	Polietilen tereftalat
PPG	Polipropilen glikol
PPOA	Fenil fosfonik asit
PTMEG	Politetrametilen glikol
PPDI	Para-fenil diizosiyanat
P-ESO	1,3 propandiol-epokside soya yağı
PU	Poliüretan
PU/CuBTC	CuBTC içeren poliüretan
PU/ZIF-8	ZIF-8 içeren poliüretan
PU/CuBTC-PET	CuBTC içeren poliüretan kaplamalı polietilen kumaş
PU/ZIF-8-PET	ZIF-8 içeren poliüretan kaplamalı polietilen kumaş
PVA	Poli vinil alkol
R	Antibakteriyel aktivite
%R	Antibakteriyel aktivite yüzdesi
ROSS	Reaktif oksijen türleri
S.verevisiae	*Saccharomyces cerevisiae*
S.epidermidis	*Staphylococcus epidermidis*
SEM	Taramalı electron mikroskopu
SiO_2	Silisyum dioksit
SO	Soya yağı
TDI	Toluen diizosiyanat
TDOI	3,3 Toluen-4,4'diizosiyanat
TEA	Trietil amin
T-ESO	Trimetiolpropan-epokside soya yağı
TMP	Trimetilolpropan
TFBA	Tetrafloroborik asit
TiO_2	Titanyum dioksit
U_0	0 anında işlem görmemiş numuneki canlı hücrelerin sayısı
U_t	24 saatlik temas süresi sonunda kontrol numunelerinde canlı hücrelerinin sayısı
V	Vanadyum
WVP	Su buharı geçirgenliği
XRD	X ışını difraktometresi

X-ESO	Ksitol-epokside soya yağı
μ	Viskozite
ZIF	Zeolitik imidazolet kafes
Zn	Çinko
ZnO	Çinko oksit
Zr	Zirkonyum

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1 PU yapısının şematik görünümü **7**

Şekil 2. 2 Çapraz bağlanmış PU yapısının şematik görünümü **7**

Şekil 2. 3 Yumuşak ve sert segmentlerin blok kopolimer PU zincirindeki diyagramı **8**

Şekil 2. 4 PU sentez mekanizması **8**

Şekil 2. 5 Ön polimerizasyon ile PU sentez mekanizması **9**

Şekil 2. 6 Tek aşamalı PU sentezi **9**

Şekil 2. 7 Poliol ve izosiyanatların genel sınıflandırması **10**

Şekil 2. 8 Poliolün kimyasal yapısı **10**

Şekil 2. 9 Poliollerin sınıflandırılması **11**

Şekil 2. 10 İzosiyanatların rezonans hali **14**

Şekil 2. 11 İzosiyanatların aktif oksijen taşıyan gruplarla reaksiyonları **14**

Şekil 2. 12 İzosiyanatların alkollerle reaksiyonu **15**

Şekil 2. 13 İzosiyanatların su ile reaksiyonu **15**

Şekil 2. 14 İzosyanatların amin ile reaksiyonu **15**

Şekil 2. 15 İzosiyanatların üretan ile reaksiyonu **16**

Şekil 2. 16 İzosiyanatların üre ile reaksiyonu **16**

Şekil 2. 17 İzosiyanatların karboksilik asit ile reaksiyonu **16**

Şekil 2. 18 İzosiyanatların formik asit ile reaksiyonu **17**

Şekil 2. 19 İzosiyanatların dimerleşmesi **17**

Şekil 2. 20 İzosiyanatların trimerleşmesi **18**

Şekil 2. 21 İzosiyanatların epokside gruplar ile reaksiyonu **18**

Şekil 2. 22 İzosiyanatların siklik anhidritler ile reaksiyonu **18**

Şekil 2. 23 PU sentezinde kullanılan aromatic diizosiyanatlar **19**

Şekil 2. 24 PU sentezinde kullanılan alifatik diizosiyanatlar **19**

Şekil 2. 25 Alkol temelli zincir uzatıcılar **20**

Şekil 2. 26 Amin temelli zincir uzatıcılar **20**

Şekil 2. 27 Zincir uzatıcı ilave edildiğinde PU yapısındaki değişim **20**

Şekil 2. 28 PU'ların genel olarak sınıflandırılması **21**

Şekil 2. 29 PU'ların çapraz bağ yoğunluğu ve sertliğine göre sınıflandırılması **22**

Şekil 2. 30 PU'ların genel kullanım alanları **22**

Şekil 2. 31 PU çeşidine göre PU'ların kullanım alanları **23**

Şekil 3. 1 Biyo-poliol sentezi için farklı yenilenebilir kaynaklar..... **25**
Şekil 3. 2 Biyo-poliol sentezinde kullanılan yağ kaynakları..... **25**
Şekil 3. 3 Yağların bileşiminde bulunan maddeler **26**
Şekil 3. 4 Yağ asitlerinin sınıflandırılması..... **28**
Şekil 3. 5 Yağ asitleri ve içerdikleri yağ asidi oranları **28**
Şekil 3. 6 Trigliseritin yapısı..... **29**
Şekil 3. 7 Bitkisel yağlardan poliol sentez yöntemleri..... **30**
Şekil 3. 8 Bitkisel yağ esaslı poliol ve diizosiyanatın oluşturduğu bir ağ zincir yapısının şematik gösterimi **33**
Şekil 3. 9 ESO'nun alkoller, inorganik asit ve hidrojen kullanılarak açılması **34**
Şekil 3. 10 SO, ESO ve metanol ve formik asit ile elde edilen iki poliolün FTIR spektrumu..... **37**
Şekil 3. 11 LA ve GA kullanılarak biyo-poliol sentezi..... **37**
Şekil 3. 12 PU eldesinin şematik gösterimi..... **43**
Şekil 3. 13 Soya yağından poliol eldesi **44**
Şekil 3. 14 Laktik asit kullanılarak PU eldesi **46**
Şekil 3. 15 Fosforlanmış ESO temelli poliol sentezi reaksiyonu..... **48**
Şekil 3. 16 Yanma geciktiricili rijit köpük sentezi..... **48**
Şekil 3. 17 Çam sakızı yağından PU köpük eldesi..... **49**
Şekil 3. 18 ESO temelli poliol ve Alcupol 3810 kullanılarak ESO temelli PU sentez rotası..... **49**
Şekil 3. 19 ESO temelli BioPU'ların FTIR analizi **50**
Şekil 3. 20 İzopropanolamin kullanılarak ESO'dan PU sentezi **51**
Şekil 3. 21 PA kullaılarak ESO'dan PU sentezi..... **52**
Şekil 3. 22 Floroborik asit ve farklı halka açma ajanları kullanılarak ESO'dan PU sentezi..... **53**
Şekil 3. 23 ESO'dan H_2SO_4 ve PEG kullanırak ESO temelli poliol sentezi..... **53**
Şekil 3. 24 Tioglikolik asit kullanılarak poliol sentez..... **54**
Şekil 3. 25 Glikolik asit kullanılarak poliol sentezi **54**
Şekil 3. 26 Perklorik asit ve diklora metan kullanılarak poliol sentezi..... **54**
Şekil 3. 27 ESO'dan r-ESO eldesi..... **55**
Şekil 3. 28 r-ESO'nun asetil aseton ile reaksiyonu **55**
Şekil 3. 29 Poliol sentezi **55**
Şekil 3. 30 Biyo PU ön polimer eldesi **56**
Şekil 3. 31 Biyo PU eldesi **56**

Şekil 4. 1 MOF'un yapısı **59**
Şekil 4. 2 MOF'ların özellikleri **61**
Şekil 4. 3 MOF'un sentez metotları **61**
Şekil 4. 4 MOF'un sentez yöntemlerinin yüzdelik dağılımı **62**
Şekil 4. 5 MOF'un kullanım alanları **63**
Şekil 4. 6 Yıllara göre MOF-kumaş ve MOF-elyaf ile ilgili yapılan çalışmaların dağılımı **64**
Şekil 4. 7 Kumaş-MOF kompozitlerinin sentez yöntemleri **65**
Şekil 4. 8 MOF-kumaş kompozitlerinin kullanım alanları **65**
Şekil 4. 9 ZIF-8 nanopartikülleri (gözenekli çerçeve) ile PU'nun aktif (sert) grupları arasındaki kimyasal etkileşimler **66**
Şekil 4.10 MOF'ların antibakteriyel etki mekanizması **67**
Şekil 4.11 Polimer-MOF nanokompozitlerinin sentez yöntemleri **68**
Şekil 4. 12 Farklı MOF'ların CMC'den elde edilen kumaş ile etkileşimleri **69**
Şekil 4. 13 Antibakteriyel özelliğe sahip anyonik pamuk-MOF-199 nanokompoziti sentezi **70**
Şekil 4. 14 CuBTC'nin *C.albicana*'ya karşı antibakteriyel aktivitesi **71**
Şekil 4. 15 Kitosan-CuBTC/PDMS'in sentezlenme mekanizması **72**
Şekil 4. 16 Sünger-CuBTC'nin antibakteriyel etkinliği **72**
Şekil 4. 17 Polisiloksan ve Polisiloksan/Cu-MOF **73**
Şekil 4. 18 HKUST-1 içeren pamuk kumaşın antibakteriyel aktivitesi **74**
Şekil 4. 19 HKUST-1 içeren maskenin antibakteriyel aktivitesi **75**
Şekil 4. 20 CuBTC-Kitosan-PVA kullanılarak elyaf elde etme yöntemleri **75**
Şekil 4. 21 MOF-199@PETco'nun oluşumu **76**
Şekil 4. 22 ZIF-8/PET kumaş antibakteriyel etki mekanizması **77**
Şekil 4. 23 ZIF-8/PET kumaşının *S.aureus*'a karşı antibakteriyel etkinliği **78**
Şekil 4. 24 ZIF-8/PET kumaşının *E.coli*'ye karşı antibakteriyel etkinliği **78**
Şekil 4. 25 Farklı ZIF-8 konsantrasyonlarında aljinat/ZIF-8 lifi antibakteriyel Aktivite Test Sonucu **79**
Şekil 4. 26 Farklı ZIF-67 konsantrasyonlarında aljinat/ZIF-67 lifi antibakteriyel Aktivite test sonucu (5 yıkama sonrası) **80**
Şekil 4. 27 ZIF-8 kaplanmış kumaş **80**
Şekil 4. 28 ZIF-8 kaplanmış kumaşın *S.Aureus* ve *E.Coli*'ye karşı antibakteriyel etkinliği **81**

Şekil 5. 1 Kaplamalı kumaş sektörü 2022-2032 yılları arasında pazar büyüklüğü **86**
Şekil 5. 2 Kaplamalı kumaş sektörünün kaplama materyali bazında pazar büyüklüklerinin dağılımı **87**
Şekil 5. 3 Kaplamalı kumaş sektörünün 2023-2030 yılları arasında sektörel dağılımı **87**
Şekil 5. 4 Kalender ile kaplama tekniği **89**
Şekil 5. 5 Film kaplama tekniği **90**
Şekil 5. 6 Bıçakla kaplama tekniği **90**
Şekil 5. 7 Daldırma tekniği **91**
Şekil 5. 8 Sıcak eriyik ile kaplama **91**
Şekil 5. 9 Transfer kaplama metodu **92**
Şekil 5. 10 PU kaplı kumaşlar su ve su buharının hareketi **94**
Şekil 5. 11 Biyo-PU sentezi **97**
Şekil 5. 12 ESO'dan PU sentezi **98**
Şekil 5. 13 PU/PET kumaş sentezi **99**
Şekil 5. 14 ESO temelli oligomer ile kaplamalı kumaş sentezi **100**
Şekil 6. 1 Kaplama için kullanılan PET kumaşın ve PU/PET kumaşın atkı ve çözgü yönleri gösterimi **107**
Şekil 6. 2 Kopma mukavemeti test metodunun şematik gösterimi **108**
Şekil 6. 3 Yırtılma mukavemeti test metodunun şematik gösterimi **108**
Şekil 6. 4 ISO 22196'ya göre antibakteriyel aktivite testinin şematik gösterimi **109**
Şekil 6. 5 ASTM E96 su buharı geçirgenliği testinin şematik gösterimi **110**
Şekil 6. 6 Biyo-poliol (BPOL) sentez düzeneği **111**
Şekil 6. 7 Biyo-poliol (BPOL) sentez aşamaları **112**
Şekil 6. 8 BPOL-PA poliol sentez basamakları **116**
Şekil 6. 9 BPOL-PA poliolünün döner buharlaştırıcıya konulmadan önceki faz ayrımı **117**
Şekil 6. 10 Biyo-PU sentez düzeneği **119**
Şekil 6. 11 Biyo-PU film ve Biyo-PU kumaş hazırlama aşamaları **119**
Şekil 6. 12 CuBTC sentezi **125**
Şekil 6. 13 ZIF-8 Sentezi **126**
Şekil 6. 14 PU/CuBTC ve PU/ZIF-8 filmlerinin hazırlanma aşamaları **127**
Şekil 6. 15 CuBTC % içeriğine göre elde edilen PU-CuBTC/PET kumşaların görünümü **129**

Şekil 6. 16 Transfer kaplama metodu ile PU-CuBTC/PET kumaş hazırlanması **130**
Şekil 6. 17 Transfer kaplama metodu ile PU-ZIF-8/PET kumaş hazırlanması **131**
Şekil 7. 1 PTMG 1000'in FTIR spektrumu..... **132**
Şekil 7. 2 H_{12}MDI'ın FTIR spektrumu **132**
Şekil 7. 3 MEK'in FTIR spektrumu..... **133**
Şekil 7. 4 ESO'nun FTIR spektrumu **133**
Şekil 7. 5 Modifiye MDI'ın FTIR spektrumu **134**
Şekil 7. 6 MDI'ın (OP-50) FTIR spektrumu..... **134**
Şekil 7. 7 PEG200, PEG400 ve PEG600'ün FTIR spektrumları **135**
Şekil 7. 8 DPG'nin FTIR spektrumu..... **135**
Şekil 7. 9 CuBTC'nin FTIR spektrumu: a-Sentezlenen, b-Literatür **136**
Şekil 7. 10 Sentezlenen CuBTC'nin SEM görüntüsü a-20.000 büyütme b-50.000 büyütme..... **137**
Şekil 7. 11 CuBTC'nin SEM analizi literatür sonuçları..... **137**
Şekil 7. 12 CuBTC'nin XRD analizi: a) Sentezlenen CuBTC, b) Literatür ... **138**
Şekil 7. 13 CuBTC'nin adsorpsiyon izotermi **139**
Şekil 7. 14 PU/CuBTC-1 'in FTIR analizi..... **140**
Şekil 7. 15 PU-CuBTC filmlerin FTIR analizleri **141**
Şekil 7. 16 a-PU-CuBTC/1 b-PU-CuBTC/5 c-PU-CuBTC/10 filmlerinin SEM görüntüleri..... **142**
Şekil 7. 17 PU-CuBTC filmlerin XRD analizleri..... **142**
Şekil 7. 18 PU-CuBTC filmlerin TGA analizleri..... **143**
Şekil 7. 19 PU-CuBTC/PET'in kopma mukavemeti test sonuçları **144**
Şekil 7. 20 PU-CuBTC/PET'in uzama (%) test sonuçları **145**
Şekil 7. 21 PU-CuBTC/PET'in yırtılma mukavemeti test sonuçları..... **145**
Şekil 7. 22 PU-CuBTC/PET'in su buharı geçirgenliği test sonuçları **146**
Şekil 7. 23 ZIF-8'in FTIR analizi..... **149**
Şekil 7. 24 ZIF-8'in SEM görüntüsü..... **150**
Şekil 7. 25 ZIF-8'nin SEM analizi literatür sonuçları..... **150**
Şekil 7. 26 ZIF-8'in XRD analizi..... **151**
Şekil 7. 27 ZIF-8'in N_2 adsorpsiyon izotermi ve literatür karşılaştırması **152**
Şekil 7. 28 ZIF-8'in yarı logaritmik N_2 adsorpsiyon izotermi **153**
Şekil 7. 29 PU-ZIF-8/PET'in kopma mukavemeti test sonuçları **153**
Şekil 7. 30 PU-ZIF-8/PET'in uzama% test sonuçları **154**

Şekil 7. 31 PU-ZIF-8/PET'in yırtılma mukavemeti test sonuçları **154**

Şekil 7. 32 PU-ZIF-8/PET'in su buharı geçirgenliği test sonuçları **155**

Şekil 7. 33 PEG-200, PEG-400, PEG-600, BPOL-PEG2, BPOL-PEG4 ve BPOL-PEG6'nın FTIR spektrumları **162**

Şekil 7. 34 ESO, MEK ve BPOL*'ın FTIR spektrumları **163**

Şekil 7. 35 ESO, DPG, BPOL-D_T, BPOL-D_S ve BPOL-D_A'nın FTIR spektrumları **164**

Şekil 7. 36 BPOL-PA FTIR spektrumu **165**

Şekil 7. 37 ESO'nun H^+ NMR spektrumu **166**

Şekil 7. 38 BPOL* H^+ NMR spektrumu **166**

Şekil 7. 39 ESO-P'nin H^+ NMR spektrumu **167**

Şekil 7. 40 BPOL-PA'nın oksiran analizi **167**

Şekil 7. 41 BPOL*'ın oksiran analizi **168**

Şekil 7. 42 PU sentezinde reaksiyon süresinin etkisini belirlemek için FTIR analizi (Deney 10) **170**

Şekil 7. 43 PU sentezinde reaksiyon sıcaklığının etkisini belirlemek için FTIR analizi **171**

Şekil 7. 44 PU sentezinde reaksiyon NCO/OH oranını belirlemek için FTIR analizi **172**

Şekil 7. 45 Üretan gruplarının NH ve C=O'su arasındaki hidrojen bağları **172**

Şekil 7. 46 Biyo-PU/2, PU-18, PU-19 ve PU-20'nin FTIR analizleri **178**

Şekil 7. 47 PU-21, Biyo-PU/3, PU-22, Biyo-PU/4, Biyo-PU/5 ve Biyo-PU/23 filmlerinin FTIR analizleri **178**

Şekil 7. 48 PU-8, Biyo-PU/8, Biyo-PU/9, Biyo-PU/10, Biyo-PU/11 filmlerinin FTIR analizleri **179**

Şekil 7. 49 PU-23, PU-24, PU-25, PU-26, PU-27 ve Biyo/PU-23'ün FTIR analizleri **179**

Şekil 7. 50 Biyo-PU/12, Biyo-PU/13 ve Biyo-PU/14'ün FTIR analizleri **180**

Şekil 7. 51 Biyo-PU/15, Biyo-PU/16 ve Biyo-PU/17 filmlerinin FTIR analizleri **180**

Şekil 7. 52 Biyo-PU/20, Biyo-PU/18 ve Biyo-PU-19 filmlerinin FTIR analizleri **181**

Şekil 7. 53 Biyo-PU/32, Biyo-PU/33 ve Biyo-PU/36 filmlerinin FTIR analizleri **181**

Şekil 7. 54 Biyo-PU/35 ve Biyo-PU/40 filmlerinin FTIR analizleri **182**

Şekil 7. 55 PU-13'nin TGA analizi **182**

Şekil 7. 56 PU19'un TGA analizi **183**

Şekil 7. 57 Biyo-PU/CuBTC-2'nin TGA analizi **184**

Şekil 7. 58 PU-10, PU-11 ve Biyo-PU/18'in kopma mukavemeti (N) ve maksimum kuvvette uzama test sonuçları **187**

Şekil 7. 59 Biyo-PU/3, Biyo-PU/4, PU-35, PU-39 ve PU-24'ün kopma mukavemeti (N) ve maksimum kuvvette uzama test sonuçları **187**

Şekil 7. 60 PU-39'un kopma mukavemeti (N) ve uzama (%)..... **188**

Şekil 7. 61 Sentezlenen esnek Biyo-PU'ların kopma mukavemeti ve maksimum kuvvette uzama sonuçları..... **189**

Şekil 7. 62 Biyo-PU/33, Biyo-PU/34, Biyo-PU/35, Biyo-PU/37, Biyo-PU/39 ve Biyo-PU/44'ün kopma mukavemeti (N) ve uzama (%) test sonuçları..... **190**

Şekil 7. 63 Biyo-PU/CuBTC-1 ve Biyo-PU/9'un FTIR analizi..... **202**

Şekil 7. 64 Biyo-PU/ZIF-8/1'in FTIR analizi **203**

Şekil 7. 65 Biyo-PU/CuBTC-1, Biyo-PU/CuBTC-2 ve ticari PU kaplamalı kumaşın kopma mukavemeti (N) ve maksimum kuvvette uzama test sonuçlarının grafiksel gösterimi..... **204**

Şekil 7. 66 Biyo-PU/CuBTC-1, Biyo-PU/CuBTC-2 ve PU kaplamalı kumaşın yırtılma mukavemeti test sonuçlarının grafiksel gösterimi..... **205**

Şekil 8. 1 a-BPOL-PEG/4, b-BPOL*, c-BPOL-D, d-BPOL-PEG/2, e-BPOL-PEG/6 kullanılarak yapılan sentezlerde elde edilen PU köpükler . **207**

Şekil 8. 2 BPOL* ile yapılan PU köpükler **207**

Şekil 8. 3 BPOL-PA ile yapılan PU köpükler a- 50% BPOL-PA b- 10% BPOL-PA **208**

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. 1 ESO'dan poliol ve PU sentezi ile ilgili çalışmalar.....**2**

Tablo 1. 2 CuBTC ve ZIF-8'in antibakteriyel özelliği ile ilgili çalışmalar.....**3**

Tablo 2. 1 PU'nun FTIR analizindeki karakteristik pikler **9**

Tablo 2. 2 En çok kullanılan polioller ve kimyasal yapıları **12**

Tablo 2. 3 Poliol türlerine göre en çok kullanılan polioller ve kimyasal yapılar.....**13**

Tablo 3. 1 En yaygın kullanılan bitkisel yağlar ve içerdikleri yağ asitlerinin bileşimi **27**

Tablo 3. 2 Farklı halka açılma ajanı kullanılarak elde edilen polioller ve özellikleri.....**32**

Tablo 3. 3 Ticari olarak temin edilebilen biyo-polioller ve üreticileri.....**35**

Tablo 3. 4 ESO'dan halka açılması ile elde edilen polioller ve özellikleri **42**

Tablo 3. 5 ESO esaslı polioller ve özellikleri.....**44**

Tablo 3. 6 Fosfor içerikli polioller ve özellikleri **47**

Tablo 3. 7 Yanma geciktirici içerikli poliollerin bileşimleri.....**48**

Tablo 3. 8 PA kullanılarak ESO'dan sentezlenen polioller ve özellikleri.....**52**

Tablo 3. 9 Biyo-poliüretan sentezinde kullanılan polioller ve zincir uzatıcılar **55**

Tablo 4. 1 MOF sentezinde kullanılan metaller ve organik ligantlar **60**

Tablo 4. 2 Pamuk/ZIF-8 kumaş ve Pamuk/ZIF-8@PDMS kumaşın antibakteriyel etkinliği **82**

Tablo 5. 1 Kaplamada kullanılan polimerler ve kullanım alanları **84**

Tablo 5. 2 Kumaş kaplama teknikleri.....**88**

Tablo 5. 3 Nefes alabilir PU'ların bileşimi ve adlandırılması.....**94**

Tablo 5. 4 Nefes alabilir PU'ların WVP ve mekanik testlerinin sonuçları **95**

Tablo 5. 5 Polieter ve poliester yapılı PU'ların WVP değerleri.....**95**

Tablo 5. 6 Sentezlenen PU'ların bileşimleri.....**98**

Tablo 5. 7 Sentezlenen biyo-polioller ve bileşimleri.....**99**

Tablo 6. 1 Sentezlerde kullanılan kimyasallar ve özellikleri.....**102**

Tablo 6. 2 PU film ve kalplamalı kumaşlarda kullanılan test ve ekipmanlar..**105**

Tablo 6. 3 BPOL sentezinde kullanılan çözücü, halka açma ajanı ve katalizörler.....**111**

Tablo 6. 4 Farklı molekül ağırlığında PEG'ler ile sentezlenen BPOL-PEG reaksiyonlarının bileşimleri.....**113**

Tablo 6. 5 DPG ile sentezlenen BPOL-D'in reaksiyonlarının bileşimleri **114**

Tablo 6. 6 PPG425 ile sentezlenen BPOL-P'in reaksiyonlarının bileşimleri . **114**
Tablo 6. 7 BPOL* reaksiyonlarının bileşimleri **115**
Tablo 6. 8 PA ile sentezlenen BPOL-PA'ın reaksiyon bileşimleri **117**
Tablo 6. 9 Petrol türevli polioller kullanılarak yapılan sentezler **121**
Tablo 6. 10 BPOL* kullanılarak yapılan sentezler **122**
Tablo 6. 11 BPOL-P kullanılarak yapılan sentezler **123**
Tablo 6. 12 BPOL-P kullanılarak yapılan sentezler **123**
Tablo 6. 13 BPOL-PA kullanılarak yapılan sentezler **124**
Tablo 6. 14 BPOL-T kullanılarak yapılan sentezler **124**
Tablo 6. 15 Sentezlenen PU/CuBTC ve PU/ZIF-8 PU nanokompozitlerinin bileşimi **127**
Tablo 7. 1 Sentezlenen ve literatürden elde edilen CuBTC'nin BET yüzey alanının karşılaştırılması. **139**
Tablo 7. 2 Antibakteriyel aktivite test koşulları **147**
Tablo 7. 3 PU-CuBTC/PET ve ticari PU kaplamalı kumaşlar için U_t ve A_t değerleri **147**
Tablo 7. 4 PU-CuBTC/PET ve ticari PU kaplamalı kumaşlar için $\log U_t$, $\log A_t$, R ve R (%) değerleri **148**
Tablo 7. 5 Sentezlenen ve literatürden elde edilen ZIF'-8'in BET yüzey alanının karşılaştırılması **151**
Tablo 7. 6 Antibakteriyel aktivite test koşulları **155**
Tablo 7. 7 PU-ZIF-8/PET ve ticari PU kaplamalı kumaşlar için U_t ve A_t değerleri **155**
Tablo 7. 8 PU-ZIF-8/PET ve ticari PU kaplamalı kumaşlar için $\log U_t$, $\log A_t$, R ve R (%) değerleri **156**
Tablo 7. 9 ESO, PEG200, PEG400 ve PEG600 ile farklı katalizörler kullanılarak elde edilen poliollerin OH sayısı, nem içeriği ve asit değeri **157**
Tablo 7. 10 ESO, DPG ile farklı katalizörler kullanılarak yapılan poliol sentezleri ve elde edilen poliollerin OH sayısı, nem içerikleri ve asit değerleri **159**
Tablo 7. 11 ESO, PPG425 ve Amerberlist-15 kullanılarak yapılan poliol sentezi ve elde edilen poliolün OH sayısı, nem içeriği ve asit değeri **160**
Tablo 7. 12 MEK ile farklı katalizörler kullanılarak yapılan poliol sentezleri ve elde edilen poliollerin OH sayısı, nem içerikleri ve asit değerleri . **160**
Tablo 7. 13 ESO, MEK ile Amberlist-15 kullanılarak yapılan poliol sentezleri ve elde edilen poliollerin OH sayısı, nem içerikleri ve asit değerleri . **161**
Tablo 7. 14 ESO, fosforik asit ile Amberlist-15 kullanılarak yapılan poliol sentezi ve elde edilen poliolün OH sayısı, nem içeriği ve asit değeri **161**

Tablo 7. 15 PTMEG 1000 ve farklı izosiyanatlarla yapılan PU denemeleri **169**
Tablo 7. 16 Farklı NCO/OH oranlarında yapılan denemeler **171**
Tablo 7. 17 Kullanılan izosiyanatın PU filmin özelliğine etkisi **173**
Tablo 7. 18 PU sentezi optimum reaksiyon koşulları **173**
Tablo 7. 19 Sentezlenen PU filmlerin yapısı **174**
Tablo 7. 20 BPOL* ile yapılan PU sentezlerin elde edilen filmlerin yapısı **175**
Tablo 7. 21 BPOL-P ile yapılan PU sentezlerin elde edilen filmlerin yapısı **176**
Tablo 7. 22 BPOL-D ile yapılan PU sentezlerin elde edilen filmlerin yapısı **176**
Tablo 7. 23 BPOL-PA ile yapılan PU sentezlerin elde edilen filmlerin yapısı **177**
Tablo 7. 24 BPOL-T ile yapılan PU sentezlerin elde edilen filmlerin yapısı **177**
Tablo 7. 25 Sentezlenen esnek Biyo-PU filmlerin bileşimi **185**
Tablo 7. 26 Petrokimyasal temelli polioller kullanılarak sentezlenen PU filmlerin kopma mukavemeti (N) ve maksimum kuvvette uzama miktarı (mm) test sonuçları **185**
Tablo 7. 27 BPOL* kullanılarak sentezlenen PU filmlerin kopma mukavemeti (N) ve maksimum kuvvette uzama miktarı (mm) test sonuçları **186**
Tablo 7. 28 BPOL-PA kullanılarak sentezlenen filmlerin mukavemet testleri **189**
Tablo 7. 29 Ticari PU filmlerin kopma mukavemeti ve maksimum kuvvette uzama (mm) değerleri **190**
Tablo 7. 30 Biyo-PU/13, Biyo-PU/15 ve Biyo-PU/16 filmlerinin yaşlandırma test sonuçları (1. ve 3. hafta) **192**
Tablo 7. 31 Biyo-PU/17, Biyo-PU/18 ve Biyo-PU/19 filmlerinin yaşlandırma sonucu (1. ve 3. hafta) **193**
Tablo 7. 32 Biyo-PU/21, Biyo-PU/22 ve Biyo-PU/23 filmlerinin yaşlandırma sonucu (1. ve 3. hafta) **194**
Tablo 7. 33 Biyo-PU/21, Biyo-PU/22 ve Biyo-PU/23 filmlerinin yaşlandırma sonucu (5. ve 7. hafta) **195**
Tablo 7. 34 Biyo-PU/21, Biyo-PU/22 ve Biyo-PU/23 filmlerinin yaşlandırma sonucu (5. ve 7. hafta) **196**
Tablo 7. 35 Biyo-PU/21, Biyo-PU/22 ve Biyo-PU/23 filmlerinin yaşlandırma sonucu (5. ve 7. hafta) **197**
Tablo 7. 36 Biyo-PU/39, Biyo-PU/44 ve Biyo-PU/34 filmlerinin yaşlandırma sonucu (1. ve 3. hafta) **198**
Tablo 7. 37 Biyo-PU/33, Biyo-PU/35, Biyo-PU/37 filmlerinin yaşlandırma sonucu (1. ve 3. hafta) **199**
Tablo 7. 38 Biyo-PU/38, Biyo-PU/43 ve Biyo-PU/33 filmlerinin yaşlandırma sonucu (5. ve 7. hafta) **200**

Tablo 7. 39 Biyo-PU/33, Biyo-PU/35, Biyo-PU/37 filmlerinin yaşlandırma sonucu (5. ve 7. hafta) **201**

Tablo 7. 40 Sentezlenen PU/CuBTC, Biyo-PU/CuBTC ve Biyo-PU/ZIF-8 nanokompozit filmlerinin fiziksel yapısı **202**

Tablo 7. 41 Ticari Biyo-PU-PET, PU, Biyo-PU/CuBTC/1-PET, Biyo-CuBTC/2-PET ve ticari PU-PET kaplamalı kumaşın kopma mukavemeti (N) ve uzama (%) test sonuçları **204**

Tablo 7. 42 Biyo-PU/CuBTC-1, Biyo-PU/CuBTC-2 ve PU kaplamalı kumaşın yırtılma mukavemeti test sonuçları **205**

ÖZET

Biyopolioller ile Antibakteriyel Poliüretan Nanokompozit Filmlerin Üretimi ve Tekstil Uygulamaları

Sevilay NİGAR ÖZVEREN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Doktora Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ

Eş-Danışman: Prof. Dr. [illegible]

Poliüretanlar (PU) polimer ailesinin en büyük ve önemli gruplarından biridir. Dayanıklılık, esneklik, biyouyumluluk, iyi abrasyon dayanımı, yüksek su buharı geçirgenliği, çözücü direnci ve yüksek mekanik dayanım gibi geniş bir yelpazeye sahip benzersiz özellikleriyle PU'lar; kauçuk ürünleri, sentetik deri ve lifler, kaplamalar, yalıtım köpükleri, otomotiv ve havacılık bileşenleri, tıp ve medikal ürünleri gibi farklı alanlarda ve çeşitli uygulamalar için yaygın olarak kullanılırlar. Ayrıca PU'lar, yaralar için giysiler, cerrahi elbise, hastane yatakları, çeşitli tıbbi cihaz uygulamaları, sentetik deri, membranlar ve biyomedikal uygulamalar gibi ticari uygulamalarda da yaygın olarak kullanılmaktadır. PU hammaddeleri olan polioller ve diizosiyanatlar petrol türevli kimyasal yapılardan oluşmaktadır. Son yıllarda petrol türevli hammaddeler yerine bitkisel yağlar gibi sürdürülebilir kaynaklardan üretilen biyopolioller ile sentezlenen poliüretan malzemeler oldukça önem kazanmıştır. PU'lara istenilen özellikler, farklı ve çok çeşitli yapılarda sentezlenen hammaddeler ve nanomateryaller kullanılarak kompozitlerinin üretimi olmak üzere iki yol ile kazandırılabilir.

Çalışmanın ilk aşamasında, bakır tabanlı (CuBTC) ve çinko tabanlı (ZIF-8) metal organik çerçeveler (MOF'lar) sentezlenmiştir. Ticari PU'lar ve sentezlenen MOF yapıları kullanılarak elde edilen PU-MOF nanokompozitleri transfer kaplama tekniği ile poliester kumaşlara kaplanmıştır. Hazırlanan PU-MOF kaplamalı kumaşların antibakteriyel özelliğine MOF türlerinin etkisini incelemek amacıyla antibakteriyel aktiviteleri belirlenmiştir ve ticari antibakteriyel katkı maddeleri ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca, PU-MOF kaplı kumaşların kopma mukavemeti, % uzama, yırtılma mukavemeti ve hızlandırılmış yaşlandırma testleri yapılarak MOF içermeyen PU kaplanmış kumaşlar ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, sentezlenen PU-MOF nanokompozit kaplı kumaşların uygun mekanik dayanıma ve antibakteriyel özelliğe sahip olduğunu göstermiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, epokside soya yağı (ESO) kullanılarak halka açılması reaksiyonu ile bitkisel yağ temelli biyopolioller sentezlenmiştir. Bitkisel yağ temelli biyopoliollerin sentezinde, halka açılması reaksiyonları farklı subsituentler ile yapılmıştır. Sentezlenen ESO esaslı biyopolioller ve petrol türevli polioller farklı oranlarda kullanılarak PU filmler hazırlanmıştır. ESO temelli biyopoliollerin ve sentezlenen PU filmlerin moleküler yapıları FTIR ve H-NMR analizleri ile karakterize edilmiştir. ESO esaslı biyopoliollerden elde edilen PU filmlerin ticari PU filmlerin yerine kullanılabilirliğini incelemek amacıyla kopma mukavemeti, % uzama, yırtılma mukavemeti ve hızlandırılmış yaşlanma testleri yapılarak mekanik özellikleri belirlenmiştir ve ticari PU'lar ile karşılaştırılmıştır. Sentezlenen ESO esaslı biyopoliollerin % 50 oranında kullanılmasıyla elde edilen PU'ların mekanik özellikleri, petrol türevli PU'ların yerine kullanılabileceğini göstermiştir. Sürdürülebilir kaynak olarak bitkisel yağdan sentezlenen biyopolioller ile üretilen PU filmlerin, petrol türevli PU'lara iyi bir alternatif olarak ikame edilebileceği anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyo-poliol, poliüretan, poliüretan kaplamalı kumaş metal organik kafes, antibakteriyel

---

ABSTRACT

Production of Antibacterial Polyurethane Nanocomposite Films with Biopolyols and Textile Applications

Sevilay NİGAR ÖZVEREN

Department of Chemical Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ

Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. SÜ

Polyurethanes are one of the largest groups in the family of polymers. PUs, which have a wide range of unique properties such as durability, flexibility, biocompatibility, good abrasion resistance, high water vapor permeability, solvent resistance, and high mechanical strength, are widely used in different fields and for various applications, such as rubber products, synthetic leather and fibers, coatings, insulation foams, automotive and aerospace components, medicine, and medical products. In addition, PU has found extensive use in commercial applications such as wound dressings, surgical gowns, hospital mattresses, various medical device applications, synthetic leathers, membranes, and biomedical applications. Most of the raw materials for polyurethane reactions are petroleum-based. Polyols and diisocyanates, which are PU raw materials, consist of petroleum-derived chemical structures. In recent years, polyurethane materials synthesized with biopolyols produced from sustainable sources such as vegetable oils instead of petroleum-derived raw materials have gained great importance.

In the first stage of the study, copper-based (CuBTC) and zinc-based (ZIF-8) metal organic frameworks (MOFs) were synthesized. PU-MOF nanocomposites obtained using commercial PUs and synthesized MOF structures were coated on polyester fabrics using the transfer coating technique. To examine the effect of MOF types on the antibacterial properties of the prepared PU-MOF-coated fabrics, their antibacterial activities were determined and compared with those of commercial antibacterial additives. Additionally, tensile strength, % elongation, tear strength, and accelerated aging tests of PU-MOF-coated fabrics were compared with PU-coated fabrics without MOF. The results obtained showed that the synthesized PU-MOF nanocomposite-coated fabrics had appropriate mechanical strength and antibacterial properties.

In the second stage of the study, vegetable oil-based biopolyols were synthesized by ring opening reactions using epoxidized soybean oil (ESO). In the synthesis of vegetable oil-based biopolyols, ring opening reactions were carried out with different subsituents. PU films were prepared by using synthesized ESO-based biopolyols and petroleum-derived polyols in different ratios. The molecular structures of ESO-based biopolyols and synthesized PU films were characterized by FTIR and H-NMR analyses. In order to examine the usability of PU films obtained from ESO-based biopolyols instead of commercial PU films, their mechanical properties were determined by performing tensile strength, elongation, tear strength, and accelerated aging tests and compared with commercial PUs. The mechanical properties of PUs obtained by using 50% of synthesized ESO-based biopolyols have shown that they can be used instead of petroleum-derived PUs. It has been understood that PU films produced with biopolyols synthesized from vegetable oil as a sustainable source can be substituted as a good alternative to petroleum-derived PUs.

Keywords: Bio- polyol, polyurethane, polyurethane coated fabric, metal organic framework, antibacterial

---

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF SCIENCE AND ENGINEERING

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Son yıllarda hem endüstriyel gelişmeler hem de literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyo temelli PU'ların sentezi, özellikleri ve kullanım alanları araştıran oldukça fazla çalışmanın yer aldığı görülmektedir. PU'nun ana hammaddeleri olan polioller ve izosiyanatlar petrokimya kökenlidir, girdi maliyetleri petrol fiyatındaki artan trende göre değişiklik göstermekte dolayısı bu nedenle ürün maliyetleri de paralel olarak artmaktadır. Ayrıca petrokimya kökenli poliollerin üretim süreçleri çevresel zararlara neden olmakta ve enerji yoğun sentezler gerektirmektedir. Bu nedenlerle, biyo-poliol ve PU sentezi, fosil yakıtların azaltılması, çevre dostu üretim teknolojileri, doğada daha kolay ayrışabilme potansiyelleri nedeniyle önem arz etmektedir. Bitkisel temelli PU sentezi sera gazı salınımını azaltarak çevre kirliliğinin önlenmesine katkı sağlamaktadır. Petrol temelli hammaddeler kullanılmadan yapılan sentezler, petrolün bulunduğu bölgelerden kaynaklanan jeopolitik ve ekonomik risklerin azaltılması, dolayısı ile petrol fiyatlarında meydana gelen istikrarsızlıklardan etkilenmeyi minimize eder. Ayrıca bitkisel temelli PU'lar, petrokimya temelli PU'larla kıyaslandığından daha az toksiktir.

Tez çalışması kapsamında petrokimya temelli poliollere alternatif olarak yenilenebilir, daha az maliyetli, çevre dostu, toksik olmayan ve kolay bulunabilir bir yağ olan ESO kullanılarak biyo-PU sentezinin gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Sentezlenen PU kullanılarak kaplamalı kumaş üretiminin yapılması ve elde edilen kumaşın petrol temelli PU'lar kullanılarak üretilen kaplamalı kumaşlar ile özelliklerinin kıyaslanarak, çevresel kirlenmeye daha az neden olabilecek doğal kaynakların kullanımı teşvik edilmeye çalışılmıştır. PU'nun kullanım alanlarından biri de medikal sektörüne yönelik, PU'nun gözenek yapısından dolayı su geçirmez ama su buharı geçirgenliği yüksek, esnek, sentez esnasında ya da sentez sırasında içerisine katkı maddeleri ilave edilerek antibakteriyel ve/veya yanmazlık özelliği kazandırılmış kaplamalı kumaş üretimidir. Endüstride kullanılan antibakteriyel ajanlarından farklı olarak tez çalışmasında bakır temelli CuBTC ve çinko temelli

ZIF-8 sentezi gerçekleştirilerek kaplamalı kumaş yapımında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Literatür incelendiğinde ESO'dan, farklı kullanım alanlarına yönelik PU sentezinin çevresel sürdürülebilirlik açısından önemli olduğu vurgulanmıştır. Kolay bulunabilirliği ve kolay poliol sentezine elverişli olmasından dolayı ESO'nun yanında palm, hint, ayçiçek, jojoba, mısır gibi farklı yağlar kullanılarak poliol ve PU sentezi gerçekleştirilmektedir, bu amaçla en yaygın kullanılan yöntem epoksidasyon ile epokside edilmiş yağın farklı halka açılma kimyasalları kullanılarak halka açılmasının sağlanmasıdır. ESO'dan PU sentezi ile ilgili çalışmalar Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1. 1 ESO'dan poliol ve PU sentezi ile ilgili çalışmalar

Çalışmanın Amacı	Kaynak
ESO'dan laktik asit ve glikolik asit gibi farklı halka açma ajanları ajanları kullanılarak PU sentezi gerçekleştirilmiş ve elde edilen PU'ların özelliklerine halka açılma ajanlarının etkisi incelenmiştir.	[1]
Yapılan çalışmada ESO temelli poliol sentezi için metanol, 1.2 etandiol ve 1,2 propandiol olmak üzere farklı halka açılma ajanları kullanılmış ve çalışma neticesinde elde edilen poliol ve PU'nun özelliklerine halka açılma ajanın etkileri incelenmiştir.	[2]
ESO'dan laktik asit ve glikolik asit kullanılarak, poliol sentezi gerçekleştirilmiş ve elde edilen poliol ile teflon bir plaka kullanılarak PU film yapılmış, PU filmin yapısı ve mekanik özellikleri incelenmiştir.	[3]
Çalışmada ESO temelli rijit PU köpük sentezi incelenmiştir, halka açma ajanı olarak fosforik asit (PA) kullanılmıştır. Elde edilen PU'nun köpüğün petrokimyasal PU'lara alternatif olabileceği sonucuna varılmıştır.	[4]
Çalışmada soya yağı (SO) epokside edilerek ESO sentezi gerçekleştirilmiş, ESO, PA kullanılarak halka açılmasına tabi tutulmuş, oksiran bağlarının açılmasına ve reaksiyon sürecine sıcaklığın etkisi incelenmiştir.	[5]
Çalışmada ilk olarak SO'nun epoksidasyonu ESO sentezlenmiş, daha sonra halka açılması ile poliol sentezi gerçekleştirilmiş, PU sentezlenmiş ve PU film oluşumu incelenmiştir.	[6]
Yapılan çalışmada ESO'dan farklı halka açılma ajanlarının varlığında PU sentezi araştırılmıştır.	[7]
Çalışmada ESO'dan siklohegzanol, fenol ve metanol varlığında ESO'dan PU sentezi araştırılmıştır.	[8]
Yapılan çalışmada ESO ve LA sentezi gerçekleştirilmiş, elde edilen PU etüvde kurutularak PU film elde edilmiştir. Çalışmada reaksiyon süreci incelemiş ve verimi araştırılmıştır.	[9]
Çalışmada fosfor içeren ESO temelli PU sentezi ve elde edilen PU'nun rijit köpük sentezine uygun olup olmadığı incelenmiştir.	[10]
Yapılan çalışmada sentezlenen ESO temelli PU ticari olarak temin edilen poliol ile elde edilen PU ile kıyaslanmıştır.	[11]
Çalışmada ESO temelli PU sentezi 1,3 propandiol, trimetilolpropan ve ksitol kullanılarak sentezlenen poliol kullanılarak gerçekleştirilmiş, sentez rotası incelenmiş ve elde edilen PU'nun mekanik, termal ve hidrofobik özellikleri araştırılmıştır.	[12]

Literatür çalışmalarında genellikle elde edilen ürünlerin fiziksel ve mekanik özellikleri, yüzey morfolojisi, biyouyumlulukları, dayanıklıkları incelenmiş ve elde edilen PU'ların performansları değerlendirilmiştir.

Ayrıca tez kapsamında antibakteriyel özellikleri incelenen CuBTC ve ZIF-8 ile ilgili literatürde farklı çalışmalar yer almaktadır. CuBTC ve ZIF-8'in antibakteriyel özelliği ile ilgili çalışmalar Tablo 1.2'de verilmiştir.

Tablo 1. 2 CuBTC ve ZIF-8'in antibakteriyel özelliği ile ilgili çalışmalar

Çalışmanın Amacı	Kaynak
Yapılan çalışmada CuBTC/selülozik lif kompozitinin antibakteriyel etkinliği incelenmiş ve antibakteriyel özellik gösterdiği bulunmuştur.	[13]
Çalışmada CuBTC/ipek lif nanokompoziti elde edilmiş ve antibakteriyel özellik gösterdiği bulunmuştur.	[14]
Yapılan çalışmada ZIF-8/selülozik lifi sentezlenmiş ve antibakteriyel etkinlik gösterdiği sonucuna varılmıştır.	[15]
Yapılan çalışmada HKUST-1'in antibakteriyel ve antifungal özelliği incelenmiş, antibakteriyel özelliğinin yanı sıra antifungal olduğu da bulunmuştur.	[16]
Çalışmada CuBTC içeren sünger sentezi gerçekleştirilmiş ve elde edilen süngerin antibakteriyel özellik gösterdiği bulunmuştur.	[17]
Yapılan çalışama da CuBTC içeren filtre kâğıdı sentezlenmiş ve elde edilen ürünün antibakteriyel etkinlik gösterdiği bulunmuştur.	[18]
Çalışmada HKUST-1 içeren kumaş yapılmış, eşde edilen kumaşın antibakteriyel aktivitesinin çok iyi olduğu sonucuna varılmıştır.	[19]
Yapılan çalışmada ZIF-8/PET kumaşı sentezlenmiş ve antibakteriyel mekanizması incelenmiştir. Elde edilen ürünün 25 yıkama sonrası antibakteriyel aktivitesi incelendiğinde çok iyi etkinlik gösterdiği sonucuna varılmıştır.	[20]
Çalışmada aljinat/ZIF-8 nanokompoziti sentezlenmiş ve yüksek antibakteriyel etkinlik gösterdiği bulunmuştur.	[21]
Araştırmada ZIF-8 içeren kumaş sentezi gerçekleştirilmiş ve antibakteriyel etkinliğinin iyi olduğu görülmüştür.	[22]

1.2 Tezin Amacı

Son yıllarda çevresel kaygılar, artan çevre kirliği, sera gazı salınımının yüksekliği nedeni ile her sektörde petrokimyasal hammaddeler kullanılarak yapılan sentezlerin yerini daha yenilikçi, doğada kolay bulunabilir biyo temelli hammaddeler kullanılarak yapılan sentezler almaya başlamıştır. Tez çalışması kapsamındaki ana amaç geleneksel petrokimya kökenli PU'ların çevresel etkilerini azaltarak daha sürdürülebilir ve çevre dostu alternatif PU geliştirmektir.

Özellikle PU ile yapılan araştırmalarda hint, keten tohumu, kenevir tohumu gibi yenilemeyen, ayçiçek, mısır, soya gibi yenilebilen yağlar ya da kullanılmış pişirme

yağı, terpen, şeker, tanen gibi biyokütlelerden PU sentezine yönelik çalışmalar hız kazanmıştır, ayrıca PU'yu tamamen biyo temelli halle getirebilmek adına biyo-izosiyanatlar ile ilgili çalışmalar da devam etmektedir. PU farklı sektörlerde tüketimi çok fazla olan bir maddedir, bu nedenle atık PU'ların çevreye verdiği zararda azımsanamayacak boyuttadır. Biyo-PU'ların sentezinde çevreye daha az zararlı bileşenler kullanılacağından dolayı çalışmamız oldukça önemlidir. Atık PU'lar genellikle büyük miktarda yer kaplarlar, taşınmaları, depolamaları, yeniden işlenmeleri ve geri dönüştürülmeleri teknik olarak çok zordur, çevreye zararlı kimyasal maddelerin sızmasına, yanmaları neticesinde toprak, su ve havada istenmeyen kirliklerin oluşmasına neden olurlar.

Çalışmadaki amacımız kaplamalı kumaş sektörüne yönelik, MOF içeren ve içerdiği MOF'lar sayesinde antibakteriyel özellik gösteren PU film sentezi gerçekleştirmek ve ticari ürünlerle kıyaslayarak performansını değerlendirmektir. Kaplamalı kumaşlar, farklı yapıdaki ve ağırlıktaki örme, dokuma ya da dokusuz yüzeylerin yüzeyinin polimer, kauçuk, silikon gibi malzemelerle oluşturulduğu yapılardır ve sahip oldukları özellikler nedeni ile çadırdan koltuk döşemesine, medikal yara örtülerinden cerrahi önlüklere, yastık kılıflarından yatak koruyucu aksesuarlara, koruyucu işçi kıyafetlerinde sıcak hava balonlarına kadar birçok farklı sektörde kullanılmaktadır ve kullanımının artacağı öngörülmektedir. Bu çalışmada doğada kolay bulunabilir ve ucuz olan ESO ile farklı halka açılma ajanları ve farklı izosiyanatlar kullanılarak poliol sentezinin gerçekleştirilmesi ve sentezlenen poliol kullanılarak kaplamalı kumaş sektöründe kullanıma yönelik film yapılabilir PU sentezi araştırılmıştır. Amaç, artan doğal içerik oranı ile PU'nun biyouyumluluğunu güçlendirmek, doğal kaynaklara eğilimi artırarak petrol temelli kaynakların kullanımı azaltan yenilikçi bir teknoloji yaratmak ve biyobozunurluğu bitkisel temelli olması nedeniyle daha iyi olduğu düşünülen PU film sentezi gerçekleştirmektir.

Tez çalışmasında ayrıca literatür taramaları sonucunda antibakteriyel özellik gösterdiği bulunan bakır ve çinko temelli MOF'ların kaplamalı kumaş sektöründe kullanıma uygun olup olmadığı araştırılmış ve ticari antibakteriyel ajanlar yerine ikame edilip/edilemeyeceği incelenmiştir. Yapılan araştırmalar neticesinde MOF olarak metal olarak antibakteriyel etkinliğinin iyi olduğu bilinen bakır temelli CuBTC ve çinko temelli ZIF-8 sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda

kaplamalı kumaş sektöründe MOF temelli bileşiklerin antibakteriyel ajan olarak kullanılmasına yönelik çalışmaların temeli atılmış olacaktır.

1.3 Hipotez

Son yıllarda hem endüstriyel gelişmeler hem de literatürde yapılan çalışmalar bu tez çalışması kapsamında ilk aşamada ticari olarak temin edilen PU'lara CuBTC ve ZIF-8 ilave edilerek transfer kaplama metodu ile polyester (PET) kumaş kullanılarak CuBTC-PU/PET ve ZIF-8-PU/PET kumaşları üretilmiştir. Bu kumaşların antibakteriyel olduğu varsayımından yola çıkılarak antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Ayrıca ticari alternatiflere göre performansları farklı testler ile ölçülerek kıyaslanmıştır. Yapılan literatür araştırmaları neticesinde CuBTC ve ZIF'8'in sahip oldukları metal iyonlarından dolayı antibakteriyel özellik göstereceği ve kafes yapısından dolayı kaplamalı kumaşın insan teni ile temas etmesi durumunda bile kumaştan tene herhangi bir madde geçişinin olmayacağı ve bu nedenle özellikle cerrahi önlük, hastane kullanımına yönelik yastık, yorgan ve yatak kılıflarında yapımında kullanılabileceği öngörülmektedir. Bu özellikleri nedeni ile kaplamalı kumaşın irritasyona sebep olmayacağı ve sitotoksik özellik göstermeyeceği düşünülmektedir. Tez çalışmasının devamı niteliğinde özellikle elde edilen kumaşların irritasyon, sensitasyon ve sitotoksisite özellikleri araştırılacaktır.

İkinci varsayım ESO'dan farklı subsituent bileşenler kullanarak biyo-poliol sentezidir. Sentez neticesinde farklı OH sayılarına sahip biyo-poliol sentezleri başarılı olarak gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda tez çalışmasının devamı niteliğinde, ESO'dan farklı subsituent bileşenler ve farklı katalizörler kullanılarak poliol sentezi reaksiyonu aydınlatılacaktır.

Üçüncü bir varsayım olarak CuBTC ve ZIF-8'in hazırlanan PU karışımına katılmadan doğrudan PU sentezinde kullanılabileceği öngörülmektedir. Bu sayede PU sentezinde ilave edilen MOF yapıları, PU'nun yapısına katılarak, özellikle kaplamalı kumaş sektöründe dezenfektanlarla silinme ya da yıkamaya karşı azalan antibakteriyel aktivite değerinin değişmeyeceği öngörülmektedir.

2
POLİÜRETANLAR

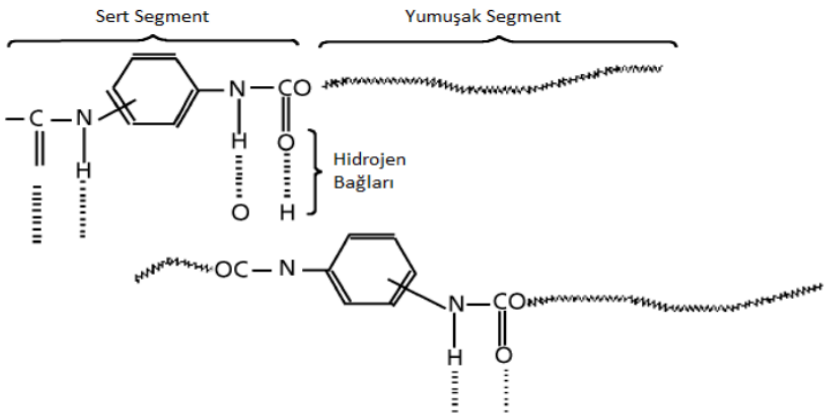
2.1 Poliüretan Tanımı

Son yıllarda hem endüstriyel gelişmeler hem de literatürde yapılan çalışmalar PU'lar polimer ailesinin içerisinde yer alan, günümüzde sahip olduğu üstün özellikleri nedeni ile pek çok sektörde çok farklı amaçlar için kullanılan önemli bir madde grubudur [23, 24, 25]. PU'ların ilk ortaya çıkışı 1849 yılında Charles Adolphe Wurtz ve ve arkadaşlarının üretan kimyasını keşfetmesi ile başlamıştır. Wurtz izosiyanat ve alkol reaksiyonun temellerini atmıştır. Tarihsel gelişimi incelendiğinde 1937 yılında ticari olarak ilk kez Otto Bayer ve IG Farben'de çalışan çalışma tarafından Almanya'da keşfedildiği ve bu zamandan başlayarak farklı kullanım alanlarının geliştirildiği gözlemlenmiştir. PU ilk keşfedildiği yıllarda, elyaf ve esnek köpük üretimine odaklanıldığı, ayrıca 2. Dünya savaşı esnasında uçak kaplaması yapımında sınırlı ölçüde kullanıldığı görülmüştür. 1952 yılında ticari poliizosiyanatların bulunabilirliği ile,1954 yılında esnek PU köpük üretimi başlamıştır. PU'lar günümüzde çok yüksek miktarlarda üretilen, darbe dayanımları, mükemmel biyouyumlulukları, çözücülere karşı göstermiş oldukları direnç ve esnek olmaları nedeniyle, biyomedikal, kaplama, tekstil ve otomotiv sektörleri gibi geniş bir uygulama alanına sahip malzemeler oldukları için hem endüstriyel olarak hem de bilim dünyasında çok fazla araştırma alanına sahip malzemelerdir [26].

2.2 Poliüretan Yapısı ve Sentezi

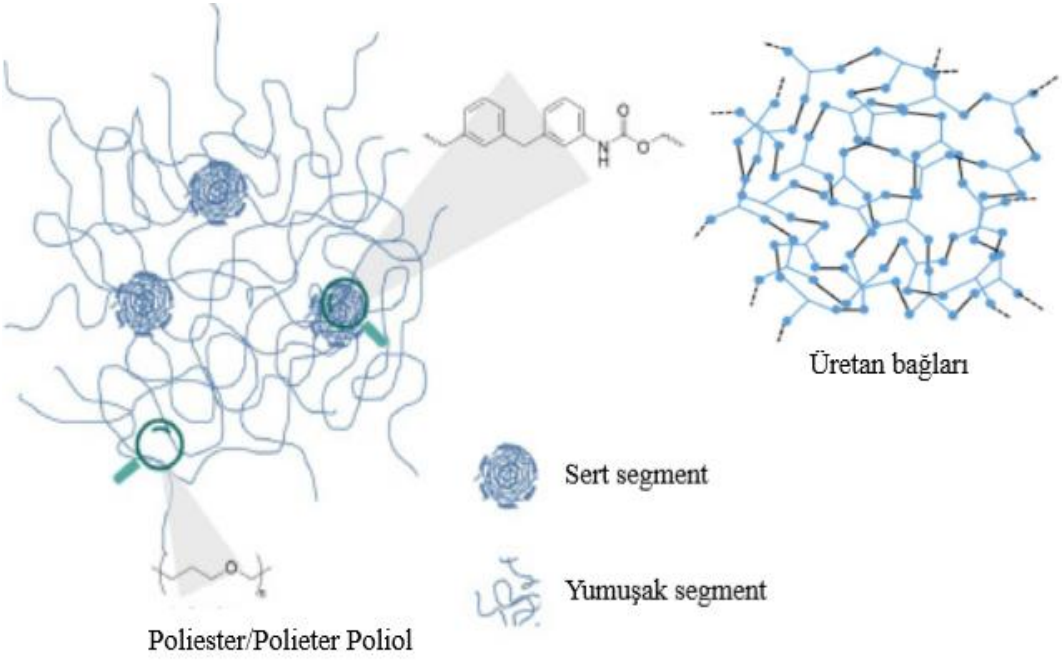
PU'lar, ile diizosiyanatların veya polimerik izosiyanatların uygun katalizör ve katkı malzemeleri varlığında ekzotermik reaksiyonları sonucu oluşan bileşiklerdir. Diizosiyanatların çeşitliliği ve çok çeşitli poliollerin geniş kullanım alanları sebebiyle, spesifik uygulamaların ihtiyaçlarını karşılayacak çok çeşitli malzemeler üretilebilmektedir. PU üretiminde kullanılan diizosiyanatın, poliolün ve kullanılan çözücünün tipi reaksiyonun hızını etkiler ve reaksiyon hızının değişmesi ile birlikte ürünün özellikleri değişebilir. Örneğin PU sentezinde kullanılan poliollerin molekül ağırlıklarının değişmesi ile istenilen özellikte PU sentezlenebilir [27]. PU'lar genellikle iki kısımdan oluşu sert kısımlar alifatik ve aromatik

diizosiyanatlar ve zincir uzatıcı olarak kullanılan düşük molekül ağırlıklı diol ya da diaminlerin birbirine bağlanmaları ile oluşur, yumuşak kısımlar ise genellikle poliester ya da polieter diollerdir. PU sentezinde polioller, izosiyanatlar ve zincir uzatıcılar temel hammaddeler ve bunlara ilave olarak çözücü, çapraz bağlama ajanı, katalizör gibi yardımcı maddeler kullanılır [28, 29]. PU'nun yapısının şematik görünümü Şekil 2.1'de verilmiştir [29].



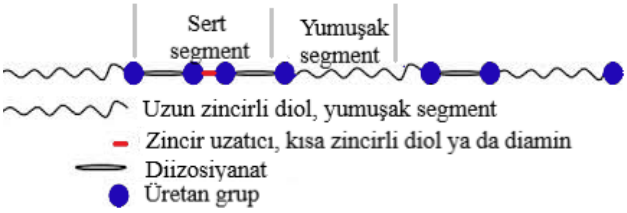
Şekil 2. 1 PU yapısının şematik görünümü [29]

Çapraz bağlanmış bir PU'da yumuşak ve sert segmentler Şekil 2.2'de görülmektedir [34].



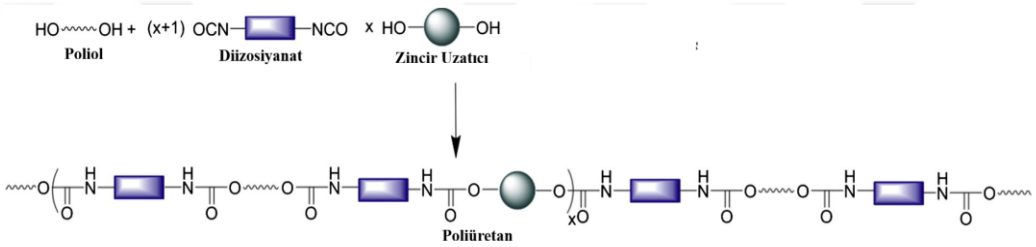
Şekil 2. 2 Çapraz bağlanmış PU yapısının şematik görünümü [34]

Genel olarak diizosiyanatlar ile kısa zincirli ya da diamin ve uzun zincirli diollerin sırasıyla sert ve yumuşak segmentleri oluşturduğu poliüretan yapısı Şekil 2.3'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2. 3 Yumuşak ve sert segmentlerin blok kopolimer PU zincirindeki diyagramı

PU reaksiyonunun genel mekanizması Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



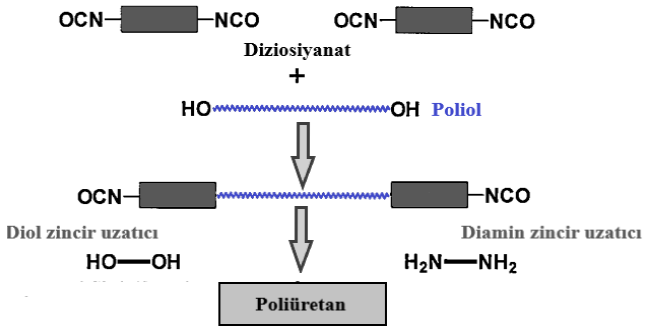
Şekil 2. 4 PU sentez mekanizması [30]

PU sentezleri izosiyanat grubundaki karbon atomu üzerine alkoksit iyonunun saldırısı ile başlamaktadır. Karbon atomu üzerindeki pozitif yük nedeni ile reaksiyon hızlanır, aromatik izosiyanatlarla olan sentezlerin daha hızlı olmasının temel nedeni de budur.

PU sentezinde son yıllarda petrokimyasal temelli hammaddelerin yerini çevresel endişelerden dolayı son yıllarda yenilenebilir kaynaklardan elde edilen poliol ve izosiyanatlar almıştır. Kastor yağı, hint yağı, soya yağı gibi bitkisel yağların pentaeritrol, trimetil propan ya da gliserol ile transesterifikasyonu sonucu elde edilir [25].

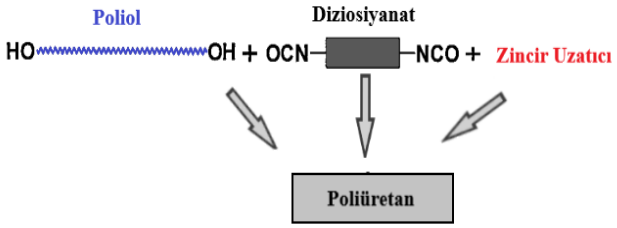
PU'lar tek basamaklı sentezlenebileceği gibi sentez iki basamaklı ya da üç basamaklı da sentezlenebilir. Ön polimerizasyon yöntem olarak bilinen iki aşamalı sentez rotasında ilk aşama, poliolün bir kısmının izosiyanat ile reaksiyonunu içerir, bu aşamada poliol hesaplanan stokiyometrik miktarda izosiyanat ile ön polimer oluşturmak amacı ile reaksiyona girer. Ön polimerizasyon tekniğinin ikinci aşaması ise, elde edilen ön polimerin yüksek ağırlıklı PU'ya dönüştürülmesini içerir. Bu

aşamada, poliolün kalan kısmı ile birlikte bir diol ya da diamin bileşiği zincir genişletici olarak reaksiyon ortamına ilave edilir.[28]. Ön polimerizasyon tekniği ile PU sentezi Şekil 2.5'te verilmiştir [28].



Şekil 2. 5 Ön polimerizasyon ile PU sentez mekanizması [28]

PU'ların hazırlanmasındaki diğer bir sentez yöntemi olan tek aşamalı PU sentezinde ise, hesaplanan miktardaki poliol, diizosiyanat ve zincir uzatıcı aynı anda reaksiyon sistemine ilave edilir. Tek aşamalı sentezde reaksiyonun ilerleyişi katalizör ile kontrol edilebilmektedir. Tek aşamalı PU sentezi Şekil 2.6'da verilmiştir [28, 31].



Şekil 2. 6 Tek aşamalı PU sentezi [28]

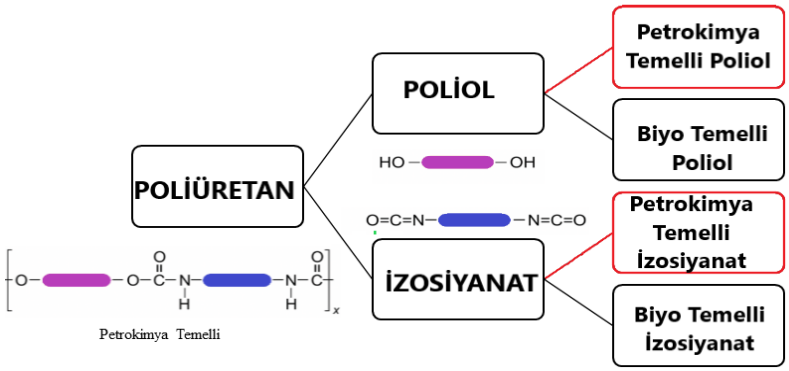
PU sentezinin ilerleyişi izosiyanatın reaktörde azalmasına bağlı olarak izlenir. NCO'nun miktarı titrimetrik olarak ölçülebildiği gibi, FTIR ile NCO pikinin varlığına göre de belirlenebilir. PU sentezinde en önemli pikler 2270-2280 cm^{-1} aralığında görünen –NCO piki, 3360-3380 cm^{-1} aralığında görülen –NH piki ve 3530-3550 cm^{-1} aralığında görülen –OH pikidir. Tablo 2.1'de FTIR analizinde görülen pikler ve detayları verilmiştir.

Tablo 2. 1 PU'nun FTIR analizindeki karakteristik pikler [28, 29]

Dalga Boyu	Pik Detayı	Dalga Boyu	Pik Detayı
1600	Aromatik (C=C)	2270-2280	-NCO
1680-1690	Üre –C=O	3360-3380	-NH
1720-1730	Üretan –C=O	3530-3550	-OH

2.3 Poliüretan Sentezinde Kullanılan Kimyasallar

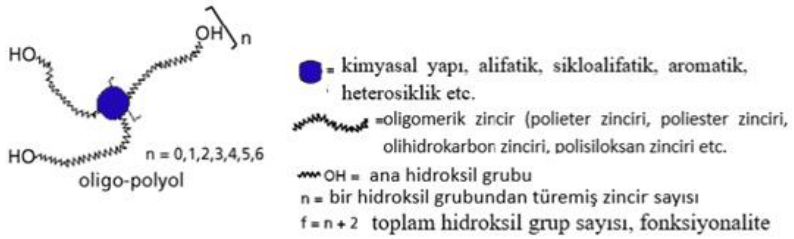
Poliol ve izosiyanatlar genel olarak elde ediliş kökenlerine göre sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma Şekil 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2. 7 Poliol ve izosiyanatların genel sınıflandırması

2.3.1 Polioller

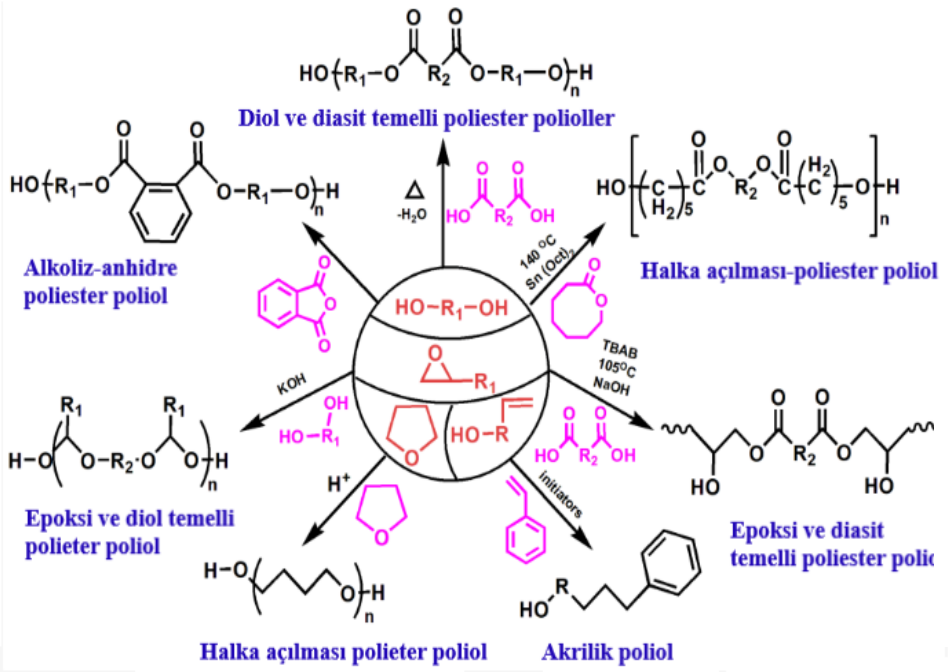
Polioller PU sentezinde kullanılan en önemli bileşikler olup yapılarında hidroksil grubu içerirler, eğer yapılarında iki hidroksil grubu içerirlerse diol olarak adlandırırlar [27]. Polioller, hidroksil (OH) grubu içeren ve izosiyanatlar ile ekzotermik reaksiyon vererek PU polimerlerinin en önemli yapısal grubu olan üretan [-NH-COO-] bağlarını oluşturan bileşiklerdir [28]. Poliolün yapısı elde edilecek PU'nun özelliğini doğrudan etkiler. Tipik olarak polioller ortalama molekül ağırlığına sahip 2 ve 8 reaktif grupla üretilir, molekül ağırlıkları genel olarak çok değişken olmakla birlikte 200-8.000 g mol^{-2}'dir. Polioller birden fazla OH içerdiği zaman oligopoliol olarak adlandırılır. PU sentezinde kullanılan bir oligopoliolün yapısı Şekil 2.8'de verilmiştir [29,30,31].



Şekil 2. 8 Oligo poliolün kimyasal yapısı [29]

Polioller yapılarına göre iki grupta incelenebilir. Birinci gruba propilen glikol, etilen glikol, dietilen glikol, 1,4-bütandiol, gliserin, neopentil glikol, trimetilol

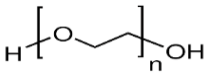
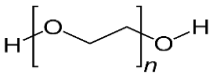
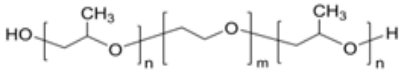
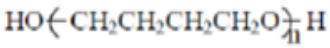
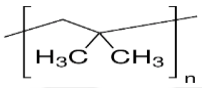
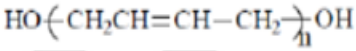
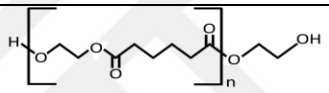
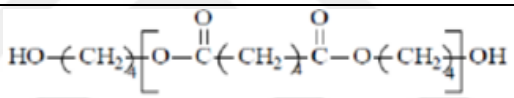
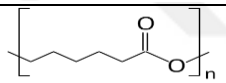
propanol gibi düşük molekül ağırlıklı diol-, triol-, tetraoller dâhil edilmektedir. PU sentezinde dioller zincir uzatıcı olarak kullanılırken triol ve tetraoller de çapraz bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. İkinci grupta ise fonksiyonalitesi 2-8 arasında OH/molekül olan ve molekül ağırlığı 300-10000 Da aralığında olan düşük molekül ağırlıklı polimerler bulunmaktadır. Petrol kaynaklarından elde edilen poliollerin sınıflandırılması Şekil 2.9'da verilmiştir [30]. Ticari olarak bulunan polioller polieterler, poliesterler, polikaprolaktonlar, polikarbonatlar, poliamidler ve akrilik poliollerdir. Poliesterler polioller diğer polimerlerle uyumlu olmalarının yanında, sahip oldukları kimyasallara karşı direnç, yüksek aşınma dayanımı, yağlara karşı dayanıklılık gibi üstün özellikleri nedeniyle oldukça geniş kullanım alanına sahiptirler. Polieterler polioller ise iyi aşınma dayanımı, düşük sıcaklıklarda esneklik ve düşük sıcaklık esnekliği, yüksek aşınma dayanımı ve yıpranma esnekliğine sahiptirler, ayrıca hidroliz dirençleri poliesterle kıyaslandığında daha yüksektir. Polikaprolaktonlar düşük sıcaklık performansı ve hidrolize karşı oldukça yüksek direnç gibi özelliklere sahiptir. Termoplastik poliüretanların hidrolitik özelliği Polieter > Polikarolakton > Poliester sırasına göre artış gösterir. Genel olarak termoplastik poliüretanlar mineral yağlara ve dizel yağlarına karşı dayanıklılık gösterir. Hegzan, heptan gibi apolar çözücülerden etkilenmez. Termoplastik poliüretanlar için dimetil formamid, tetrahidrofuran ve dimetilasetamid, dimetilsulfoksit gibi polar çözücüler iyi çözücülerdir [28, 29, 30]



Şekil 2. 9 Poliollerin sınıflandırılması [32]

En çok kullanılan polioller Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2. 2 En çok kullanılan polioller ve kimyasal yapıları [33]

Poliol	Kısaltması	Kimyasal yapı
Polietilen oksit	PEO	
Polietilen glikol	PEG	
Polipropilen oksit	PPO	
Politetrametilen oksit	PTMO	
Poliizobütilen	PIB	
1,4 Polibütandien diol	PBD	
Polietilen adipat	PEA	
Politetra metilen adipat	PTMA	
Polikaprolakton	PCL	

2.3.1.1 Poliollerin özellikleri

Poliollerin PU sentezinde kullanılabilmeleri için, sentezlenecek PU'nun kullanım yerine göre belirli özelliklere sahip olması gerekmektedir [34]. Polioller hidroksil sayıları (OH sayısı, mg KOH/g) ile karakterize edilen bileşenler olup, molekül ağırlıklarının artmasıyla hidroksil sayıları da düşmektedir. Yüksek molekül ağırlığına ve dolayısı ile düşük OH sayısına sahip olan polioller esnek PU sentezinde kullanılırken, düşük molekül ağırlığına ve dolayısı ile yüksek OH sayısına sahip olan polioller rijit köpük gibi daha sert formda PU sentezinde kullanıma elverişlidir. Polioller elde ediliş yöntemlerine göre petrokimya temelli ya da biyo temelli olabilmektedirler. En çok kullanılan polioller etilen glikol (EG), dietilen glikol (DGE), 1,3-propanediol (PDO), 2-metil-1,3-propanediol (MPDO), 1,4-butandiol (BDO)'dur. Bu düşük fiyatlı moleküller iyi hidrolitik, iyi abrasyon dayanımı gibi üstün özelliklere sahip PU sentezinde önemli rol oynarlar [37].

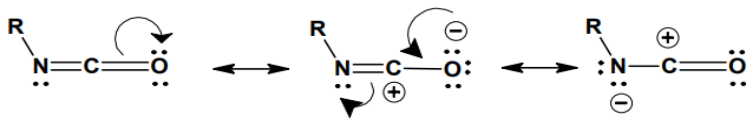
Tablo 2. 3 Poliol türlerine göre en çok kullanılan polioller ve kimyasal yapıları [36] [26]

Poliol Yapısı	Avantajları	Dezavantajları
Propilen oksit ve etilen oksit temelli polieter polioller	Hidrolitik kararlılık, fiyat, viskozite, esneklik	Oksidatif kararlılık, modülüs/dayanıklılık, termal kararsızlık, yanmazlık
Alifatik poliester polioller	Oksidatif kararlılık, modülüs/dayanım	Viskozite, hidrolitik kararlılık
Aromatik poliester polioller	Yanma geciktiricilik, modülüs/sertlik	Viskozite, düşük esneklik
Tetrahidrofuran temelli polieter polioller	Hidrolitik kararlılık, modülüs/dayanıklılık	Oksidatif kararlılık, viskozite, fiyat
Polikarbonat polioller	Hidrolitik/oksidatif kararlılık, modülüs/dayanıklılık	Viskozite, fiyat
Akrilik polioller	Hidrolitik/oksidatif kararlılık, sertlik	Viskozite, fiyat, düşük esneklik
Polibütadien polioller	Düşük sıcaklık esnekliği, çözücü dayanıklığı	Viskozite, termal oksitlenebilirlik, fiyat

2.3.2 İzosiyanatlar

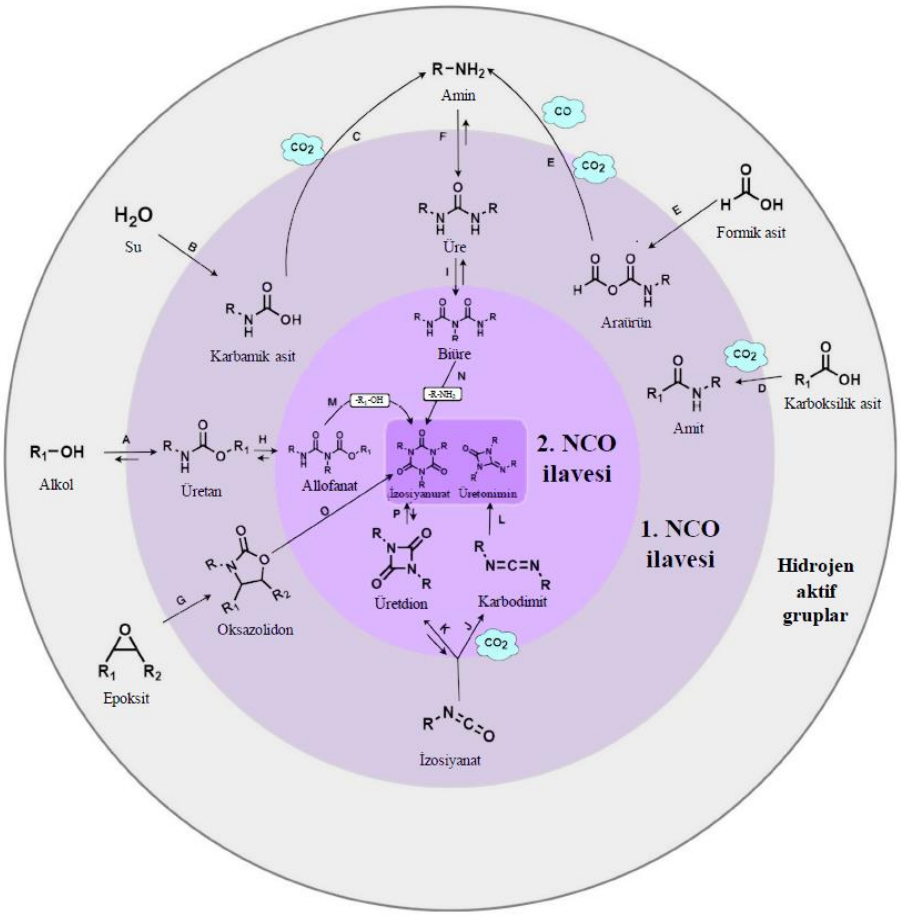
Tüm izosiyanatların ortak noktası, aromatik veya alifatik bir moleküle bağlı -N=C=O grubu, bir veya daha fazla fonksiyonel grubun varlığıdır. Bir izosiyanat grubunun reaktivitesi ile grubun doymamış doğası ve karbon atomlarının elektrofilik doğası arasında bir bağlantı vardır [38] Aktif hidrojenli nükleofiller içeren moleküller, birincil ve ikincil aminlerle reaksiyonlar sırasında izosiyanatlarla etkili bir şekilde reaksiyona girerek üre bileşikleri oluşturur ve alkoller ve fenollerle karbamat bileşikleri oluşturur. İzosiyanat molekülünün yapısı elektronları çıkarabilen veya negatif nitrojeni başka şekilde stabilize edebilen ikame ediciler içeriyorsa izosiyanat grubunun reaktivitesi artacaktır. Bundan dolayı aromatik izosiyanatların reaktivitesi genel olarak alifatik izosiyanatlarla kıyaslandığında daha yüksektir [39,40]

İzosiyanat grubunun hidrojen aktif bileşiklerle yüksek reaktivitesi, Şekil 2.10'da verilen rezonans yapılarıyla açıklanmaktadır [40] [41].



Şekil 2. 10 İzosiyanatların rezonans hali [40]

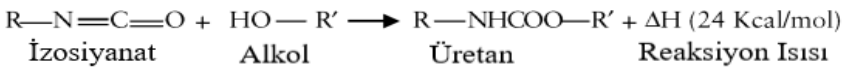
İzosiyanatlarda elektron yoğunluğu oksijen atomunda yüksek, karbon atomunda ise düşüktür. Bunun sonucu olarak, karbon atomu pozitif bir yüke sahip olmasına rağmen, oksijen atomu negatif bir atom ve azot atomu bir ara negatif yükse sahiptir. İzosiyanatların hidrojen aktif bileşiklerle reaksiyonu aslında karbon-azot çift bağına bir ekleme şeklindedir. Oldukça reaktif bir yapıya sahip olan izosiyanatlar, ortamda bulunan bileşenler ya da kendisi ile reaksiyona göre istenmeyen yapılar oluşmasına bu reaksiyonlar Şekil 2.11'de verilmiştir [42,43].



Şekil 2. 11 İzosiyanatların aktif oksijen taşıyan gruplarla reaksiyonları [42]

2.3.2.1 İzosiyanatların Alkoller ile Reaksiyonu

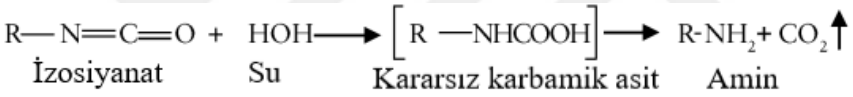
Alkollerin izosiyanatlar ile reaksiyonu, ekzotermik bir reaksiyon olup PU sentezinin ana reaksiyonu oluşturmaktadır. Şekil 2.12'de izosiyanatların alkollerle reaksiyon mekanizması gösterilmiştir [29, 44, 46].



Şekil 2. 12 İzosiyanatların alkollerle reaksiyonu

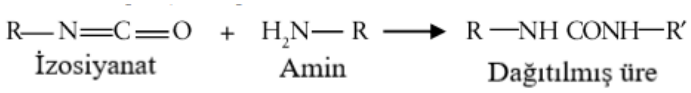
2.3.2.2 İzosiyanatların Su ile Reaksiyonu

İzosiyanatların su ile reaksiyonu neticesinde kararsız karbamik asit oluşur ve reaksiyon esnasında CO_2 gazı ortaya çıkar, özellikle PU köpük üretiminde hücresel yapıyı sağlamak için CO_2 gazı önemlidir, bu nedenle PU köpük üretiminde suyun şişirici ajan olarak kullanımı oldukça yaygındır. Şekil 2.13'te izosiyanatların su ile reaksiyonu görülmektedir [29, 44].



Şekil 2. 13 İzosiyanatların su ile reaksiyonu

İzosiyanatların su ile reaksiyonu oldukça komplektir ve ortamda ilk olarak oluşan karbamik asit bileşiğinden sonra reaksiyon sonlanmaz, daha sonra karbamik asit amine ayrışır. Sentez esnasında ortaya çıkan amin çok reaktif olduğundan dolayı ortamda ikinci bir izosiyanat varlığında, çok hızlı reaksiyona girerek, simetrik bir yapı olan dağıtılmış üre oluşturur. İzosiyanatların amin ile reaksiyonu Şekil 2.14'te verilmiştir [28,44].

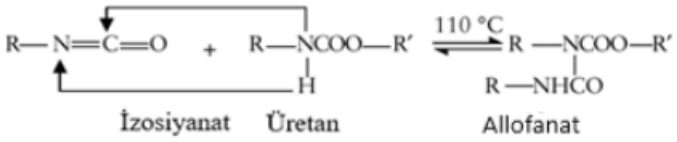


Şekil 2. 14 İzosyanatların amin ile reaksiyonu [29]

2.3.2.3 İzosiyanatların Üretan ile Reaksiyonu

İzosiyanatların üretan ile çapraz bağlanarak reaksiyona girmesi ile allofanat oluşumu gerçekleşir [28, 44, 47]. Allfonat oluşumunun olabilmesi için yüksek sıcaklıklara gereksinim duyulmaktadır, bunun sebebi karbonil gruplarının elektron

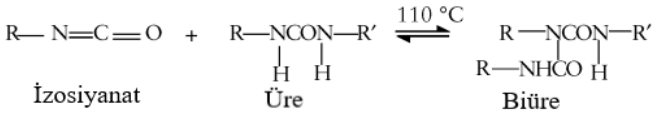
çekici etkisi ve bu sebeple üretan gruplarının aminik gruplardan daha düşük reaktiviteye sahip olmasıdır, tersine çevrilebilir bir reaksiyon olan allofanat oluşumu için 110 ºC ve üzerinde bir sıcaklık gereklidir. İzosiyanatların üretan ile reaksiyonu Şekil 2.15'de verilmiştir [29].



Şekil 2. 15 İzosiyanatların üretan ile reaksiyonu [29]

2.3.2.4 İzosiyatların Üre ile Reaksiyonu

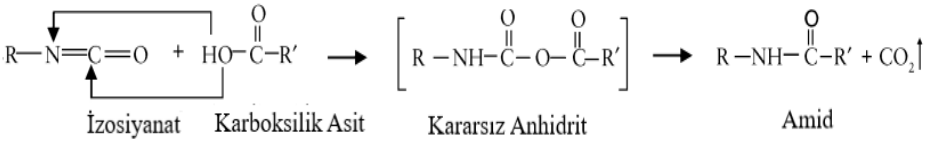
İzosiyanatların üre ile reaksiyonu, izosiyanatların üretan ile reaksiyonuna benzer, üre ve izosiyanat arasında reaksiyon olabilmesi için 110ºC ve üzerinde bir sıcaklık gereklidir, reaksiyon sonucunda biüre oluşur. Allofanat ve biüre oluşum mekanizması birbirine oldukça benzemektedir [48]. Eğer PU sentezi esnasında reaksiyon karışımına gerekenden fazla izosiyanat eklenirse üre oluşumu meydana gelebilir, bunun olabilmesi için reaksiyon sıcaklığının da 110ºC'nin üzerine çıkması gerekmektedir. İzosiyanatlar ve üre arasındaki reaksiyon şekilde verilmiştir. Şekil 2.16'da izosiyanatların üre ile reaksiyonu verilmiştir [29].



Şekil 2. 16 İzosiyanatların üre ile reaksiyonu [29]

2.3.2.5 İzosiyanatların Karboksilik Asit ile Reaksiyonu

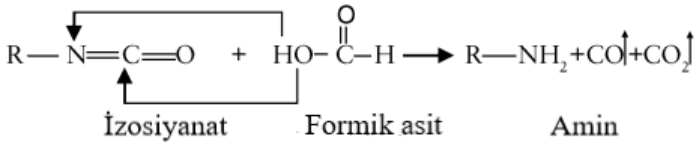
İzosiyanatların karboksilik asitlere karşı reaktivitesi, amin, alkol ve suya göre daha azdır. İzosiyanatların karboksilik asit ile reaksiyonu neticesinde CO_2 gazı açığa çıkar [29,49]. İzosiyanatların karboksilik asit ile reaksiyonu Şekil 2.17'de verilmiştir [29].



Şekil 2. 17 İzosiyanatların karboksilik asit ile reaksiyonu [29]

2.3.2.6 İzosiyanatların Formik Asit ile Reaksiyonu

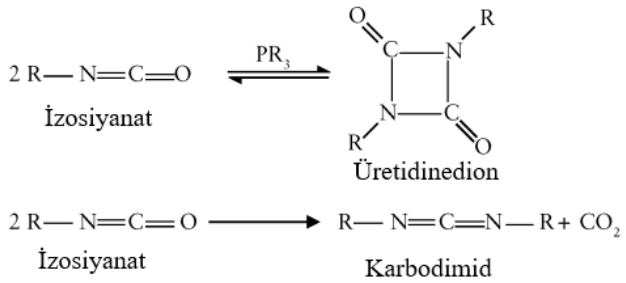
İzosiyanatlar karboksilik asit de olduğu gibi formik asitle de reaksiyona girdiğinde CO_2 ve bununla birlikte CO gazı açığa çıkar. İzosiyanatın formik asit ile reaksiyonu Şekil 2.18'de verilmiştir [29].



Şekil 2. 18 İzosiyanatların formik asit ile reaksiyonu [29]

2.3.2.7 İzosiyanatların Dimerleşmesi

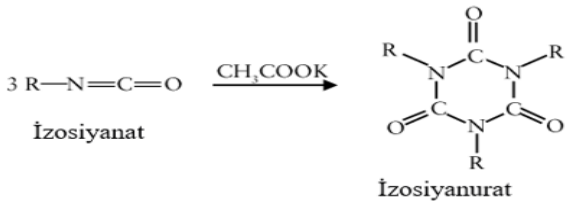
İzosiyatların dimerleşmesi kendiliğinden ya da bir katalizör varlığında meydana gelir, örneğin trialkil fosfin dimer oluşumunu güçlü bir şekilde katalizleyebilir. Özellikle, aromatik izosiyanatların dimerleşmesi sonucunda üretidinedionlar ve karbodimidler oluşur. İzosiyanatların dimerleşme reaksiyonu Şekil 2.19'de verilmiştir [29].



Şekil 2. 19 İzosiyanatların dimerleşmesi [29]

2.3.2.8 İzosiyanatların Trimerleşmesi

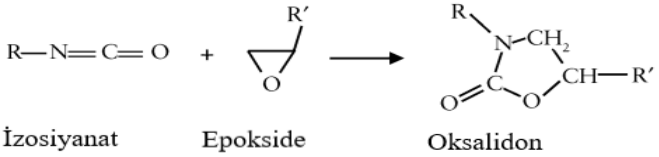
İzosiyanatların trimerizasyonu hem alifatik hem de aromatik izosiyanatlarda meydana gelir. İzosiyanatların trimerleşmesi sonucunda izosiyanurat meydana gelir [28, 50]. Reaksiyon, aşırı izosiyanatların (izosiyanat indeksi = 200-600) varlığında izosiyanürik köpüklerin ve üretan izosiyanürik köpüklerin üretiminde kullanılır. İzosiyanatların trimerleşme reaksiyonu Şekil 2.20'de verilmiştir [29].



Şekil 2. 20 İzosiyanatların trimerleşmesi [29]

2.3.2.9 İzosiyanatların Epokside Gruplar ile Reaksiyonu

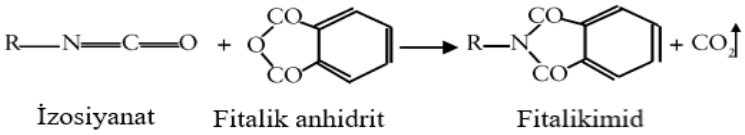
İzosiyanatların epokside halkalarla reaksiyonu sonucunda siklik üretanlar (oksazolidonlar) ortaya çıkar. İzosiyanatların epokside gruplar ile reaksiyonu şekilde verilmiştir. İzosiyanatların epokside gruplar ile reaksiyonu Şekil 2.21'de verilmiştir [29].



Şekil 2. 21 İzosiyanatların epokside gruplar ile reaksiyonu [29]

2.3.2.10 İzosiyanatların Siklik Anhidritler ile Reaksiyonu

İzosiyanatların siklik anhidritler ile reaksiyonu sonucu siklik imidler oluşur, reaksiyonun ilerleyişi Şekil 2.22'de verilmiştir [29].

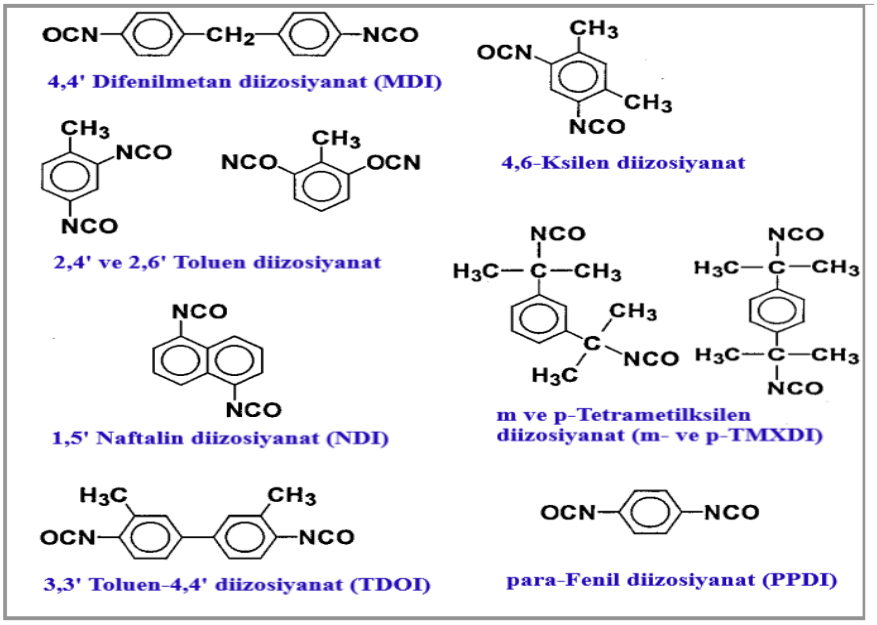


Şekil 2. 22 İzosiyanatların siklik anhidritler ile reaksiyonu [29]

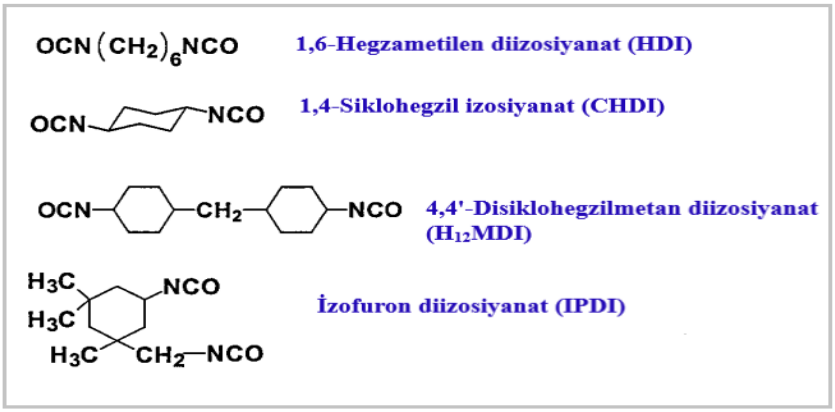
2.3.3.11 İzosiyanatların Sınıflandırılması

PU'lar için çok fazla sayıda poliol kullanılmasına karşın kullanılan izosiyanat sayısı çok azdır. İzosiyanatların çok büyük bir bölümü petrokimyasal kökenlidir, son yıllarda biyo-izosiyanatlar üzerine çalışmalar yapılmaktadır ve çok az miktarda ticarileşmiş ürün bulunmaktadır [29,50,51]. Toluen diizosiyanat (TDI) ve difenilmetan 4,4 diizosiyanattır (MDI), PU üretiminin büyük bir bölümünde kullanılan izosiyanatlardır. İzosiyanatlar aromatik ya da alifatik yapıda olabilir. PU

sektöründe kullanılan aromatik ve alifatik diizosiyanatlar Şekil 2.23 ve Şekil 2.24'de verilmiştir [28].



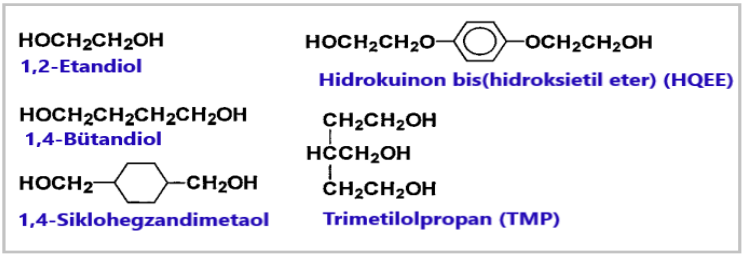
Şekil 2. 23 PU sentezinde kullanılan aromatik diizosiyanatlar [28]



Şekil 2. 24 PU sentezinde kullanılan alifatik diizosiyanatlar [28]

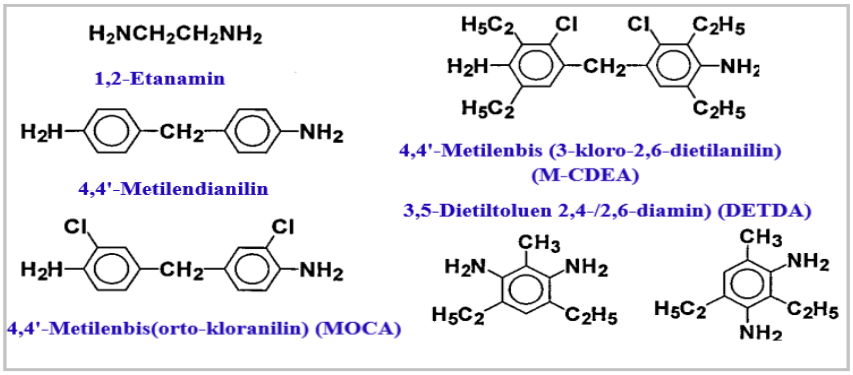
2.3.3 Zincir Uzatıcılar

Zincir uzatıcılar genellikle izosiyanat yapılarını bağlama özelliğine sahip, nispeten düşük molekül ağırlıklı, çapraz bağlayıcılara benzeyen, fakat fonksiyonelitelerinin 2'den büyük olması ile onlardan ayrılan kimyasal maddelerdir. Zincir uzatıcılar alkol ya da amin temelli olabilmektedir [29, 51]. PU sentezinde en çok kullanılan alkol temelli zincir uzatıcılar Şekil 2.25'de verilmiştir.



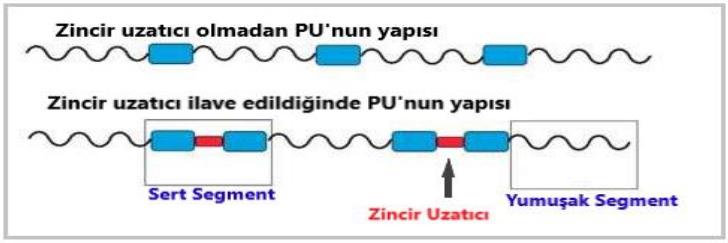
Şekil 2. 25 Alkol temelli zincir uzatıcılar [28]

PU sentezinde alkol temelli zincir uzatıcıların yanı sıra amin temelli zincir uzatıcılar da kullanılmaktadır (Şekil 2.26).



Şekil 2. 26 Amin temelli zincir uzatıcılar [28]

Zincir uzatıcı ilave edildiğinde PU'nun yapısındaki değişim Şekil 2.27'de verilmiştir. Zincir uzatıcı sert ve yumuşak segment arasında bağlayıcı görevini görmektedir.



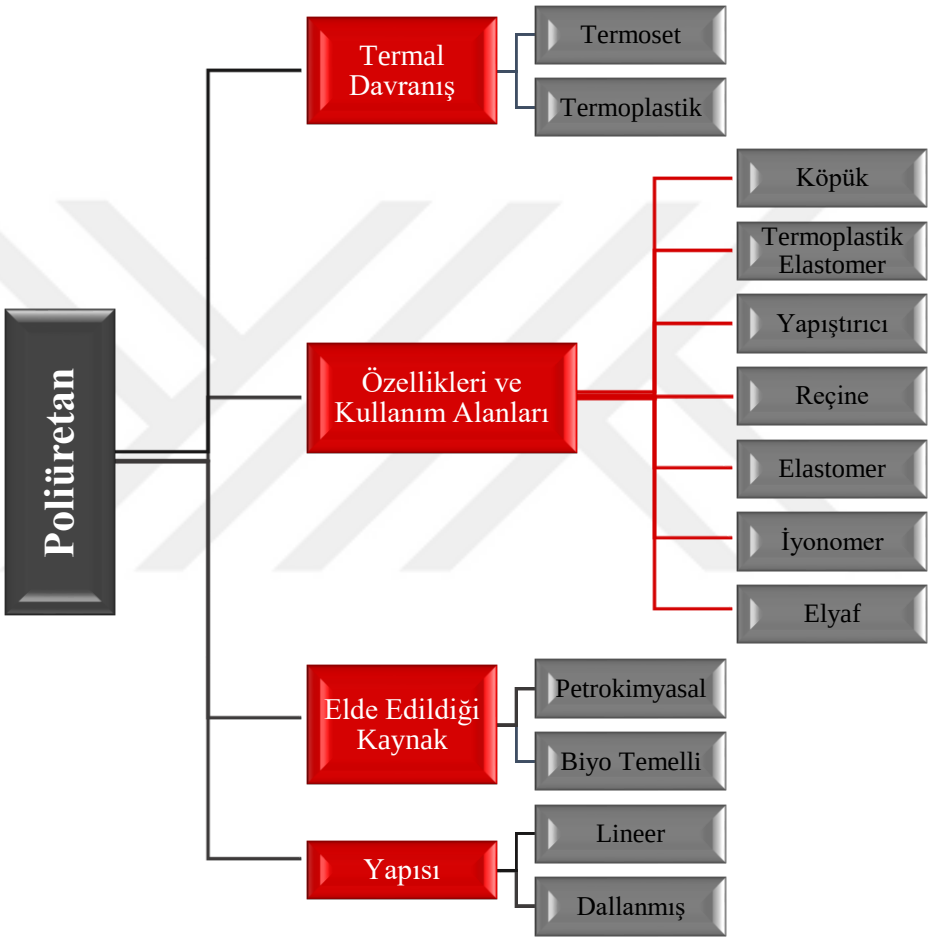
Şekil 2. 27 Zincir uzatıcı ilave edildiğinde PU yapısındaki değişim [52]

PU sentezinde kullanılan zincir uzatıcının özelliği elde edilen PU'nun yapısını etkilemektedir [53]. Rogulska ve ark. tarafından yapılan çalışmada sulfandibis (benzene-1-4-diloksi) dietanol kullanılmış, kullanılan zincir uzatıcı kırılma indeksini yükseltmiş ve yapışma özelliklerini artırmıştır [54]. Su ve ark. tarafından yapılan çalışmada zincir uzatıcı olarak oktafloro-N-81,3-di-droksi-2-metilpropan-

2-yl) pentamid (ODMP) kullanılmıştır ve zincir uzatıcı kopma mukavemetini ve hidrofobik özelliğini artırmış, mükemmel kimyasal direnç sağlamıştır [55].

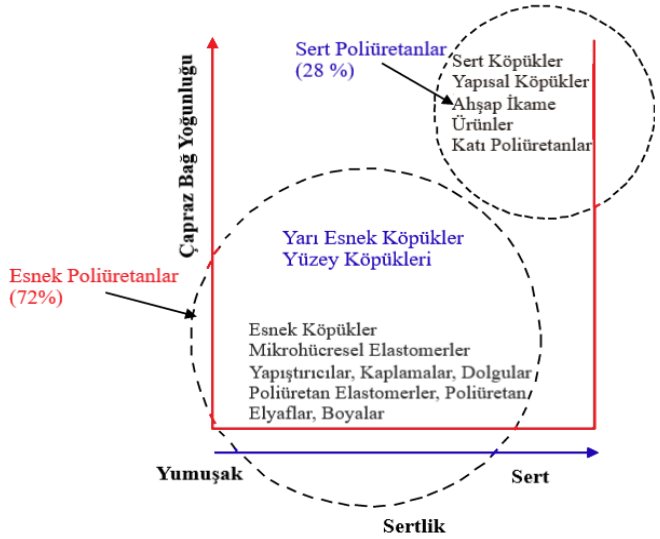
2.4.1 Poliüretanların Sınıflandırılması

PU'ların genel olarak sınıflandırılmaları sahip oldukları poliol ve izosiyanat gruplarının yapısına kattıkları özelliklere ve fiziksel hallerine göre olmaktadır. PU'ların genel olarak sınıflandırılmaları Şekil 2.28'de verilmiştir [56,57].



Şekil 2. 28 PU'ların genel olarak sınıflandırılması

PU'lar sahip oldukları çapraz bağlardan dolayı sert ya da yumuşak yapıda olabilirler, çapraz bağ yoğunluğu arttıkça PU yapısı sertleşmeye başlar, çapraz bağ yoğunluğu azaldıkça ise PU daha yumuşak bir hal alır. PU'ların çapraz bağların yoğunluğuna göre sert-yumuşak hallerinin dağılımı Şekil 2.29'da görülmektedir.



Şekil 2. 29 PU'ların çapraz bağ yoğunluğu ve sertliğine göre sınıflandırılması [29]

2.4.2 Poliüretanların Kullanım Alanları

PU'lar, kaplama, yapıştırıcı, suni deri üretimi, hastane yatağı, cerrahi örtü, yara örtüsü, implant, çatı ve tavan kaplamaları, yalıtım köpükleri, ahşap kompozit malzeme yapımı, hava yastığı yapımı gibi birçok farklı sektörde kullanılmaktadır. Şekil 2.30'da PU'ların farklı kullanım alanlarına örnekler verilmiştir [58, 59].



Şekil 2. 30 PU'ların genel kullanım alanları

PU'ların farklı katkı maddeleri ilave edilerek esnek filmden köpük formuna kadar farklı özelliklerde olabilmelerinin sağladığı avantaj nedeni ile PU çeşidine göre PU'ların kullanım alanları Şekil 2.31'de verilmiştir [23].

Termoplastik PU	Esnek PU	Rijit PU	Poliüretan İyonomer	Su Bazlı PU
				
Esnek, elastik, yüksek abrasyon ve yaşlanma dayanımı	Esnek	Çok yönlü, enerji tasarruflu, yalıtkan	Geliştirilmiş termal ve mekanik özellik hidrofiliteyi artırdığından dolayı polar çözücülerde iyi dispersiyon	Çözücü yerine su kullanılan PU'lar
Otomotiv parçaları, ayakkabı, medikal cihazlar, filmler	Yastık materyalleri, halı altı, mobilya, biyomedikal ve endüstriyel kullanım için yastıklar	Ses ve ısı yalıtımı için köpükler	Biyomedikal cihazlar, biyouyumlu ve şekil hafızalı	Kaplamalar, yapıştırıcılar, sızdırmazlık malzemeleri

Şekil 2. 31 PU çeşidine göre PU'ların kullanım alanları

PU'lar ayrıca gösterdikleri mükemmel biyouyumluluk sayesinde medikal sektöründe oldukça fazla kullanım alanına sahiptir. Biyouyumlu PU'lar yara örtü malzemesi, cerrahi önlük, hastane yatak örtüleri ve enjeksiyon ekipmanları gibi çok farklı amaçlar için kullanılmaktadır [60, 61].

3
BİTKİSEL YAĞ ESASLI POLİOLLER VE POLİÜRETANLAR

Son yıllarda yapılan araştırmalarda ve sürdürülen projelerde bitkisel kaynaklardan elde edilen poliol ve PU'lar oldukça önem kazanmıştır. Günümüzde PU pazarı artan hacimde biyo-PU ürünleri geliştirme sürecindedir. PU hammaddesi olan polioller petrokimyasal kökenlidir ve maliyetleri petrol fiyatlarına bağlı değişmektedir. Petrolün fiyatlarına bağlı olarak PU sentezinde kullanılan hammadde maliyeti ve dolayısı ile PU'ların maliyeti artmaktadır. Bununla birlikte fosil yakıt kökenli poliollerin üretim süreçleri çevre dostu değildir ve üretimlerinde çok fazla enerji harcanmaktadır [62, 63]. Bitkisel kaynaklardan poliol ve PU üretimi, fosil yakıtların tüketimini azaltması, kolay bulunabilir ve çevre dostu hammaddelerin kullanılması nedeni ile petrol esaslı hammaddelere bağımlılığı önemli ölçüde azaltmaktadır. Biyo-PU'ların üretiminde çevre kirliliğine neden olan gazlar daha az salınmakta ve bu sayede çevre kirliliği ve sera gazı salımı azalmaktadır. Bundan dolayı petrol esaslı poliollere alternatif olarak yenilenebilir, daha az maliyetli, çevre dostu olan biyo-poliol üretimi araştırılmaktadır ve endüstriyel üretim sürecinde yer almaktadır [64, 65, 66]

PU kimyasının ana girdisini oluşturan polioller (polieter, poliester, doğal yağ poliolleri vs.) farklı kimyasal yapıları ve bileşimleri nedeniyle nihai üründe beklenilen performansı sağlamada en önemli hammadde girdisini oluşturmaktadırlar. PU kimyasında izosiyanat/poliol oranı kullanım yeri ve formülasyonlara bağlı olarak 0,3 ile 2 arasında değişmektedir. Buna karşılık gelen poliol oranı ise 100.000- 400.000-ton arasında değişmektedir. Yenilenebilir doğal kaynaklı polioller kullanılarak üretilen PU'lar petrol temelli PU'lara kıyasla daha iyi biyouyumluluk göstermesi sonucunda biyo PU'ların istenilen özelliklerde üretilebilmesi ile farklı sektörlerde kullanım alanları bulması amacıyla yapılan çalışmalardan olumlu sonuçlar elde edilmektedir [67]. Biyo-PU'lar farklı kaynaklardan elde edilebilmektedir. Bu kaynakların başında soya yağı, hint yağı, jojoba yağı, ayçiçek yağı gibi doğal yağların yanı sıra algler, tarım atıkları, farklı biyokütle atıkları ve polisakkaritlerde kullanılabilmektedir. Soya yağı en çok

kullanılanlardan biridir [68]. Bitkisel yağlar, bitkisel yağ bazlı sentezlerinin kolay olmaları ve kolay bulunabilir doymamış trigliserdilerden başlamalarından dolayı en çok kullanılan yenilenebilir monomer kaynağıdır [69].

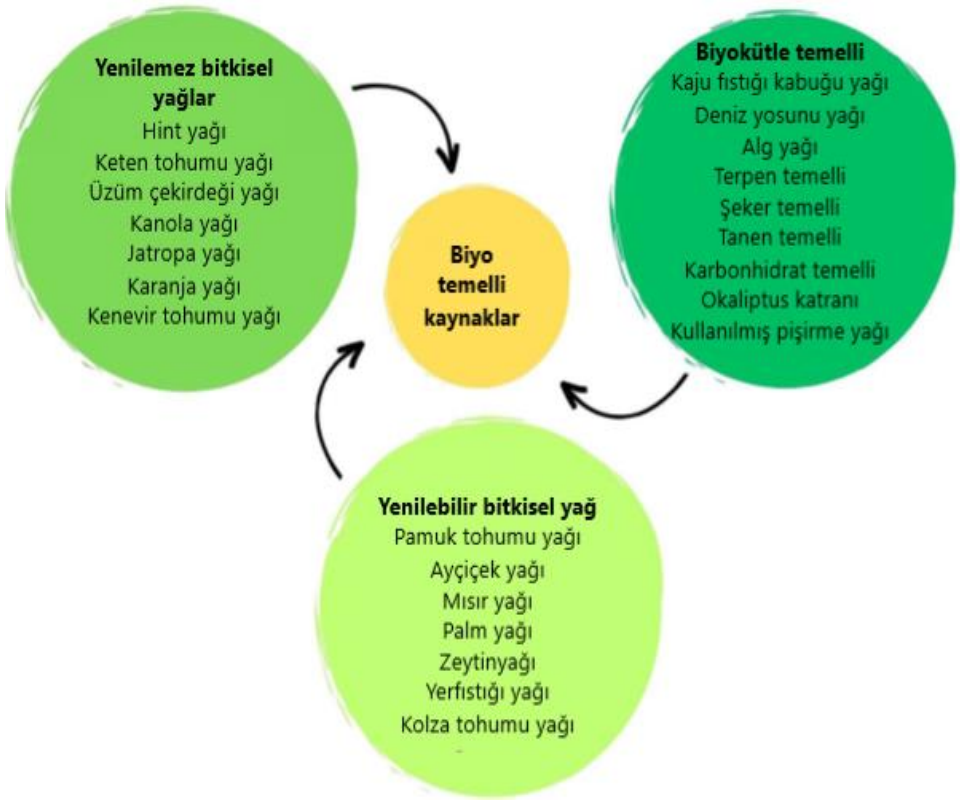
3.1 Biyo-Poliol Kaynakları

Biyo-polioller yaygın olarak bitkisel yağlar ve bunların türevlerinden üretilebileceği gibi Şekil 3.1'de verilen kolay bulunabilir biyo temelli kaynaklardan elde edilebilmektedir [64].



Şekil 3. 1 Biyo-poliol sentezi için farklı yenilenebilir kaynaklar [64]

Şekil 3.2'de biyo-poliol sentezinde kullanılan yenilebilir, yenilemez ve biyokütle temelli yağlar verilmiştir.



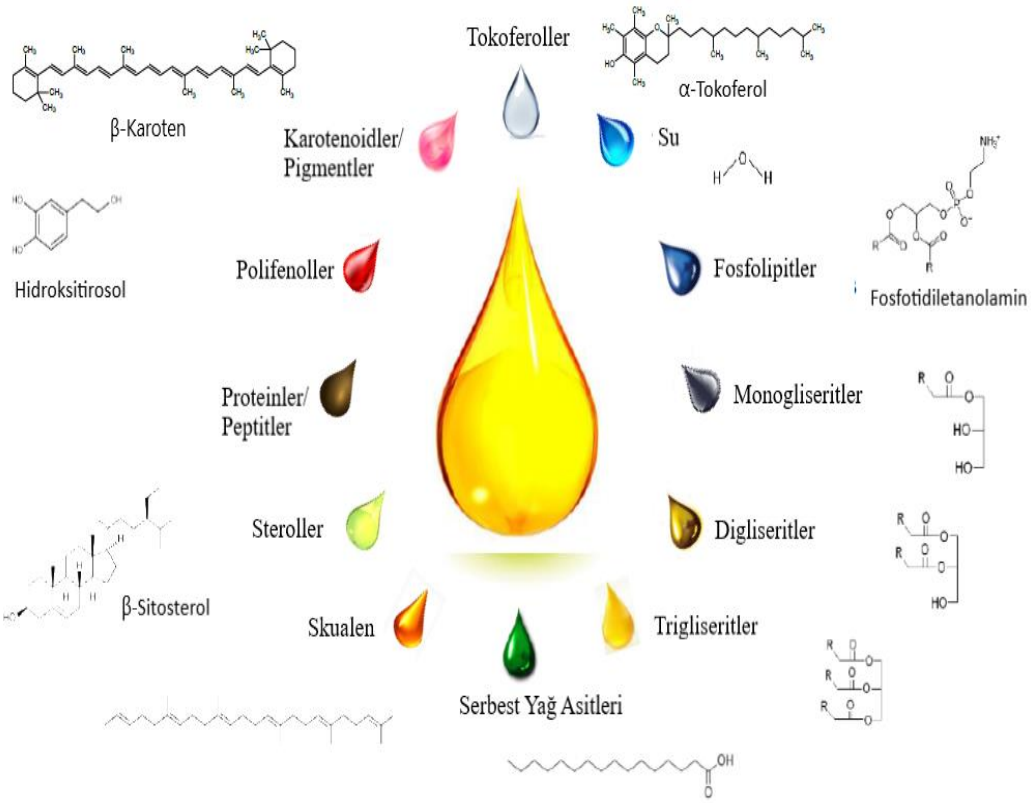
Şekil 3. 2 Biyo-poliol sentezinde kullanılan yağ kaynakları [70]

3.2 Bitkisel Yağlar ve Yağ Asitleri

3.2.1 Bitkisel Yağlar

Bitkisel yağlar temel olarak trigliseritlerden oluşmaktadır. Bu yapılanma esterifikasyon ürünü olan trigliseritlerin gliserol molekülü ve üç moleküllü yağ asitleri arasında gerçekleşmektedir. Trigliseritlerin toplam ağırlığının yaklaşık 95%'i, yağ asitlerine nazaran trigliseritlerin özelliklerine ve reaktivitesine fazlasıyla bağlı olmaktadır, diğerleri ise hidroksil ve epoksi gruplar olarak kendi fonksiyonelliklerine sahiptir [71, 72, 73].

PU sentezinde genel olarak soya yağı, hint yağı, palm yağı, kanola yağı, jatropa yağıdır, bunların yanından ayçiçek yağı, mısır yağı, zeytin yağı gibi yağlar ile ilgili yapılan çalışmalar literatürde yer almaktadır [74] Yağların bileşiminde bulunan maddelerin şematik görünümü Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3. 3 Yağların bileşiminde bulunan maddeler [74]

Bitkisel yağın kimyasal ve fiziksel özellikleri büyük ölçüde yağın doymamışlık derecesine bağlıdır ve İyot Sayısı (IV) ölçümü ile tanımlanmaktadır. İyot sayısı, 100 g bitkisel yağdaki karbon-karbon çift bağları ile reaksiyona giren iyotun mg

cinsinden miktarıdır. İyot sayısı değerinin büyük olması bir trigliseritte daha fazla çift bağ olduğunu gösterir. Böylece, bitkisel yağlar kuruyan (IV>130), yarı kuruyan (100<IV<130) ve kurumayan yağlar (IV <100) olarak sınıflandırılır. En yaygın kullanılan bitkisel yağların yağ asiti bileşimleri, içerdikleri yağ asitlerinin oranı ve iyot sayısı değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir [75, 76, 77].

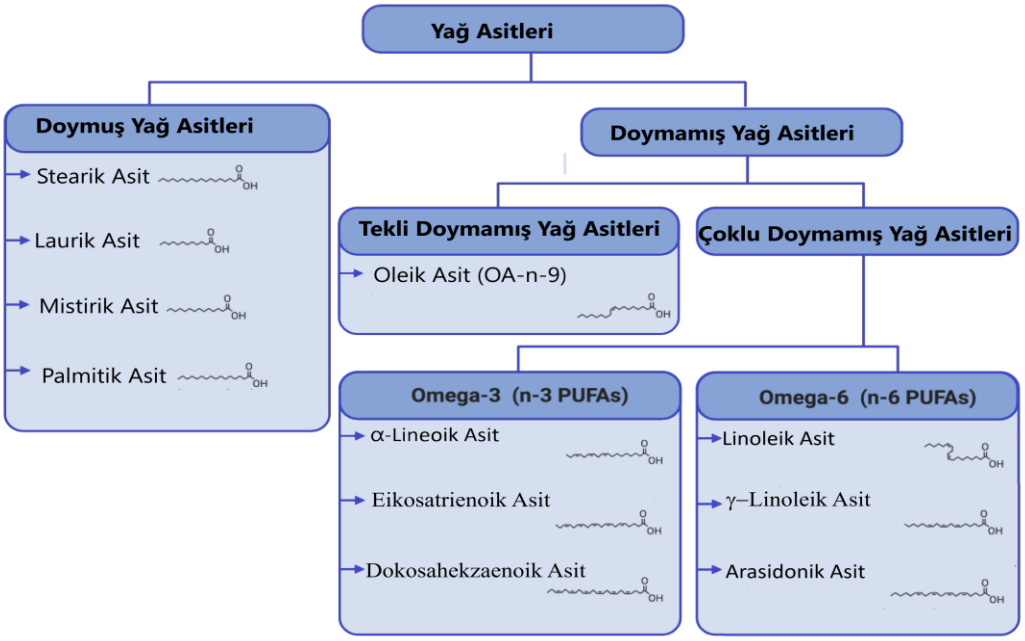
Tablo 3. 1 En yaygın kullanılan bitkisel yağlar ve içerdikleri yağ asitlerinin bileşimi [77]

Yağ	Çift Bağlar	İyot değeri /mg 100 g için	Yağ Asidi (%)				
			Palmitik	Stearik	Oleik	Linoleik	Linolenik
Palm	1,7	44-58	42.8	4.2	40.5	10,1	-
Kanola	3,9	110-126	4,1	1,8	60,9	21,0	8,8
Hint	2,7	82-88	1,5	0,5	5,0	4,0	0,5
Zeytin	2,8	75-94	13.7	2,5	71,1	10,0	0,6
Yer Fıstığı	3,4	80-106	11.4	2,4	48,3	31,9	-
Kolza Tohumu	3,8	94-120	4.0	2,0	56,0	26,0	10,0
Susam	3,9	103-116	9.0	6,0	41,0	43,0	1,0
Pamuk Tohumu	3,9	90-119	21.6	2,6	18,6	54,4	0,7
Mısır	4,5	102-130	10.9	2,0	25,4	59,6	1.2
Soya	**4,6**	**117-143**	**11.0**	**4,0**	**23,4**	**53,3**	**7,8**
Ayçiçek	4,7	110-143	5.2	2,7	37,2	53,8	1,0
Keten Tohum	6,6	168-204	5.5	3,5	19,1	15,3	56,6

3.2.2 Yağ Asitleri

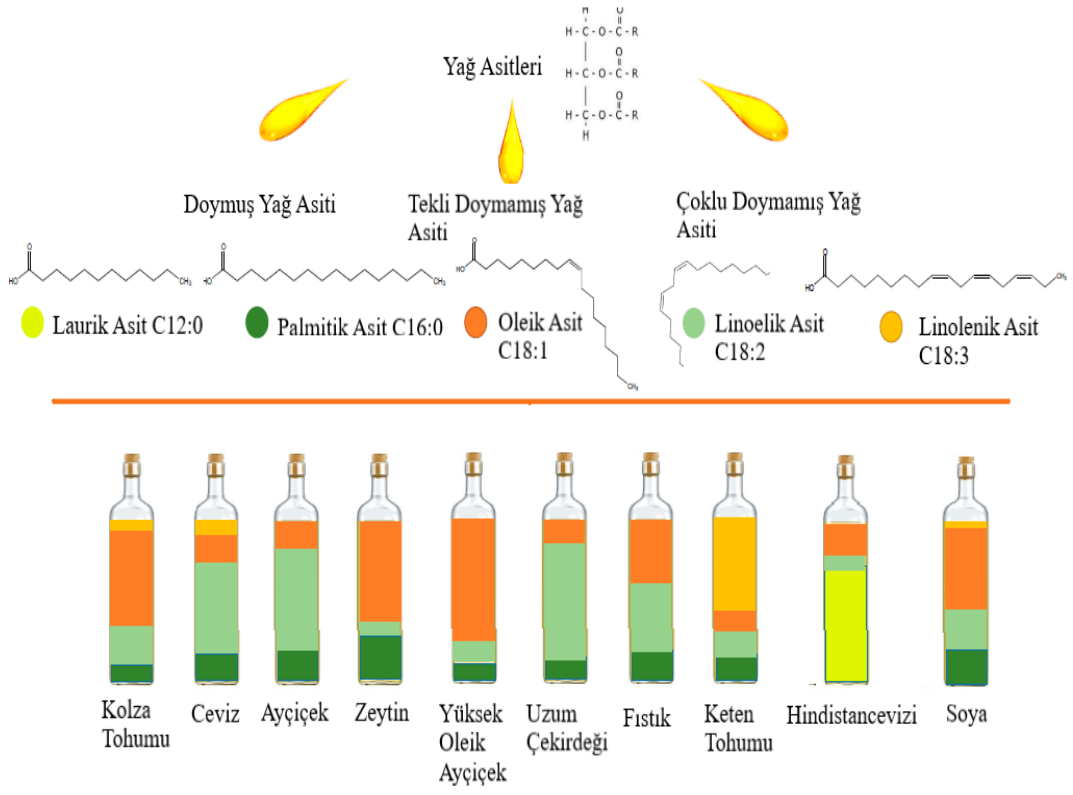
Yağ asitleri genel olarak, çift sayıda karbon atomu içeren, düz zincirli ve sahip oldukları bileşenlerin özelliklerine göre farklı zincir uzunluklarına sahip maddeler olarak tanımlanmaktadır. Yağ asitleri genel olarak doymuş ve doymamış yağ asitleri olarak, doymamış yağ asitleri ise kendi aralarında tekli doymamış yağ asitleri ve çoklu doymamış yağ asitleri olarak sınıflandırılmaktadır [78, 79, 80, 81] Yağ asitlerinin genel sınıflandırılması Şekil 3.4'te verilmiştir [80, 81]. Doymuş yağ asitlerini doymamış yağ asitlerden ayıran en önemli fark, doymuş yağ asitlerinin zincirlerinde çift bağların ve fonksiyonel gruplarının bulunmamasıdır. Doymamış yağ asitleri zincir üzerinde bir ya da daha fazla çift bağ içermektedir, Tekli

doymamış yağ asitleri bir çift bağ içerir, buna karşılık çoklu doymamış yağ asitleri birden fazla çift bağ içerir [82].



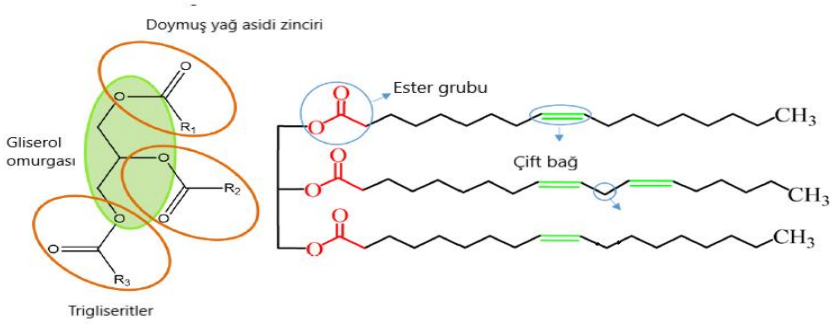
Şekil 3. 4 Yağ asitlerinin sınıflandırılması

Yağlar ve içerdikleri yağ asidi dağılımı şematik olarak Şekil 3.5'de verilmiştir [74].



Şekil 3. 5 Yağ asitleri ve içerdikleri yağ asidi oranları [74]

Yağ asidinin yapısı Şekil 3.6'da verilmiştir. Yağ asitlerinin poliol sentezinde kullanabilmeleri için içermiş oldukları çift bağ sayısı çok önemlidir.



Şekil 3. 6 Trigliseritin yapısı [83]

Bir trigliserit, Şekil 3.6'da gösterildiği gibi, bir gliserol molekülünün üç molekül yağ asidi veya bunların türevleri, örneğin klorürler ve basit esterler ile polikondenzasyonu reaksiyonu sonucunda oluşan bir esterdir [83].

3.3 Bitkisel Yağlardan Poliol Sentez Yöntemleri

Bitkisel yağlardan poliol sentezinde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Temel olarak poliol sentezini iki farklı kategoride incelemek mümkündür, bunlar çift bağların fonksiyonelleştirmesi ve ester bağı oluşumudur. Bu yöntemlerin başlıcaları aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir.

Çift bağların fonksiyonelleştirilmesi metotları;

Ozonlama

Mikrobiyal dönüşüm

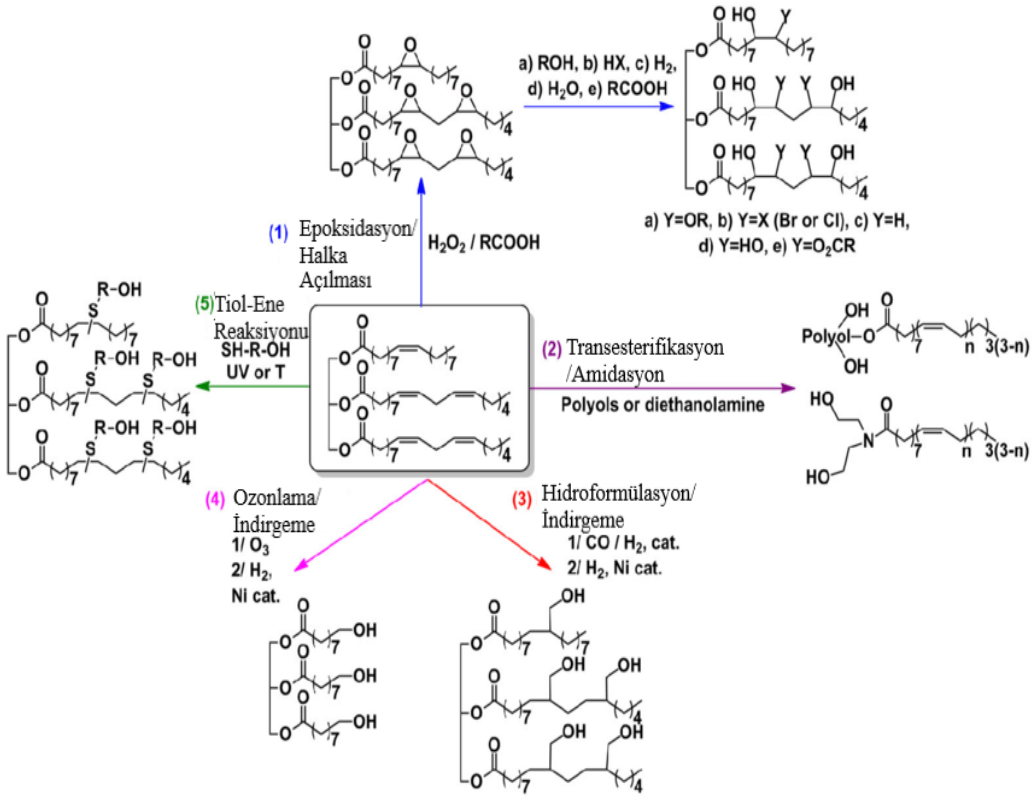
Epoksidasyon/halka açma

Hidroformülasyon

Tiol-ene olarak sıralanabilmektedir.

Ester bağı oluşum metotları ise; amidasyon ve transesterifikasyondur.

Sentez yöntemlerinin detayları ve oluşum mekanizmaları detaylı olarak Şekil 3.7'de verilmiştir [84, 85, 86].



Şekil 3. 7 Bitkisel yağlardan poliol sentez yöntemleri [84, 85, 86]

3.3.1 Hidrofromülasyon Yöntemi

Hidroformülasyon yönteminde yüksek derecede doymamışlığa sahip bitkisel yağlar, ilk olarak hidroformülasyona, ardından ise hidrojenasyona tabi tutularak yüksek miktarda OH grubu içeren polioller oluşmasına neden olur. Bu yöntemin temeli 90-110°C gibi yüksek sıcaklılarda hidrojenerasyon yolu ile hidroksil gruplarının oluşmasıdır. Poliol elde etmek için en sık kullanılan yöntemlerden biri, epoksitlenmiş bitkisel yağların etilen veya dietilen glikol ile hidroksilasyonudur. Hidroformülasyon reaksiyonlarında genel olarak rodyum veya kobalt katalizörleri kulllanılır, bu reaksiyon sonucu elde edilen polioller reaktif primer alkol özelliği göstermektedir [87, 88]

3.3.2 Transesterifikasyon Yöntemi

Transesterifikasyon yönteminde bitkisel yağların ester kısımları kullanılır, bu yöntemde hem birincil, hem de ikincil hidroksil gruplarını içeren bir ürün sentezlenir. Transesterifikasyon yönteminde methanol, etanol gibi bir katalizör eşliğinde esterleşme gerçekleştirilir, reaksiyon tamamlandıktan sonra gliserol ve ester tabakasının ayrılması sağlanır. Örneğin hint yağı, bir baz katalizör veya

enzimlerin varlığında polihidroksi alkoller kullanılarak gliserol ve petaeritritol ile transesterifiye edilebilir. Yağ asidi amidi, amidasyon reaksiyonu yoluyla elde edilir. Dietanolamin, birincil hidroksilleri içeren dietanolamidleri sağlar [89, 90].

3.3.3 Ozonlama Yöntemi

Ozonlama yönteminde ilk olarak bitkisel yağ ozonlonla muamele edilerek bir ozonit oluşur, ozonit daha sonra çinko ile etkileştirilerek aldehite indirgeniz ve Ni katalizörlüğünde alkole indirgeme gerçekleşir. Bu yöntemde amaç, C=C çift bağının kısa zincirli alkoller verecek şekilde bölünmesidir. Kanola yağı, soya fasulyesi yağı gibi doymamışlığı düşük bitkisel yağların ozonla parçalanması ve hidrojenlenmesiyle poliol elde edilmesi mümkündür. Ozonoliz ile üretilen polioller, monoalkoller, dioller ve triollerin bir karışımır, ancak ozonun ayrışması sırasında her bir çift bağın bölünmesi ile yalnızca biri açığa çıkar [90, 91, 92].

3.3.4 Tiyol-Ene Yöntemi

Bu yöntemin temeli bitkisel yağlara merkapto etanolün eklenmesidir. Yöntemde disülfür oluşumu gibi yan reaksiyonların varlığı en önemli dezavantajdır. Yapılan bir çalışmada kolza tohumu yağından 2-merkaptoetanol kullanılarak poliol sentezi gerçekleştirilmiştir. Alifatik-aromatik polioller, biyo temelli bileşiklerden limonen dimerkaptan, tiyogliserol, merkaptanize edilmiş hint yağı ve izosorbit (3-merkaptopropil) eter gibi merkaptanize edilmiş başlangıç malzemeleri kullanılarak tiyol-en reaksiyonları (fotokimyasal veya termal) yoluyla sentezlenebilmektedir, Aromatik başlangıç malzemeleri çift bağ içeren fenoller, orto-alil fenol (OAP, petrokimya bazlı) ve öjenol (EUG, biyo bazlı)'dür [91, 93, 94].

3.3.5 Epoksidasyon/Halka Açılması Yöntemi

Yağ asitlerinin poliol sentezinde kullanılabilmeleri için içermiş oldukları çift bağların açılması gerekmektedir. Epoksidasyon reaksiyonu endüstriyel ölçekte gerçekleştirilebilir bir reaksiyon olması sebebiyle ilgi çekmektedir. Çift bağlar, bitkisel yağın fiziksel özelliklerini olumsuz etkiler, bu nedenle doymamışlığın epoksi gruplarına dönüştürülmesi, yağın oksidatif ve termal stabilitesini değiştirerek yüksek sıcaklık gibi zorlu koşullarda kullanıma elverişli hale getirir [95, 96, 97, 98].

Literatür incelendiğinde bitkisel yağlardan halka açılması için en çok kullanılan yöntemin halka açılması olduğu görülmektedir. Li ve ark. tarafından yapılan

çalışmada halka açılma ajanı olarak farklı bileşenler kullanılması durumunda elde edilen polioller ve özellikleri incelenmiştir, elde edilen sonuçlar Tablo 3.2'de verilmiştir [1].

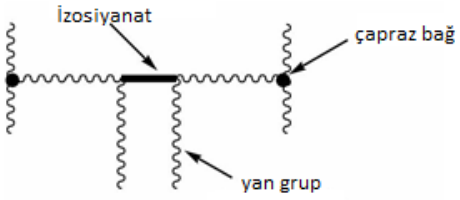
Tablo 3. 2 Farklı halka açılma ajanı kullanılarak elde edilen polioller ve özellikleri [1]

Halka Açma Ajanı	Poliol Özellikleri				
	Hidroksil Numarası (mgKOH/g)	**Asit Numarası (mgKOH/g)**	**Viskozite (Pa. S)**	**Fnc**	**Molekül Ağırlığı (g/mol)**
Metanol	199	-[b]	12 (25°)[d]	3.7	1053
	180	-	0.6 (45°C)	-	
	148-174	-		2.6-3.2	1001-1025[a]
1,2 Etandiol	253	-	1 (45°C)	-	
	187-226	-		3.4-4.2	1005-1038[a]
1,2 Propandiol	289	-	1 (45°C)	-	
	211-237	-		3.8-4.6	1010-1084[a]
Laktik Asit	210[a]	-		4.2	1120
	171[a]	3.6	47[e]	5.3	1738[a]
Glikolik Asit	203[a]	2.6	221[e]	4.9	1352[a]
Asetik Asit	188[a]	1.8	55[e]	4.3	1281[a]
Formik Asit	104-162	1.8-2.5	3-10 (30°C)	1.9-3.2	1027-1086
Linoleik Asit	76-112	4-25	1.4–2.8 (22 °C)	1.4-2.8	-
Risinoleik Asit	152-163	5-16	7.7–9.4 (22 °C)	7.7-9.4	
Hidroklorik Asit	197	-	3.8	Gres	1071
Hidrobromik Asit	182	-	4.1	Gres	1274
Fosforik Asit	153	1.4-4.8	12.8-17.5	3.2-5.3[a]	3870-4700
Hidrojen	212-225		3.5-3.8	Gres[f]	938-947

[a] Hesaplanan değerler [b]Rapor edilmemiş [c]Fonksiyonalite [d]Test sıcaklığı [e]Test sıcaklığı rapor edilmemiş

Bitkisel yağ esaslı poliollerin petrokimyasal poliollerin yerini alabilmesi için tam fonksiyonalite, molekül ağırlığı ve OH sayısı gibi bazı yapısal gereksinimleri karşılaması gerekmektedir. Esnek poliollerin çoğunun fonksiyonalitesi 3 civarındadır ve molekül ağırlığı 3000-6000 (OH sayısı = 56- 28 mg KOH/g, sırasıyla) aralığındadır. Yüksek OH sayısı genellikle yüksek izosiyanat tüketimini gerektirdiği için formülasyonun maliyetinin armasına neden olur. Bitkisel yağların molekül ağırlığı 1000'den küçüktür ve belli bir molekül ağırlığındaki triollere kolaylıkla dönüştürülemez. Buna karşın hidroksil grupları genel olarak çift bağların pozisyonuna girerler ve petrokimyasal poliollerdeki gibi terminal OH grupları değildirler. Şekil 3.8'de bitkisel yağ esaslı poliol ile diizosiyanatın oluşturduğu ve

iki yan zincirli bir PU ağ zincir yapısı şematik olarak gösterilmiştir. Yan zincirler bir plastikleştirici olarak görev yapmaktadırlar [91].

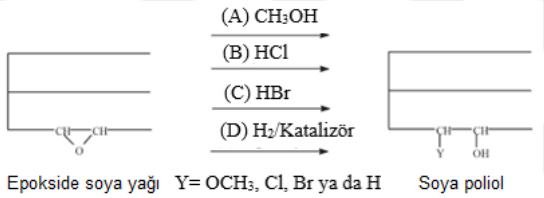


Şekil 3. 8 Bitkisel yağ esaslı poliol ve diizosiyanatın oluşturduğu bir ağ zincir yapısının şematik gösterimi [91]

Terminal karbonda bulunan hidroksilleri olan polioller günümüzde çok elverişli değildir fakat terminal metil gruplarının hidroksil ve karboksillere oksidasyonu enzimatik yöntemlerle başarılabilmektedir. Bu tür polioller istenilen esneklikteki uygulamalara olanak sağlayacak uzun ağ zincirlerini oluşturan doymuş yağ asitlerinin kullanımını mümkün kılmaktadır. Uzun yan zincirler ağ yapılı zincirlerin dönme hareketlerini yavaşlatır ve ağ yapının elastik özellikleri azalır. Bununla beraber yan zincirlerin varlığı, viskoelastik köpüklerde istenildiği gibi süspansiyon özelliklerinin gerekli olduğu uygulamalarda faydalı olmaktadır. Terminal hidroksil gruplarını elde etmenin bir yöntemi de trigliserit yapısının yağ asitlerine parçalanması ve hidroksil gruplarının girmesi için hidroformülasyon ile istenen fonksiyonalitede yapının düzenlenmesidir.

Karbon çift bağlarının direkt oksidasyonu ile hidroksil gruplarının elde edilmesi prosesinde sadece hidroksil gruplarının oluşması için oksidasyonun kontrolü yeterli değildir. Peroksitler, aldehitler, ketonlar ve zincir kırılmaları gibi kokuya neden olan küçük moleküler türlerden oluşan oksidasyon yan ürünleri oluşabilmektedir. Fonksiyonaliteyi artırmak için bu poliollerin modifikasyonu yapılmaktadır. Koku, düşük fonksiyonalite, yüksek asit değeri, bileşimde çeşitlilik ve koyu renk gibi negatif özelliklerinin azaltılması poliollerin üretimi sonrası işlem gerektirmesi ile maliyetleri artsa bile bitkisel esaslı poliollerin avantajı düşük fiyatları ve tek basamaklı basit yöntemlerle üretilebilmeleridir. Bitkisel yağ esaslı poliollerle ilgili bir diğer konu da oksidasyona, renklenmeye ve zamanla özelliklerinin değişmesine hassas olmalarına neden olan yüksek orandaki doymamış yapılarıdır. Oksidasyonun kontrolü, bitkisel yağların epoksidasyonu yoluyla çift bağların olduğu pozisyonlara epoksi gruplarının eklenmesiyle sağlanmaktadır.

Epoksidasyon prosesi endüstriyel açıdan büyük önem taşıdığı için çok iyi tanımlanmıştır ve bu konuda elde edilen bilgiler sürekli olarak literatürde yer almaktadır. Epoksi gruplarının halka açılması reaksiyonları, asit katalizörler kullanılarak alkoller veya su ile, organik ve inorganik asitler ile hidrojenasyon yoluyla, organik ve inorganik peroksitler ile yapılabileceği gibi, enzim katalizörlüğünde de yapılabilir [100, 101, 102]. Şekil 3.9'da alkoller, inorganik asitler ve hidrojenasyon ile epokside soya yağının halka açılması reaksiyonları şematik olarak gösterilmiştir. Bu poliollerin yapı ve özellikleri literatürde tanımlanmıştır. Alkoller ile halka açılması yoluyla polioller sıvı olarak elde edilirken; HCL, HBr ve hidrojenasyon yoluyla oda sıcaklığında katı olarak elde edilirler. Alkoller kullanıldığında bazı yan reaksiyonlar oluşurken HCL, HBr ve hidrojenasyonda epoksi grupları kantitatif olarak tamamen reaksiyon verir [91].



Şekil 3. 9 ESO'nun alkoller, inorganik asit ve hidrojen kullanılarak açılması [91]

Petrokimyasal temelli polioller kullanılarak elde edilen PU'ların biyolojik olarak parçalanmasının çok zor olması nedeni ile biyo-PU'ların sentezlenmesi ve ticarileştirmesine yönelik çok fazla çalışma yapılmaktadır. PU'ların ana kullanım alanı olan esnek, rijit ve sprey köpük sentezinde kullanıma yönelik biyo-polioller geliştirilmekte ve ticari olarak satılmaktadır. Özellikle otomotiv sektöründe biyo-PU'lar otomobillerin iç kısımlarında kullanılmaktadır, biyo-PU'ların kullanımının otomotivlerden kaynaklanan CO_2 emisyonunu azaltığı ön görülmektedir. Son yıllarda özellikle büyük otomotiv üreticileri biyo-PU sentezi ile ilgili çalışmalarını hızlandırmıştır.

Endüstriyel olarak ticarileştirilen poliol ve PU'ların sentezinde en çok kullanılan bitkisel yağ kaynağı soya yağıdır, soya yağından elde edilen biyo-poliol ve PU'ların kullanım alanları genel olarak esnek ve sert köpük yapımıdır. Elde edilen poliollerin kullanım alanları genellikle esnek, sert ve sprey köpüktür, kaplamalı kumaş sektörüne yönelik biyo-PU ve biyo-poliollerin araştırılmasına devam edilmekle birlikte ticari kullanıma uygun ürünler gün geçtikçe satılmaya başlanmakta ve

petrokimyasal poliol ve PU ile ikame edilebilirlikleri araştırılmaktadır. 2000'li yıllarda biyo-polioller ticarileştirimeye başlanmıştır. 2000 yıllarda ticari olarak bulunan biyo poliol ve PU'lar Tablo 3.3'te verilmiştir [103].

Tablo 3. 3 Ticari olarak temin edilebilen biyo-polioller ve üreticileri [103]

Bitkisel yağ	Ürün tipi	Ticari adı	Kullanım Alanı	Firma
Soya yağı	Poliol	BiOH TM	Esnek köpük	Cargill
	Poliol	Renuva TM	Esnek köpük	Dow
	Poliol	SoyOyl	Esnek ve sert köpük, sprey köpük, elastomer	Urethane Soy System
	Poliol PU	Agrol	Kalıplanmış kçpük	Bio-based Technologies
		Bio-based		
	PU	Baydur	Esnek ve sert köpük	Bayer (Cognis)
		Sovermol		
Hint yağı	Poliol	Lupranol Balance	Sert köpük	BASF
	Poliol	Polycin		
	Poliol		Kaplama	Vertellus
	PU		Esnek ve sert köpük	Mitsui Chemicals
Kolza tohumu yağı	Poliol		Sert köpük, buzfolabı ve yalıtım köpüğü	IFS Chemicals
Ayçiçek yağı	PU	Rubex Nawaro	Esnek köpük	Metzeler Schaum
Palm yağı	Poliol	Edenor	Sünger, kaplama, yapıştırıcı	Emery OleoChemicals
		Emersol		
		Emery		
Bitkisel yağ	Poliol	Radia	Kaplama, yapıştırıcı	Oleon- Sofiproteol
	Poliol	Priplast TM		Croda

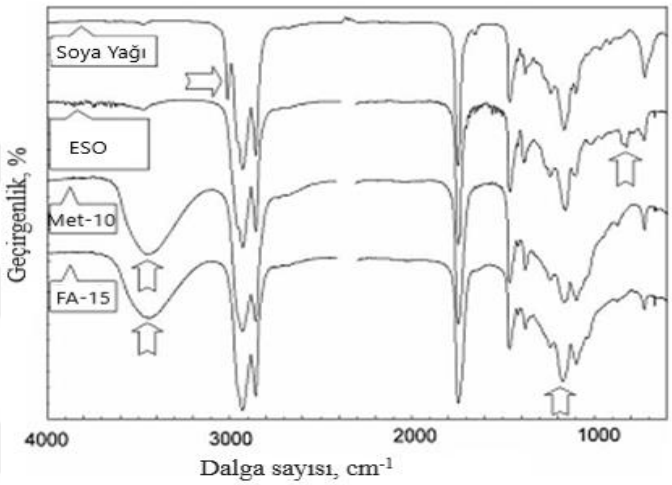
Günümüzde biyo-poliol ve biyo-PU endüstriyel olarak üretilmekle birlikte, petrokimyasal temelli ürünlerin yerine kullanılmaktadır, bu kullanımın daha da yaygınlaşacağı öngörülmektedir, PU ana üreticilerinden biri olan BASF, bitkisel yağ temelli Sovermol® serisi PU'larının sentezinde biyo-poliol Joncryl ve Basonat izosiyanatını kullanmaktadır, bu ürün serisi oldukça geniş bir ürün yelpazesine sahip olup, farklı sektörlerde kullanıma uygundur. COIM, İtalya, firması kaplamalı kumaş sektörüne yönelik 75% biyo içeriğe sahip, Laripu RS serisi ile yeni bir ürün gamı piyasaya sürmüştür. Ayrıca Mitsui Chemicals, The Luprizol Corparation, Cargill, Dow Chemicals, Bayer Material, Covestro, Huntsman, Stahl, Toray Industries Inc., Teijin Limited firmalarının farklı biyo temelli kaynaklardan elde ettikleri, farklı sektörlere yönelik olarak geliştirilen ürünleri günümüzde ticari

olarak temin edilebilmektedir. Ayrıca Alberdingk Boley firması hint yağından elde edilen 100% biyo içeriğe sahip Albodur®, Vertellus firması yine hint yağından elde edilen 100% biyo içeriğe sahip Polycin^{TM}, Oléon firması farklı yağlardan elde edilen 100% biyo içeriğe sahip Radia®, Emery Oleochemicals firması 45-99% biyo içeriğe sahip palm yağından elde edilen Emerox®, Jayant Agro-organics firması hint yağıdan elde edilen Jagrapol, Exaphen firmasi 73-99% biyo içeriğe sahip Exaphen®, Itoh Oil Chemicals firması ise hint yağından elde edilen Uric® poliollerini ticarileştirmişlerdir.

3.4 Bitkisel Yağlardan Poliol Sentezi ile İlgili Literatür Araştırmaları

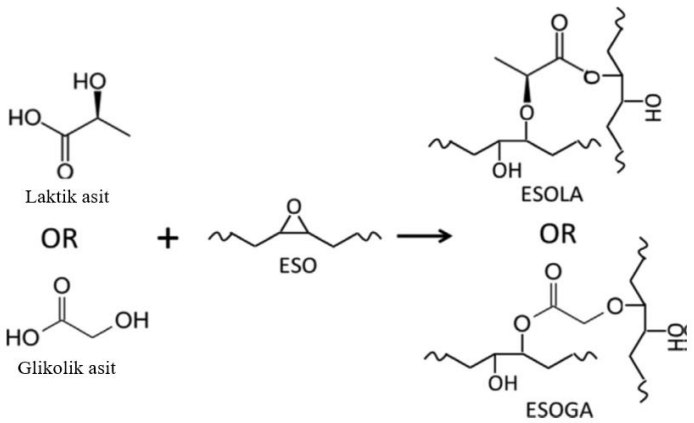
Biyo-poliollerin tümü uzun yağ asiti zincirleri ile korunan ikincil hidroksil gruplarına sahiptir ve ikincil hidroksil grubu olan petrokimyasal poliollerden daha düşük reaktivite gösterirler. Reaktiviteyi geliştirmenin bir yolu ikincil grupları birincil seviyeye dönüştüren etoksilasyondur. Formik asit gibi kuvvetli organik asitler ile halka açılması genellikle büyük ölçüdeki oligomerizasyon yoluyla yapılır ve viskozite artar. Bu poliollerde yan gruplar esterleri içerir ve metanol ile halka açılan poliollerde bulunan metoksi gruplarına göre hidrolize daha fazla yatkındırlar. ESO'dan metanol ve formik asit kullanılarak halka açılmasıyla poliollerin elde edilmesi FTIR ile izlenebilir. SO'daki çift bağlar 3006 cm^{-1}'deki pik ile belirlenirken epokside soya yağında bu pik kaybolur ve epoksi grupları oluşur (818 ve 826 cm^{-1}'deki pikler). Halka açılması ile epoksi gruplarının pikleri kaybolur ve 3350 cm^{-1}'de görülen belirgin pik hidroksil gruplarının oluştuğunu gösterir [91]. Halka açılmasında kullanılan formik asit ile ester oluşumu ve metanol ile eter oluşumunu gösteren spektrumun 1100-1200 cm-1 bölgesindeki pikler her iki poliol için de karakteristik piklerdir. Bu poliollerin tümü oldukça yüksek fonksiyonaliteye (~4) ve OH sayısına (~200 mg KOH/g) sahiptir ve sert PU uygulamaları için çok elverişlidirler [91] Ancak daha düşük hidroksil sayıları ve azaltılmış fonksiyonalite isteniyorsa, işlevsel türlerin heterojenliği daha belirgin olacak ve işlevsel olmayan malzemelerin miktarı belirgin şekilde artacaktır [88]. Sentezlenen poliollerin OH sayıları ölçülmüştür, en düşük OH sayılı poliolün (83 mg KOH/g) sayı ortalama fonksiyonalitesi f_n=1.3'tür ve bir ağ yapı oluşturur çünkü ağırlık ortalama fonksiyonalitesi 2.7'dir. Poliolde bulunan fonksiyonel olmayan gruplar 33%

civarında büyük bir fraksiyon olduğunda toluende ekstrakte edilebilen bir çözücü (plastifiyan) gibi davranır [51]. Halka açılması ile elde edilen yukarıda bahsedilen tüm polioller birkaç çift bağ bulundurur veya çift bağ bulundurmazlar ve böylece çok kararlı ve oksidasyona dayanıklıdırlar. Bitkisel yağların viskozitesi 60 MPa.s civarındayken ESO'nun viskozitesi 220 MPa.s civarındadır ve kullanıma uygun olan bir poliolün viskozitesi OH gruplarının sayısı ve oligomerizasyon derecesine bağlı olarak 5000-10000 Mpa.s aralığındadır. Şekil 3.10'da elde edilen poliollerin FTIR spektrumları görülmektedir [104].



Şekil 3. 10 SO, ESO ve metanol ve formik asit ile elde edilen iki poliolün FTIR spektrumu [104]

Li ve ark. tarafından yapılan çalışmada laktik asit (LA) ve glikolik asit (GA) kullanılarak PU sentezi gerçekleştirilmiştir. ESO'nun LA ve GA ile halka açılması reaksiyonu Şekil 3.11'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara güçlü asitliğinden dolayı GA, ESO ile reaksiyona girdiğinde LA'dan daha yüksek reaktivite gösterir, bundan dolayı ESOGA poliolü daha yüksek molekül ağırlığı gösterir [1].



Şekil 3. 11 LA ve GA kullanılarak biyo-poliol sentezi [1]

Dai H., ve ark. tarafından yapılan çalışmada farklı SO temelli poliollerin, metanol, 1,2 etandiol ve 1,2 propandiol ile halka açılması metodu ile sentezi ve karakterizasyonu incelenmiştir. Çalışmada katalizör olarak tetrafloroborik asit (TFBA) kullanılmıştır, farklı halka açılma ajanları ile sentez koşulları spektroskopik, fiziksel ve kimyasal olarak araştırılmıştır. Çalışmada poliol (I) 100 gr ESO 0.385 mol/100 gr EOC kullanılarak, TFBA katalizörlüğünde 136 gr metanol ile sentezlenmiştir. Sentezde epoksi grup metanol oranı 1:1 olarak gerçekleşmiştir. Metanol ve katalizör 500 ml, içerisinde geri soğutucu, mekanik karıştırıcı ve termometrenin bulunduğu üç boyunlu balona konulmuştur. Cam balonun sıcaklığını ayarlamak için su banyosu kullanılmıştır. Daha sonra çözelti içerisine ESO ilave edilmiştir. Nötralizasyon prosesinde hidrolizi engellenmek için oda sıcaklığında soğutmadan sonra, katalizörü nötralize etmek için amonyak (30% su içerisinde) ilave edilmiştir. Daha sonra çözelti 60 °C'de 30 dakika döner buharlaştırıcı da düşük vakumda tutularak çözücü uzaklaştırılmış, sıcaklık 95 °C'ye yükseltilerek 1 saat bekletilmiştir. Elde edilen poliol 98% verim ile sentezlenmiş ve OH sayısı 180,34 mg KOH/g'dir. Poliol (2) ve poliol (3) ESO ile 1,2 etandiol ve 1,2 propandiol ile oksiran halka açılması ile TFBA katalizörlüğünde 95 °C'de sentezlenmiştir. Epoksi grup / OH oranı 1:1.1'dir. Katalizörün konsantrasyonu, ESO ve alkol toplam ağırlığının 1%'i kadardır. Alkol ve katalizör 500 ml hacmindeki üç boyunlu, mekanik karıştırıcı, termometre ve geri soğutucunun bulunduğu balona konulmuştur. Balonu ısıtmak için su banyosu kullanılmıştır. Daha sonra reaksiyon karışımına ESO ilave edilmiştir. Reaksiyon süresi 2 saattir, reaksiyon boyunca sıcaklık 95 °C'de korunmuştur. Daha sonra reaksiyon karışımına amonyak (30%'luk su içerisinde) ilave edilmiştir. Son aşamada, 1,2 etandiol ve 1,2 propan diol 300 ml su ile 5 kez yıkanarak ekstrakte edilmiştir. Numune döner buharlaştırıcı da düşük vakum altında 98°C'de 1,5 saat bekletilmiştir. Elde edilen poliol 2 ve poliol 3'ün hidroksil değerleri sırası ile 253,33 mg KOH/g ve 289,31 mg KOH/g'dır [2].

Heinen M., ve ark. tarafından yapılan çalışmada ESO'dan bitkisel temelli rijit PU sentezi araştırılmıştır. 100 gr ESO, 60 ml tert butanol içerisinde çözülmüştür ve içerisinde 40 ml tert-butanol içerisinde çözünmüş fosforik asit bulunan balona damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon esnasında sıcaklık 25 C°'den 90 C°'ye

yükseltilmiştir. Poliol-P1 ağırlıkça 5% fosforik asit ve molar oranı $O_{epoxide}$ / H_3PO_4= 7.8 olacak şekilde hazırlanmıştır. Poliol-P2 ise ağırlıkça 10% fosforik asit ve molar oranı $O_{epoxide}$ / H_3PO_4= 3.9 olacak şekilde hazırlanmıştır. Fosforik asit ilavesi bittikten sonra, reaksiyon karışımı 370 rpm'de mekanik karıştırma ile 4 saat, çözücünün kaynama noktasında geri soğutucu altında tutulmuştur. Çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmış ve ürün 3:1 oranında dietil eter ve su karışımı ile sıvı-sıvı ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Organik faz ayrılmış ve susuz Na_2SO_4 içerisinde kurutulmuştur ve eter vakum altında uzaklaştırılmıştır. Elde edilen poliolün PU sentezi için kullanıma uygun olduğu sonucuna varılmıştır [4].

Firdaus F.E. tarafından yapılan araştırmada, SO'dan sentezlenen bitkisel temelli poliol ile PU sentezi ve karakterizasyonu incelenmiştir. İlk aşamada, doymamış yapılı SO'daki trigliseritlerin sülfürik asit katalizliğinde perasetik asit ile reaksiyonu sonucunda ESO sentezlenmiştir. ESO; soya yağının perasetik asit (CH_3COOH:H_2O_2) ile 1:01, 1:05, 1:07 ve 1:09 (mol/mol) gibi farklı oranlarda reaksiyonu ile 50, 60 ve 70°C'de elde edilmiştir. ESO'nun hidroksilasyonu etilen glikol (EG) ile epoksit/EG konsantrasyonu 1:03, 1:05, 1:07 ve 1:09 oranlarında olarak % 1 oranında 85%'lik o-fosforik asit ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada hazırlanan bitkisel temelli poliol ile TDI kullanılarak sentezlenen PU'dan, PU köpük üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 70 °C'de 1:05, 1:07 ve 1:09 (mol/mol) oranlarında yapılan poliol sentezlerinde yüksek sıcaklığın poliolün asit sayısını yükselteceği teorisinin yanlış olduğu görülmüştür. Serbest asitler otokatalitik reaksyiona neden olmaktadır. Bunun mümkün olabilecek en önemli nedeni 50 ve 60°C'de poliol sentezinin tamamlanmamasıdır. Yapılan çalışmaya göre 50°C'de oksiran bağlarının dönüşümü epoksit/EG 1:05 (mol/mol) ve epoksit/EG 1:07 (mol/mol) oranında 75% olarak gerçekleşmiştir. Sıcaklık 70°C'ye çıkarıldığında dönüşüm oranı 63%'e gerilemiştir. Bu düşük dönüşüm yüksek sıcaklıklarda oksiran halkasının daha kararlı olduğunu göstermiştir [105].

Garrison ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada farklı bitkisel yağlardan elde edilen polioller kullanılarak su bazlı PU sentezi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada farklı yağ asidi kompozisyonlarına (fıstık, mısır, soya yağı ve keten tohumu) sahip bitkisel yağlar kullanılmıştır. Farklı bitkisel yağlar hidrojen peroksit ve formik asit kullanılarak kısmi epokside edilmiştir. Epoksidasyon hidrojen peroksitin molar oranının ayarlanması ile kontrol edilmiştir. Genel olarak, 250 gr. bitkisel yağ, 85-

100 gr. hidrojen peroksit (30%) ve 38 gr formik asit (88% suda) yuvarlak tabanlı mekanik karıştırıcı içeren balona konulmuştur. Epokside bitkisel yağ etil asetat ve sulu sodyum klorit çözeltisi ile yıkanmıştır. Daha sonra epokside bitkisel yağ sodyum bikarbonat ile nötralize edilmiş ve sulu magnezyum sülfat ile kurutulmuştur. Epokside bitkisel yağ vakum ile filtre edilmiş, döner buharlaştırıcıda 38 °C'de 1 saat kurutulmuş ve 70°'de fırında gece bekletilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre poliolün özellikleri üzerinde yağ asidi kompozisyonu önemli bir rol oynamaktadır. Hint yağı temelli PU filmler daha yüksek kopma dayanımı ve sertlik göstermektedir. Hint yağı temelli PU filmlerin özelliklerinin diğer bitkisel yağlar ile sentezlenen PU filmlerden farklı olmasının nedeni hidroksil gruplarının düzgün bir dağılıma sahip olmasıdır. Yapılan çalışmada ayrıca ESO farklı oksiran halkası açılması ajanları (metanol, bütanol, asetik asit ve hidroklorik asit) kullanılarak hazırlanmıştır, farklı oksiren halkası açılması metotları elde edilen filmin özellikleri üzerinde etkili olmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre alkolün zincir uzunluğunun artması ile ESO temelli PU'nun mekanik özellikleri azalmaktadır. Kopma mukavemeti 2.14 MPa'dan 2.13 MPa'ya düşmüştür, sertlik ise 4.11 MPa'dan 2.24 MPa'ya düşmüştür. T_g ise, -7.9 °C'den -26.6 °C'ye düşmüştür. Hidroklorik asit ile poliol hazırlandığında ise en yüksek young modülü elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre klorlanmış poliol ile sentezlenen PU'lar metoksilenmiş poliol üretilen PU'lardan daha yüksek T_g değerine sahiptir. Çalışmadan elde edilen bulgulara göre asetik asit ile halka açılması sonucu sentezlenen poliol ile elde edilen PU'ların T_g değeri en yüksektir [106].

Çakmak E.G. tarafından yapılan çalışmada PEG, hint yağı (HY), HDI, BD kullanılmıştır. PU sentezi tek basamaklı olarak gerçekleştirilmiştir. PEG, 6 saat boyunca vakum altında 90°C'de döner buharlaştırıcı da bekletilmiştir. Hint yağı kullanılmadan önce vakum etüvünde 80°C'de 24 saat bekletilmiştir. Zincir uzatıcı olarak BD kullanılmıştır. BD, 24 saat boyunca vakum etüvünde bekletilmiştir. PEG, HY ve BD içeren reaksiyon karışımı 50°C'deki yağ banyosuna daldırılmış, üç boyunlu reaksiyon balonuna aktarılmıştır. Karıştırma işlemi manyetik karıştırıcı ile yapılmıştır. Reaksiyon ortamına 50ºC'de HDI damla damla ilave edilmiştir. FTIR analizi ile izlenen reaksiyonda, 2270 cm^{-1} pikinin izosiyanat piki kaybolmuş ve bununla birlikte 3300 cm-1 civarında ve 1520-1560 cm^{-1} değerleri arasında karakteristik üretan pikleri oluşmu, sentez başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir [56].

Allauddin S. ve ark. tarafından yapılan çalışmada SO (250 gr, 0,286 mol), formik asit (33,3 ml, 0,86 mol) ve H_2SO_4 (2,53 ml, 2% formik asit ve hidrojen peroksit) dört boyunlu balona eklenmiştir. Balon damlama hunisi, mekanik karıştırıcı, termometre ve soğuk su kondenseri ile donatılmıştır. Balon soğuk su banyosuna daldırılmıştır ve reaksiyon karışımının içine 30% H_2O_2 (17,56 ml, 1,72 mol) ilave edilmiştir. H_2O_2 ilavesinde sonra sıcaklık 60 ºC'ye yükseltilmiştir. Amaçlanan ESO miktarına ulaşıldıktan sonra, reaksiyon sıcaklığı sürekli karıştırma altında 90 ºC'ye yükseltilmiş ve epokside zincir açılmasının tamamlanması sağlanmıştır. Organik tabaka dietil eterde çözülmüş ve birçok kez su ile yıkanmıştır, daha sonra nötral pH seviyesine erişene kadar sodyum bikarbonat ilave edilmiştir. Daha sonra döner buharlaştırıcıda 45ºC'de dietil eter uzaklaştırılmıştır. Elde edilen poliol 1,2-1 oranında farklı poliizosiyanatlar ile reaksiyona sokulmuştur. Kaplama formülasyonu 60% katı içeriği olacak şekilde izobutil eter çözücü olarak kullanılarak azot atmosferinde –NCO'nun ve kalan nemin yan reaksiyonlarını önleyecek şekilde hazırlanmıştır. Karışıma kürleşme katalizörü olarak 0,01% DBTL ilave edilmiştir. Sentez süresince reaksiyon ortamını inert tutmak amacı ile azot gazı kullanılmıştır. Elde edilen film 20 gün oda sıcaklığında bekletilerek PU film elde edilmiştir [6].

Yang ve ark. tarafından yapılan çalışmada, SO'dan poliol eldesi ve PU eldesi, etil alkol, 1 pentanol, p-tert-butilfenol, izoamil alkol ve 4-metoksifenol gibi farklı halka açma ajanlarının varlığında araştırılmıştır. Elde edilen polioller sırası ile poliol-E, poliol-P, poliol-I, poliol-B ve poliol-M olarak adlandırılmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre farklı halka açılma ajanları kullanılarak sentezlenen polioller farklı hidroksil numaralarına sahip olduğu görülmüştür, poliol-E ve poliol-P diğer diğer poliollerden daha yüksek hidroksil numarasına sahiptir [7].

Liu ve Biswas tarafından yapılan çalışmada, SO'dan etil asetat içerisinde floroantimonik asit hegzahidrat katalizörlüğünde halka açılması polimerizasyonu incelenmiştir. Elde edilen polimer tipik çapraz bağlı bir polimerdir ve camsı geçiş sıcaklığı -13 ve -21 °C olarak bulunmuştur [108].

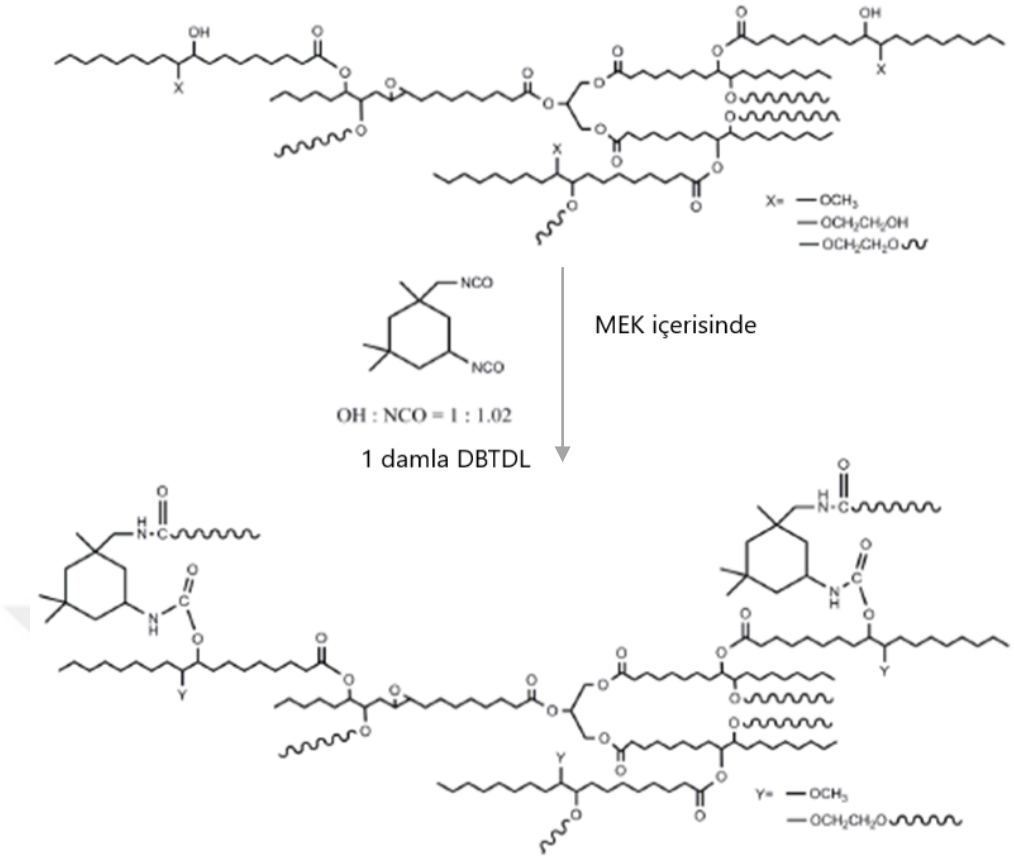
Dong ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, ESO'dan halka açılması ile, üç farklı kimyasal, siklohegzanol, fenol ve metanol kullanılarak poliol sentezi gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak toplam reaksiyon karışımının 0.2% oranında fluroborik asit kullanılmıştır. Sentez denemeleri 65°C'de 2 saat gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen poliollerin özellikleri aşağıdaki tabloda verilmiştir Metanol kullanılarak elde edilen poliol Poliol-M, siklohegzan kullanılarak elde edilen poliol-C, fenol kullanılarak elde edilen poliol ise Poliol-P olarak adlandırılmıştır. Elde edilen poliollerin özellikleri Tablo 3.4'te verilmiştir. Tablo 3.4'te elde edilen poliolün hidroksil sayısı, asit sayısı, molekül ağırlığı, fonksiyonelitesi ve viskozitesi görülmektedir [8].

Tablo 3. 4 ESO'dan halka açılması ile elde edilen polioller ve özellikleri [8]

Poliol	Hidroksil sayısı (mgKOH/g)	Asit sayısı (mg KOH/g)	Epoksi içeriği (wt.%)	M_n (Da)	M_w/M_n	f_n (Bağıl)	Viskozite (mPas)
ESO	-	-	6.2	989	1.045	-	390
Poliol-M	175	1.5	<0,1	1.120	1.302	3.49	550
Poliol-C	150	1.1	<0,1	1.438	2.420	3.84	890
Poliol-P	164	164	<0,1	1.293	1.858	3.78	950

Chen ve ark. tarafından yapılan tez çalışmasında ESO'dan poliol sentezi araştırılmıştır. ESO'dan poliol sentezi halka açılması metoduna göre metanol ve glikol kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Metanol kullanılarak yapılan sentezde, 100 g ESO metanol (molar olarak yağın epokside grubu/metanolün hidroksil grubu 1/10 olacak şekilde) içerisinde çözülmüştür, karışıma ağırlıkça 0.1% oranında TFBA ilave edilmiştir. Reaksiyon yuvarlak tabanlı, kondenser ve mekanik karıştırıcı bulunan iki boyunlu balonda 65°C'de 2 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Glikol kullanılarak yapılan sentezde, reaksiyon düzeneği metanol sentezindeki reaksiyon düzeneği gibidir, reaksiyon sıcaklığı 98 °C'dir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında soğutulduktan sonra, reaksiyon karışımı etil asetat ile ekstrakte edilmiştir ve doymuş sodyum klorür çözeltisi ile üç kez yıkanmıştır. Daha sonra organik çözücü 70 °C'de indirgenmiş basınçta uzaklaştırılmıştır. Elde edilen karışım hacimce 50/50 etanol/alkol ile muamele edilmiştir ve daha sonra HCl ile nötralize edilmiştir. Doymuş yağ asidi etil asetat ile ekstrakte edilmiştir. Organik faz üç kez yıkanmıştır ve $MgSO_4$ içerisinde kurutulmuştur, daha sonra döner buharlaştırıcıda saf yağ asidi elde edilmiştir. Poliol 130 °C'de magnetik karıştırma altında DBU katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. PU sentezinde ise çözücü olarak MEK kullanılmıştır, reaksiyon 60°C'de 3 saat, IPDI (OH/NCO 1:1,02) ve katalizör olarak 1 damla DBTDL kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon mekanizması Şekil 3.12'de gösterilmektedir [5].



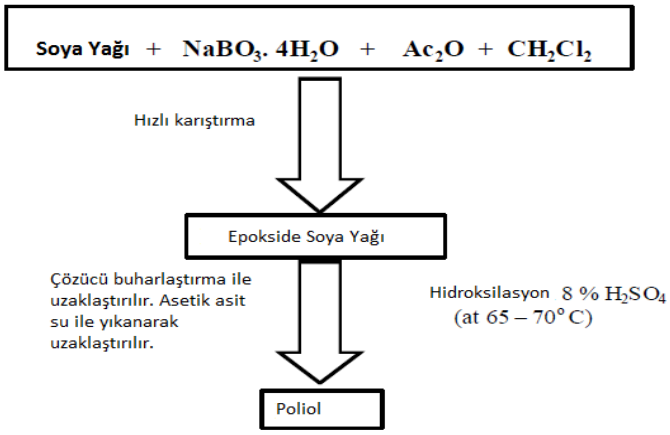
Şekil 3. 12 PU eldesinin şematik gösterimi [58]

Calliol ark. tarafından yapılan çalışmada ESO ve biyo temelli asitler kullanılarak poliester poliol sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez soğutucu ve mekanik karıştırıcı ile donatılmış yuvarlak tabanlı reaksiyon kabında gerçekleştirilmiştir. Laktik asit (LA), glikolik asit (GA) ve asetik asit (AA) ile ESO epoksit/asit oranı 4/2 olacak şekilde reaksiyon kabına ilave edilmiş, reaksiyon 4 saat boyunca 80 °C'de gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sıcaklık 100°C'ye çıkarılmış ve reaksiyon 40 saat boyunca devam ettirilmiştir. Ürün, kloroform/su ekstraksiyonu ile asit artıklarını elimine etmek için saflaştırılmıştır. Organik faz Na_2SO_4 kullanılarak kurutulmuş, filtre edilmiş ve viskoz sarı yağ vakum altında konsantre edilmiştir. Sentezlenen poliol ve MDI ön polimeri, NCO/OH oranı 1/1 olacak şekilde karıştırılmıştır. MDI ön polimeri MDI izomer ve oligomerlerini içeren viskoz bir sıvıdır. Çalışmada elde edilen poliollerin özellikleri Tablo 3.5'de verilmiştir [3].

Tablo 3. 5 ESO esaslı polioller ve özellikleri [3]

Poliol	Tanımı	Yoğunluk (g/cm^3)	Fonksiyonalite $F^{[a]}$	Viskozite (mPas)	Eşdeğer ağırlık (g/eq)	Oligomer (%)	IA (mg KOH/g)
LAP	LA temelli poliol	1.4	5.3	47	328	44	3.6
GAP	GA temelli poliol	1.05	4.9	221	276	63	2.6
AAP	AA temelli poliol	1.03	4.3	55	298	57	1.8

Roy G. tarafından yapılan tez çalışmasında soya yağından (SO) poliol sentezi araştırılmıştır. İlk aşamada; SO, sodyum perborat ($NABO_3.4H_2O$ ve asetik anhidrit (Ac_2O) ile reaksiyonu yapılmıştır. Reaksiyon şeması Şekil 3.13'te verilmiştir. Daha sonra elde edilen ESO'nun, sülfürik asit ile reaksiyonu sonucunda poliol eldesi gerçekleştirilmiştir [59].



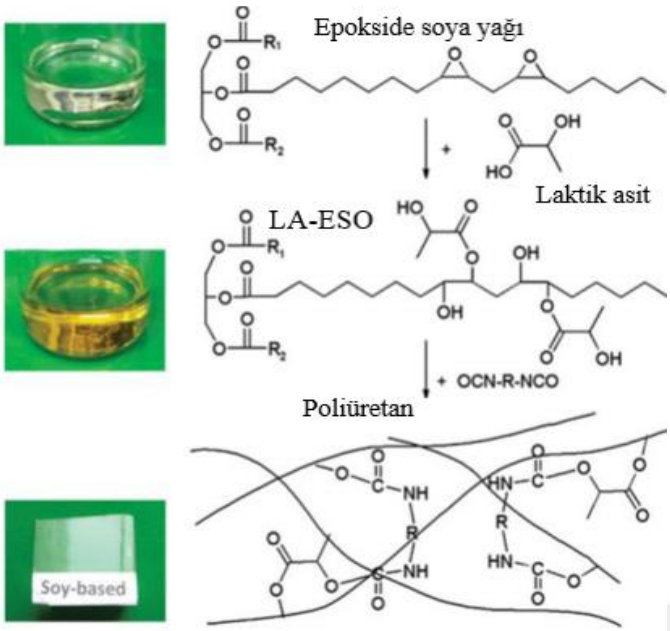
Şekil 3. 13 Soya yağından poliol eldesi [109]

Favero D. ve ark. tarafından yapılan çalışmada SO'dan mikrodalga destekli alkoliz ile poliol sentezi incelenmiştir. Sentezin ilk aşaması SO epoksidasyonudur. Epoksidasyon aşamasında SO, H_2O_2, asetik asit ve H_2SO_4 ile muamele edilmiştir. Karışım termometre, mekanik karıştırıcı, kondenser ve ısıtma mantosu ile donatılmış üç boyunlu reaksiyon balonuna konulmuştur. Karışım 500 rpm'de 60°C'de 4 saat karıştırılmıştır ve daha sonra karışımdan 25°C'de organik tabaka ayrılmıştır. Karışım ağırlıkça 20 wt% kalsiyum hidroksit ve distile su ile yıkanmıştır. Geriye kalan su santrifüj ve vakum distilasyonu ile uzaklaştırılmıştır. İkinci aşama alkolizdir. Reaksiyon asit ortamında halka açılması şeklinde

yapılmıştır. ESO ve dietilen glikol (DEG) magnetik karıştırıcı kullanılan kuvars kapta gerçekleştirilir. Reaksiyon neticesinde PU sentezi gerçekleştirilmiştir [110].

Herran R. ve arkadaşları tarafından laktik asit temelli ESO poliolü kullanılarak rijit PU köpük sentezlenmiştir. Çalışmada ESO, 90% LA (laktik asit) NaCl (sodyum klorür), etil asetat (EtOAc), hidroklorik asit (HCl) ve MDI kullanılmıştır. Poliol sentez aşamasında 250 ml. 3 boyunlu bir balon kullanılmıştır. ESO ve LA asit azot ortamında mekanik olarak 5 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon sona erdikten sonra, 100 ml EtOAc reaksiyon karışımına ilave edilmiş ve fazla miktarda reaksiyona girmemiş LA'yı uzaklaştırmak için pH nötralize olana kadar doymuş sulu sodyum klorit çözeltisi ilave edilmiştir. Daha sonra, çözücü vakumlanmış ve elde edilen viskoz sarı sıvı 60°C'de 2 saat vakum altında tutulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre soya yağından elde edilen poliester poliol rijit köpük üretiminde petrol temelli ürünlere göre tercih edilebilir [9].

Miao S. ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, ESO ve LA kullanılarak poliol sentezi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada 1000 mg ESO ve 600 mg LA azot atmosferinde 90ºC'de, 300 rpm'de 6 saat boyunca reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyondan sonra, reaksiyona girmeyen hammaddeler su ile yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Elde edilen LA-ESO poliolün içeriğindeki su vakum altında uzaklaştırılmıştır. Reaksiyon neticesinde ESO'nun epoksi grupları LA ile açılmış, epoksi grup dönüşüm oranının 70% olduğu bulunmuştur, elde edilen ürün 1.190 mg'dır. Reaksiyon sonucunda elde edilen LA-ESO poliolü MDI ile 70ºC'de reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon karışımı 80°C'de 20 saat etüvde cam plaka üzerinde kürleştirilmiştir. Süre sonunda elde edilen film soyularak cam plakadan ayrılmıştır ve PU film elde edilmiştir. ESO ve LA'den PU sentez rotası ve elde elde edilen PU film Şekil 3.14'de verilmiştir. Elde edilen filmin esnek yapıda olduğu görülmüştür [111].



Şekil 3. 14 Laktik asit kullanılarak PU eldesi [111]

Heinenn ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada ESO'dan fosforlanmış yanma geciktirici içeren biyo PU sentezi incelenmiştir. Çalışmada poliol sentezi için Trill Quicmica Ltd. firmasından temin edilmiş olan ESO, 85% saflıkta fosforik asit (H_3PO_4) kullanılmıştır. Ürünü saflaştırmak için dietil eter, anhidre sodyum sülfat ve deiyonize su kullanılmıştır. Poliolü nötralize etmek için ise triethanolamin kullanılmıştır. Çalışmada ilk olarak ESO tert-bütanol içerisinde çözünmüş ve içerisinde H_3PO_4 bulunan reaksiyon kabına damla damla ilave edilmiştir. İki farklı fosforlanmış poliol sentezlenmiştir. Poliol-1 5% H_3PO_4 içermektedir ve Poliol-2 ise 10% H_3PO_4 içermektedir. Tüm hammadeler ilave edildikten sonra reaksiyon karışımı 370 rpm'de 4 saat çözücünün kaynama noktasında karıştırılmıştır. Daha sonra çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmıştır ve anhidre sodyum sülfat (Na_2SO_4) içerisinde kurutulmuş, eter ise vakum altında uzaklaştırılmıştır. Çalışmada elde edilen poliollerin özellikleri Tablo 3.6'da verilmiştir. Elde edilen Poliol-1'in OH sayısı, Poliol-2'den daha yüksektir, ayrıca Poliol-1'in asitliği Poliol-2'den daha düşüktür. Fosfor içerikleri incelendiğinde Poliol-2'nin Poliol-1'den daha yüksek fosfor içeriğine sahip olduğu görülmektedir [4]. Elde edilen Poliollerin OH sayıları incelendiğinde film yapımına uygun olduğu görülmektedir.

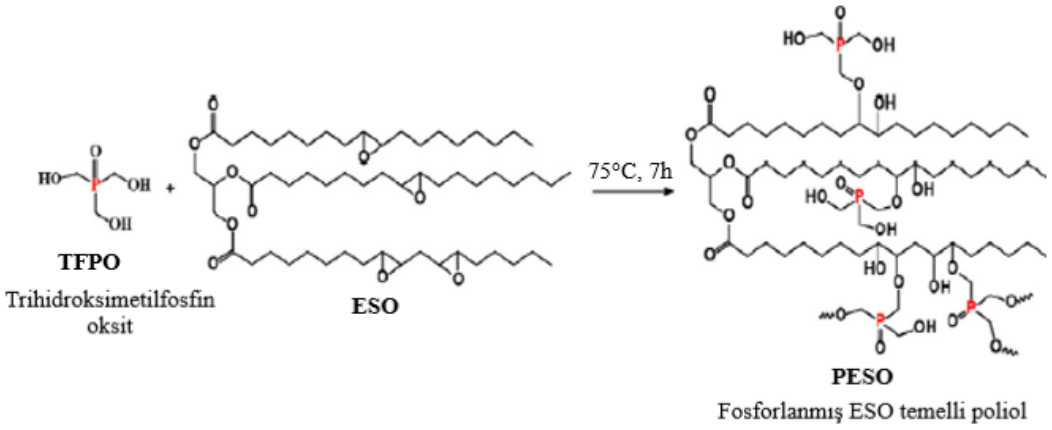
Tablo 3. 6 Fosfor içerikli polioller ve özellikleri [4]

Poliol	Asit Değeri (mg KOH/g)	OH Sayısı (mg KOH/g)	Fosfor İçeriği (P%)
Poliol-1	26,3 ± 0,2	186 ± 1	1,32 ± 0,03
Poliol-2	109,5 ± 0,3	114 ± 3	2,55 ± 0,06

Çalışmada elde edilen poliollerden köpük sentezi için, kastor yağı, gliserin ve polimerik izosiyanat kullanılmıştır. Şişirici ajan, surfaktan, su ve katalizör poliol ile karıştırılmıştır, izosiyanat karışımın içerisine ilave edilmiştir. PU sentezinde NCO/OH oranı 1,2:1,0 olarak alınmıştır. Köpük oluşumunda sonra, köpük etüvde, 50 °C'de 1 saat kürleştirilmiştir. Çalışmada elde edilen PU'ların oksijen indeksi ticari PU'larla karşılaştırıldığında benzer özellik gösterdiği bulunmuştur, çalışma neticesinde H_3PO_4'ün yanma geciktirici ajan olarak PU bünyesine ilave edilebileceği sonucuna varılmıştır [4].

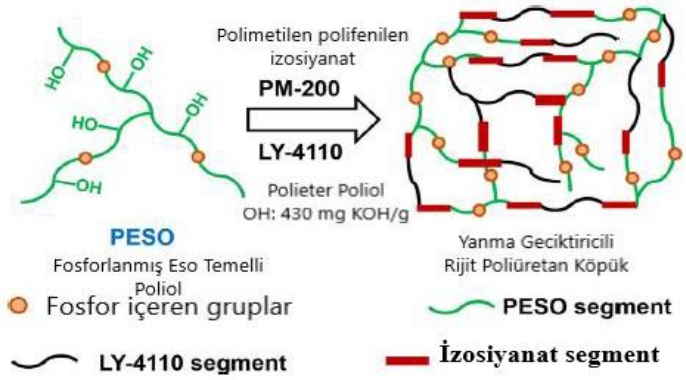
Aung M. ve ark. tarafından yapılan çalışmada Jatropha yağı esaslı PU sentezi ve karakterizasyonu incelenmiştir. Reaksiyon uygun miktardaki NCO/OH oranı 1,8/1,0 ; 2,05/1,0 ve 2,2/1,0 olacak şekilde TDI ile 4 boyunlu inert gaz sistemi, ısıtıcı sistemi, cam karıştırıcı ve termometre bulunan reaktörde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak poliol inert gaz atmosferinde reaktöre konulmuş ve sıcaklık 70 °C'ye ayarlanmıştır. Sıcaklık 70 °C'ye ulaştığı zaman, TDI poliol içerisine damla damla ilave edilmiştir. Sıcaklık 70 °C'de korunarak reaksiyon karışımı 250 rpm hızla karıştırılmıştır. TDI'yı ekledikten sonra üretan bağları oluşmaya başlanmıştır. Sentez esnasında üretan gruplarının karakteristik absorbans pikleri FTIR ile kontrol edilmiştir. NCO pikinin kaybolması ile reaksiyon sonlandırılmış ve PU azot içeren ortamda ağzı kapaklı cam bir kapta bekletilmiştir [112].

Tang ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, fosfor içeren SO temelli poliollerin sentezi ve duman bastırıcı sert köpüklerde kullanımı incelenmiştir. Çalışmada trihidroksimetilfosfin oksit (THPO) kullanılarak poliol sentezi gerçekleştirilmitşir. Fosforlanmış ESO temelli poliolün (PESO) sentez rotası Şekil 3.15'de verilmiştir [10].



Şekil 3. 15 Fosforlanmış ESO temelli poliol sentezi reaksiyonu [10]

Çalışmada fosforlanmış ESO temelli poliol ile birlikte ticari LY-4110 polieter poliolü kullanılmıştır. Şekil 3.16'da yanma geciktiricili rijit PU köpük sentezi görülmektedir.



Şekil 3. 16 Yanma geciktiricili rijit köpük sentezi [10]

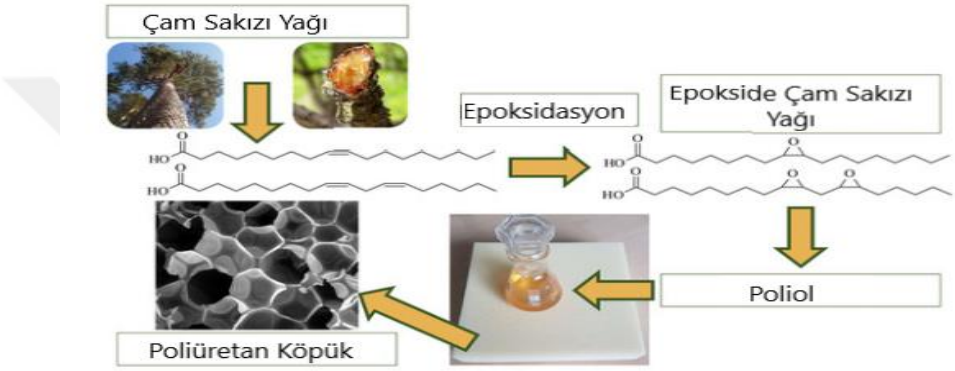
Çalışmada sentezlenen köpük numunelerinin bileşimi Tablo 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3. 7 Yanma geciktirici özellikli köpüklerin bileşimi [10]

Numune	RPUF	RPUF-1	RPUF-2	R-PUF-3
LY-4110 (g)	100	90	80	70
TED (Trietil diamin) (g)	1	1	1	1
DBTDL (g)	0,5	0,5	0,5	0,5
Su (g)	2	2	2	2
Silikon (g)	2	2	2	2
TEOA (Tri-etanol-amin) (g)	3	3	3	3
PM-200 (PPM) (g)	135	135	135	135
PESO (ESO temelli yanma geciktirici içeren poliol) (g)	0	10	20	30

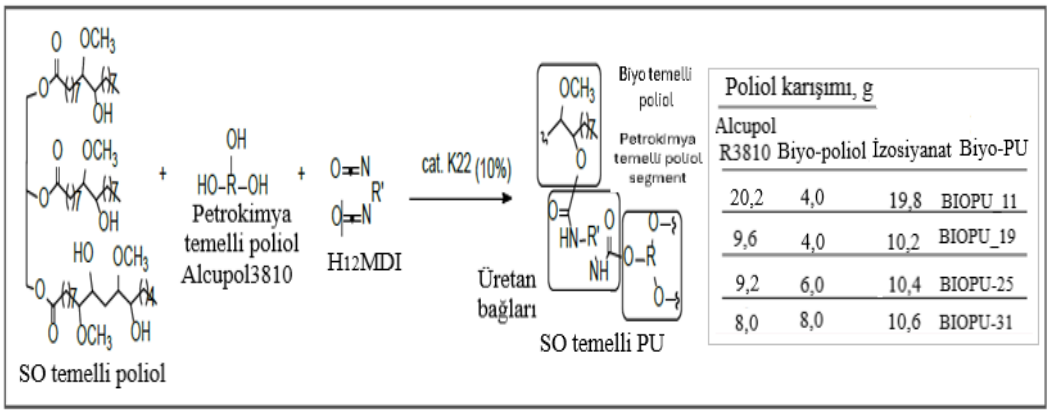
Çalışmada elde edilen sonuçlara göre PESO biyo temelli yanma geciktiricili poliol içeren rijit PU köpük yanma geciktirici özelliği göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre SO temelli poliol artırılarak yanma geciktirici özelliğe sahip hibrit PU köpük sentezi gerçekleştirebilmek mümkündür [10].

Kirpluks M ve ark. tarafından yapılan çalışmada daha önce çok denenmemiş olan çam sakızı yağı kullanılarak PU köpük sentezi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada PU köpük sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.17'de verilmiştir [113]. Çalışmada elde edilen PU köpük ticari alternatifleri ile kıyaslandığında ikame edilebilir bir ürün olduğu gözlemlenmiştir.

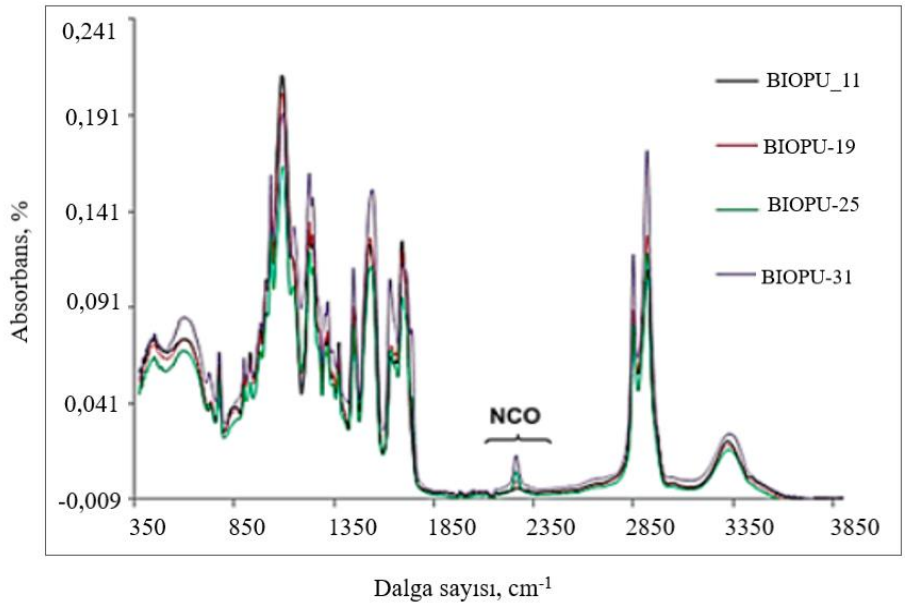


Şekil 3. 17 Çam sakızı yağından PU köpük eldesi [113]

Pantone ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada poliol sentezinde ESO temelli poliol ve ticari petrokimya temelli bir poliol olan Alcupol 3810 kullanılmıştır, izosiyanat olarak ise H_{12}MDI kullanılmıştır. Sentez rotası Şekil 3.18'de verilmiştir. Çalışmada sentezlenen ESO temelli PU'ların FTIR spektrumları Şekil 3.19'da verilmiştir [11].

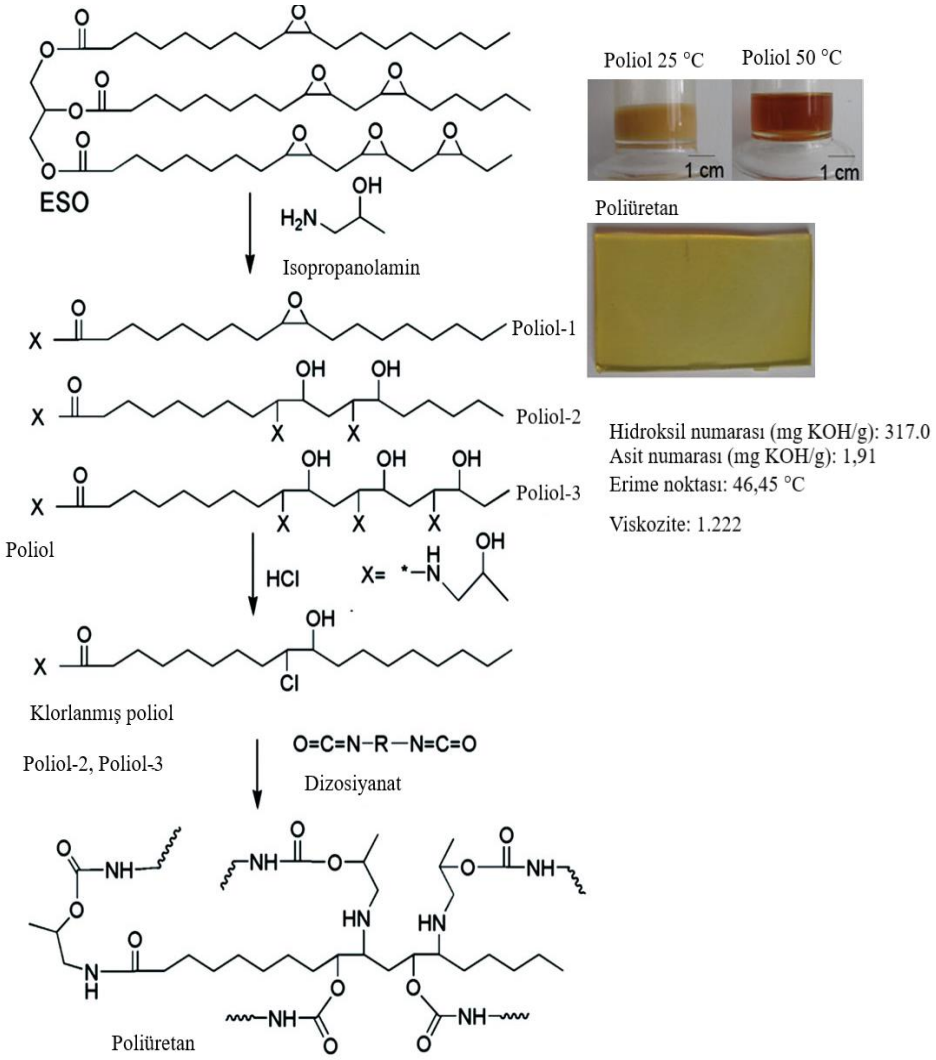


Şekil 3. 18 ESO temelli poliol ve Alcupol 3810 kullanılarak ESO temelli PU sentez rotası [11]



Şekil 3. 19 ESO temelli BioPU'ların FTIR analizi [11]

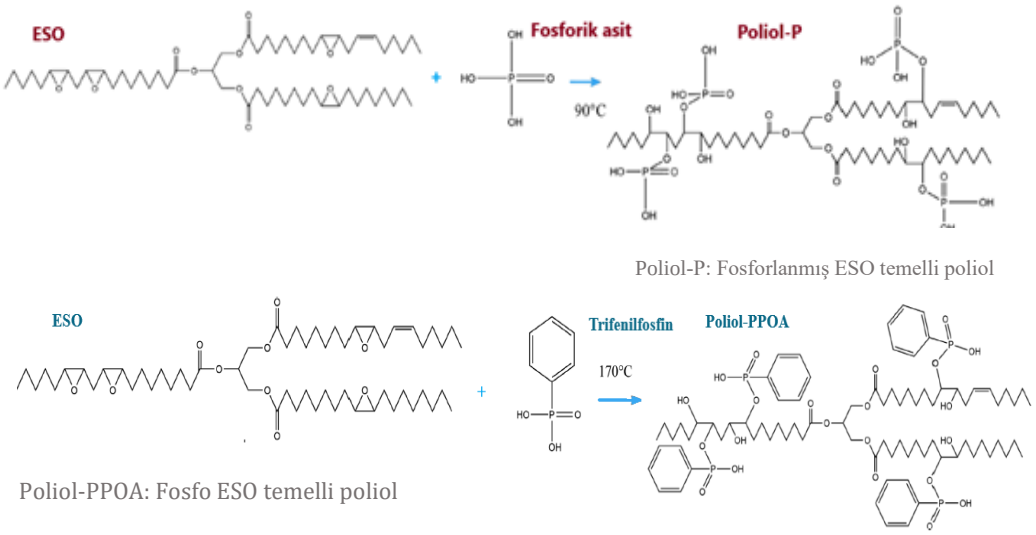
Miao ve ark. tarafından yapılan çalışmada halka açılma ajanı olarak izopropanolamin kullanılmıştır, ESO'daki hem ester hem de epoksi grupları izopropanolaminin amino gruplarıyla eş zamanlı reaksiyona girmiştir. Sentezlenen poliolün OH sayısı 318,0 mg KOH gibi yüksek bir değerdir, sentezlenen poliol 1,6 diizosiyanatohegzan ile reaksiyona girerek PU sentezi gerçekleştirilmiştir, reaksiyonda zincir uzatıcı olarak 1,3 propandiol (PDO) kullanılmıştır. Çalışmada reaksiyona girmemiş epoksi HCL ile açılmıştır, reaksiyonun ilerleyişi NMR ile izlenmiş, 6 saat sonra küçük bir miktar epoksi grubun reaksiyona girmediği gözlemlenmiş ve reaksiyona girmeyen epoksi gruplar HCl ile reaksiyona sokulmuştur, 2,98 ppm ve 3,10 ppm'de görünen pikler kaybolmuştur. İzopropanolamin kullanılarak ESO'dan PU sentezi için önerilen sentez rotası Şekil 3.20'de verilmiştir [114].



Şekil 3. 20 İzopropanolamin kullanılarak ESO'dan PU sentezi [114]

Wang ve ark. tarafından yapılan çalışmada ESO'dan poliol-P Şekil 3.21'de gösterilen reaksiyon mekanizması ile sentezlenmiştir. Çalışmada ilk olarak 10 g fosforik asit ve 20 g su reaksiyon kabına eklenmiş, sıcaklık 90 °C'ye ayarlanmıştır. Daha sonra ESO ilave edilmiş ve 10 damla ter-bütanol halka açılma reaksiyonu için eklenmiştir. 9 saat sonra reaksiyon sonlandırılmış ve karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Son aşamada ürün etil asetat içerisinde çözülmüş ve ph 7 olana kadar 200 ml 0.5 mol/L sodyum hidroksit çözeltisi eklenmiştir. Elde edilen poliol Poliol-P olarak adlandırılmıştır. İkinci reaksiyonda ise ESO ve PPOA (fenil fosfonik asit) reaksiyona sokulmuştur, elde edilen poliol PPOA olarak adlandırılmıştır. Çalışmada elde edilen Poliol-P ve Poliol-PPOA rijit PU köpük sentezinde kullanılmıştır. Elde edilen köpüklerin iyi mekanik özellikler ve yanma

geciktirici özellik gösterdiği bulunmuştur. Poliol-PPOA eklenmesi ile yanma geciktirici özelliğin arttığı ve UL-94 V1 seviyesine ulaştığı görülmüştür [115].

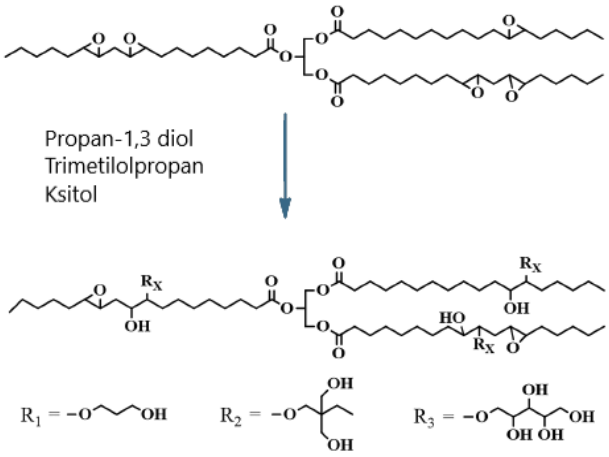


Şekil 3. 21 PA kullanılarak ESO'dan PU sentezi [115]

Lou ve ark tarafından yapılan çalışmada ESO temelli poliol 1,3 propandiol, trimetiolpropan ve ksitol halka açılma ajanları kullanılarak, floroborik asit ile sentezlenmiş, poliolün OH sayısının PU filmin mekanik, termal ve hidrofobik özelliklere etkisi incelenmiştir. OH sayısının artması ile, sulu PU filmin Tg değeri 30,04'ten 88,28'e yükselmiştir, su temas açısı 80,80'den 98,20'ye yükselmiştir. Su absorpsiyonu 40,25%'den 2,40%'ye düşmüştür. Sentez rotası Şekil 3.22'de ve sentezlenen poliollerin özellikleri Tablo 3.8'de verilmiştir [12].

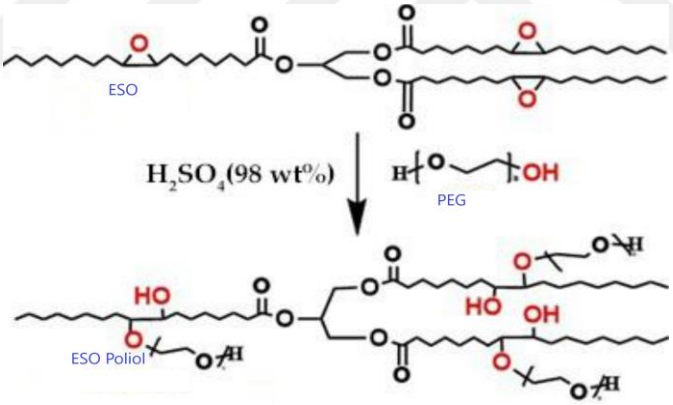
Tablo 3. 8 PA kullanılarak ESO'dan sentezlenen polioller ve özellikleri [12]

Numune	ESO (g)	Halka açılma ajanı (g)	Floroborik asit (ml)	Sıcaklık (°C)	Zaman (h)	Hidroksil değeri (mg KOH/g)	Epoksi değeri (%)
P-ESO	20,00	1,3 propandiol 10,70	0,50	80	3	137,00	2,8
T-ESO	25,00	Trimetiolpropan, 11,50	0,65	100	5	168,00	3,4
X-ESO	20,00	Ksitol,9,00	0,50	100	9	251,00	3,7



Şekil 3. 22 Floroborik asit ve farklı halka açma ajanları kullanılarak ESO'dan PU sentezi [12]

Xu ve ark. tarafından yapılan çalışmada ESO, PEG ve katalizör olarak H_2SO_4 kullanılarak soya yağı temelli poliol sentezi 100°C'de 3 saat'de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra H_2SO_4 sodyum karbont ile nötralize edilmiş ve etil asetat ile ektrakte edilmiştir. Sentez Şekil 3.23'deki gibi gerçekleşmiştir [116].

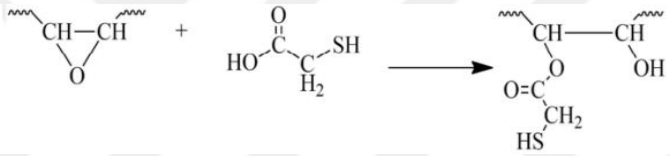


Şekil 3. 23 ESO'dan H_2SO_4 ve PEG kullanılarak ESO temelli poliol sentezi [116]

Bandyopadhyay S. ve ark., tarafından yapılan bir çalışmada soya yağı sentezi ve soya yağı temelli PU sentezlenmiştir. Çalışmada poliol elde etmek için performik asit kullanılmıştır. İlk aşamada formik asit ve hidrojen peroksit düşük sıcaklıkta reaksiyona sokularak performik asit elde edilmiştir. Performik asit 15°C'de su banyosunda yavaş yavaş soya yağına eklenmiştir. Reaksiyon sıcaklık kontrolü altında, reaksiyon sıcaklığı 15-20°C'de tutularak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sıcaklık 65-70°C'ye yükseltilmiş %1 sodyum hidroksit ve diklor metan ilave edilmiş ve bir gece bekletilmiştir. Sulu fazı ayırdıktan sonra, ph sodyum hidroksit

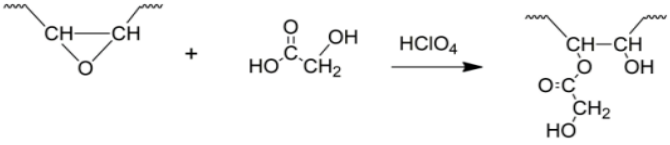
ile kontrol edilmiş, daha sonra anhidre sodyum sülfit eklenmiş ve 1 saat karıştırılmıştır. Çalışma neticesinde OH sayısı 169 mg KOH/g olan poliol sentezi gerçekleştirilmiştir [117].

Çalıkoğlu Y., tarafından yapılan tez çalışmasında tioglikolik asit, glikolik asit, metil tiyoglukolat kullanılarak ESO'dan halka açılması ile poliol sentezi gerçekleştirilmiştir. Üç boyunlu balon jojeye azot giriş-çıkışı, damlatma hunisi ve geri soğutucu bağlanmıştır. Balon jojeye ilk olarak ESO ilave edilmiş, tiyoglikolik asit konulmuş, daha sonra damlatma hunisinden %30'luk perklorik asit eklenmiştir. Reaksiyon karışımı 120°C'de 18 saat karıştırılmıştır, reaksiyon sonunda elde edilen çözelti diklormetan ile çözünmüş, ph 7'ye ayarlanmış, organik ve su fazı birbirinden ayrılmış ve kurutulmuştur. Son aşamada, sodyum sülfat süzülmüş ve diklormetan döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmıştır. Şekil 3.24'te tioglikolik asit kullanılarak poliol sentezi reaksyionun şematik gösterimi verilmiştir [118].



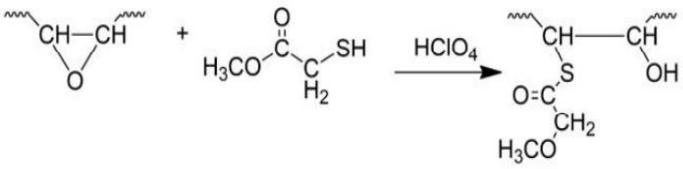
Şekil 3. 24 Tioglikolik asit kullanılarak poliol sentezi [118]

Ayrıca çalışmada etil asetat içerisinde çözülmüş glikolik asit ESO üzerine ilave edilerek poliol sentezi gerçekleştirilmiştir. ESO'dan glikolik asit kullanılarak poliol eldesi Şekil 3.25'de verilmiştir [118].



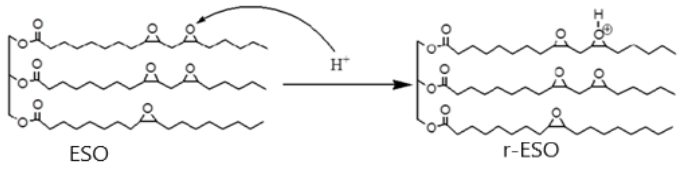
Şekil 3. 25 Glikolik asit kullanılarak poliol sentezi

Çalışmada son olarak perklorik asit ve diklora metan kullanılarak poliol sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez reaksiyonu Şekil 3.26'da verilmiştir [118].



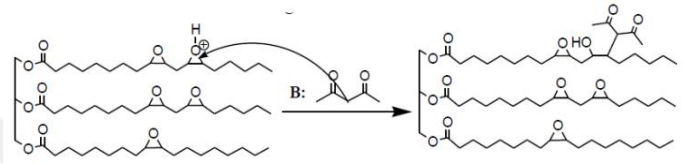
Şekil 3. 26 Perklorik asit ve diklora metan kullanılarak poliol sentezi [118]

Kaur T. ve ark. tarafından yapılan çalışmada ESO'nun halka açılmasını sağlamak için aseton kullanılmıştır. İlk aşamada ESO'dan r-ESO elde edilmiştir (Şekil 3.27).



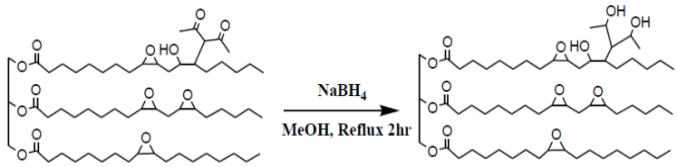
Şekil 3. 27 ESO'dan r-ESO eldesi [119]

r-ESO'nun asetil aseton ile reaksiyonu Şekil 3.28'de verilmiştir.



Şekil 3. 28 r-ESO'nun asetil aseton ile reaksiyonu [119]

3.aşama ise poliol eldesi basamağı olup Şekil 3.29'da verilmiştir.



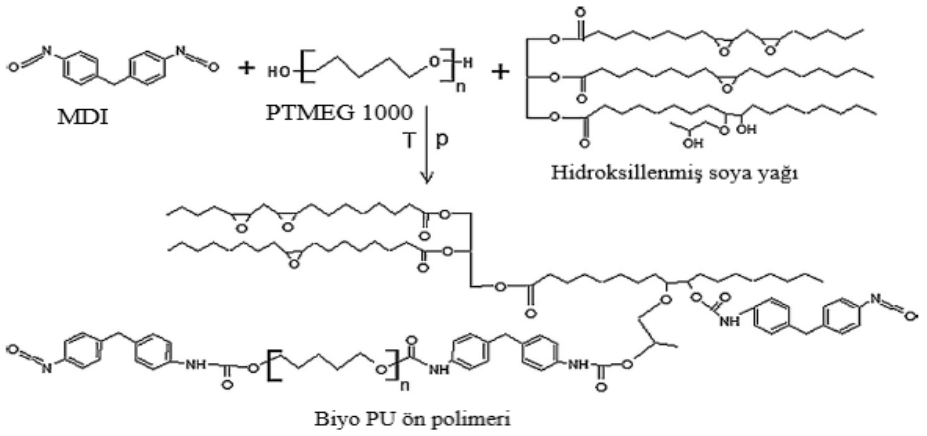
Şekil 3. 29 Poliol sentezi [119]

Datta J. ve ark. tarafından yapılan çalışmada Biyo-poliüretan ön polimer metodu ile sentezlenmiştir, çalışmada kullanılan hammaddeler Tablo 3.9'da verilmiştir [120].

Tablo 3. 9 Biyo-poliüretan sentezinde kullanılan polioller ve zincir uzatıcılar [120]

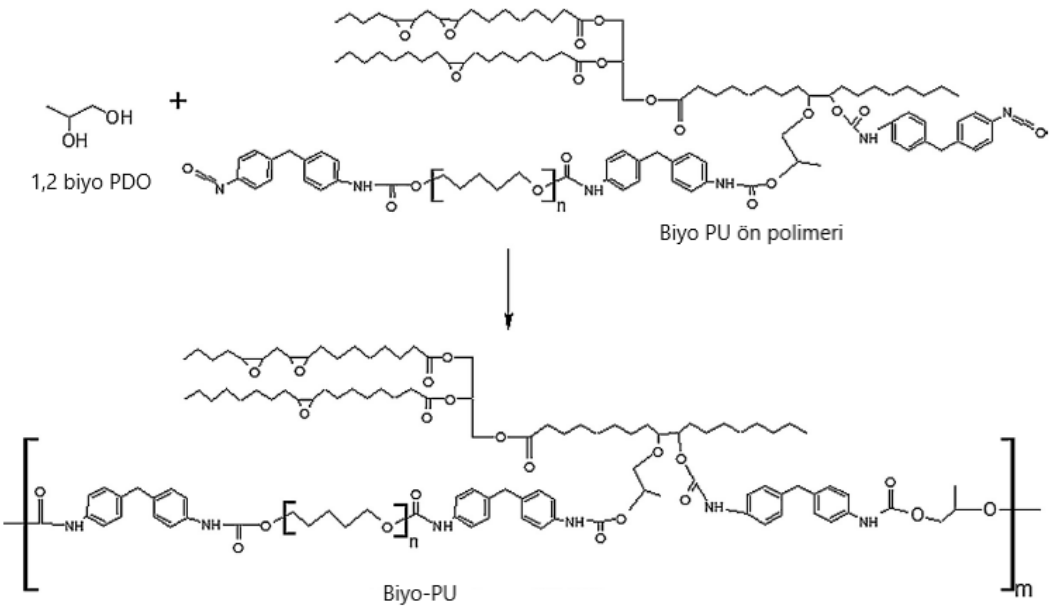
PU	Poliol/poliol karışımı	Zincir uzatıcı
REF2	100% PTMEG 1000	Biyo temelli 1,2 propandiol
REF3	100 % PTMEG 1000	Biyo temelli 1,3 propandiol
PHU3(2)	75% PTMEG 1000 25% 1,3 biyo PDO ile hidroksillenmiş soya yağı içeren poliol	Biyo temelli 1,2 propandiol
PUH3(3)	75% PTMEG 1000 25% 1,3 biyo PDO ile hidroksillenmiş soya yağı içeren poliol	Biyo temelli 1,3 propandiol
PUH2(2)	75% PTMEG 1000 25% 1,2 biyo PDO ile hidroksillenmiş soya yağı içeren poliol	Biyo temelli 1,2 propandiol
PUH2(3)	75% PTMEG 1000 25% 1,2 biyo PDO ile hidroksillenmiş soya yağı içeren poliol	Biyo temelli 1,3 propandiol

Çalışmada izlenen sentez rotası ön polimer oluşumu Şekil 3.30'da, PU oluşumu ise Şekil 3.31'da verilmiştir [120].



Şekil 3. 30 Biyo PU ön polimer eldesi [120]

PU eldesinde zincir uzatıcı olarak 1,4-diazabisiklo [2.2.2] oktan (DABCO) kullanılmıştır. Düşük molekül ağırlıklı zincir uzatıcıların PU yapısına ve PU'nun termomekanik özelliklerine olan etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 1,2 biyo PDO kullanılan sentezlerde edilen PU'lar 1,3 biyo PDO kullanıldığında elde edilen PU'lar ile kıyaslandığında 1,2 biyo PDO ile elde edilenlerin daha yüksek depolama modulüsü gösterdiği bulunmuştur. Biyo PU eldesi Şekil 3.31'de verilmiştir [120].



Şekil 3. 31 Biyo PU eldesi [120]

4
POLİÜRETAN NANOKOMPOZİTLERİ & METAL ORGANİK KAFESLER

4.1 Nanokompozitler

Kompozit malzemeler endüstride ve literatürde sıklıkla rastlanılan, iki veya daha fazla malzemenin bir arada kullanılmasıyla oluşturulan ve kendisini meydana getiren malzemelerin özelliklerini taşımayan, tamamen farklı özelliklere sahip olan yeni malzeme türleridir. Kompozit malzeme kendisini oluşturan bileşenlerin en iyi özelliklerini bir arada toplar ve yeni oluşturulacak malzemeye üstün özellikler kazandırmak için mikro, makro veya nano gibi farklı boyutlarda birbirine farklı metotlar kullanılarak eklenir. Nano ön eki Yunan dilinden türemiş kelime anlamı "cüce" olan bir kelimedir, bundan dolayı adından da anlaşılacağı gibi nanomalzemeler çok küçük boyutlu materyallerdir, nanokompozitler ise bu materyallerin farklı malzemelerle birleştirilmesi ile elde edilen yeni yapılardır [121]. Nanomateryaller 0 boyutlu (0-D), 1 boyutlu (1-D), 2 boyutlu (2-D) ve 3 boyutlu (3-D) şeklinde olabilirler [122]. Nanokompozitler bir matris içerisinde nanometre büyüklüğünde parçacıkların homojen dağılması ile oluşan malzemelerdir. Polimer içerisinde çok homojen miktarda dağılmış organik-inorganik malzemelerin kullanılması polimerin termal ve mekanik özelliklerini iyileştirici etki gösterir. Ayrıca nanokompozitlerin malzemeye malzemenin modülünü artırması, güçlendirmesi, ısıl direncini artırması, malzemenin yanıcılığını azaltması gibi üstün özellikler kazandırırlar [123, 124, 125, 126]. En çok kullanılan nanokompozitler SiO_2 ve TiO_2'dir. Nano kompozitler günümüzde birçok alanda kullanılmaktadır.

4.1.1 Poliüretan Nanokompozitler

Nanokompozitlerin farklı metotlarda PU'ya entegre edilmesi ve farklı alanlarda kullanılması önemli araştırma konularından biridir. PU nanokompozit terimi, temel olarak iki veya daha fazla malzemenin bir arada kullanılmasıyla oluşturulan ve meydana geldiği malzemelerden farklı özelliklere sahip yeni tür malzemeleri belirtmek için kullanılmaktadır. Genelde inorganik veya organik nano taneciklerin

poliüretan dispersiyonu ile elde edilen PU nanokompozitler, poliüretanın optik, elektrik, mekanik, termal, korozyon ve foto iletken özelliklerini iyileştirdiğinden ve maliyeti düşürdüğünden dolayı çok fazla kullanım alanı bulmaktadır.

Nanokompozit malzemeler diğer malzemelerle uyumlu olmaları, kolay imal edilebilmeleri, maliyetlerinin düşük olması, uzun süresi performanslarını kaybetmeden kullanılabilmeleri, hammaddelerinin kolay temin edilmeleri, gösterdikleri üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeni ile son yıllarda ilgi çekmektedir [127]. Poliüretanın nano boyutlu katkı maddeleri ile harmanlanarak hazırlanan nanokompozitler, başlıca üç ana bileşenden oluşur. Bunlar asıl malzeme matriksini oluşturan PU, nano boyutlu katkı maddesi ve bazı durumlarda polimer fazı ile katkı maddesi arasında ara yüzey etkileşimleri sağlamak ya da bu etkileşimleri arttırmak amacıyla kullanılan uyumlaştırıcılardır [128]. PU nanokompozitlerin bileşenleri arasındaki etkileşimler ve uyumluluk, nanokompozit ürünlerin şekillendirilmesi ve bu malzemelerin fiziksel performansları üzerinde de doğrudan etkilidir. Ayrıca PU'nun kullanım alanlarından biri olan tekstil sektöründe de nanokompozitlerin kullanımı oldukça yaygın ve önemlidir.

4.1.2 Tekstil Sektöründe Poliüretan Nanokompozitlerin Kullanımı

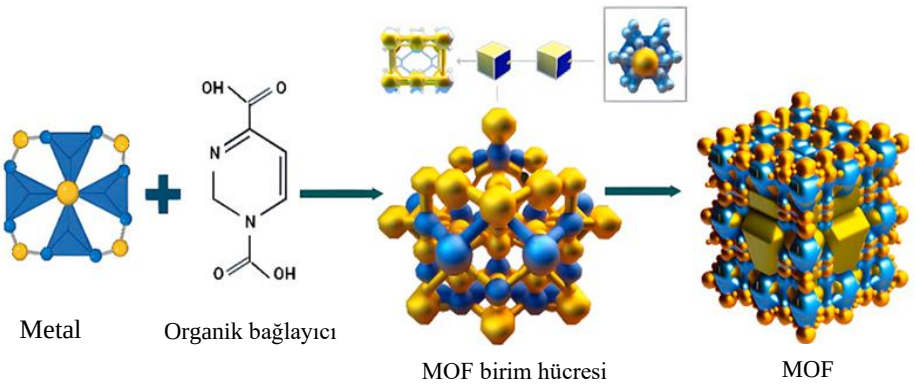
Nanoteknoloji ile tekstil sanayisinde üstün özellikler kazandırılmış tekstil ürünleri üretilebilmektedir. Nanoteknolojinin tekstil sektöründe ilk kullanılmaya başlaması nanotaneciklerin bitim işlemleri sırasında tekstil malzemelerine aplikasyonu ile olmuştur. Nanotaneciklerin tekstil ürünlerine bitim işlemleri sırasında uygulanmasından dolayı kalıcılıkları düşüktür, bu durum nihai tüketici de kullanım sırasında bazı sorunlara neden olabilmektedir. Nanotanecikler bitim işlemleri sırasından uygulandığından dolayı tekstil yüzeyleri ile yeterli bağ oluşturmamaktadır, bundan dolayı nanotanecikler polimer matrislere hapsedilerek yani nanokompozit formuna dönüştürülerek tekstil malzemelerinin üretiminde kullanılabilmektedir [129]. Nanokompozitler bütünleştirildikleri tekstil materyallerine UV koruyuculuk, su iticilik, su geçirmezlik, yağ iticilik, biyo uyumluluk, antibakteriyellik, antifungallik, antivirallik, böcek kovuculuk, kir iticilik, ütülenme kolaylığı, elektrik iletkenliği, antistatik özellik, yaşlanma dayanımı, dayanıklılık, mekanik özellikleri güçlendirme, yanma geciktiricilik gibi üstün özellikler katmaktadır. Farklı metal bileşikleri, inorganik moleküller, organik moleküller, karbon nanotüpler gibi birçok farklı malzeme tekstil materyaline

istenilen amaca uygun olarak ilave edilmektedir. Son yıllarda yeni bir malzeme olan MOF'lar ile ilgili çalışmalar önem kazanmaktadır. MOF'lar sahip oldukları üstün özellikler ve nanoboyuttaki yapıları sayesinde tekstil materyallerine farklı özellikler katabilmek amacı ile ilave edilmektedir.

4.2 Metal Organik Kafesler

MOF'ların keşfi ve geliştirilmesi, 1990'lı yıllarda koordinasyon polimerlerinin birleştirilmesine yönelik sürekli araştırmaların sonucunda ortaya çıkmıştır. MOF teriminin ilk ortaya çıkışı ise Yaghi ve arkadaşları tarafından bakır ve ligand olarak 4,4'-bipiridin tarafından oluşturulan elmas benzeri bir 3 boyutlu yapı elde ettiklerini raporlamaları ile olmuştur. MOF'lar oldukça gözenekli kristal yapılı malzemelerdir, ayarlanabilir gözenek boyutları, çok yönlü işlevleri, geniş yüzey alanları ve yüksek mekaniksel dayanımları nedeniyle farklı uygulamalar için ideal malzemeler olarak düşünülmektedirler [130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137]

MOF'lar, metal merkezlerinin veya metal agregatlarının çok dişli organik ligandlarla kombinasyonuna dayanan gözenekli kristal katılardır [133,138,139,140 141]. Bu birleşme, düzenli bir gözenek sistemine sahip açık bir, iki veya üç boyutlu yapıların oluşmasıyla sonuçlanır. MOF'un yapısı Şekil 4.1'de görülmektedir [141].



Şekil 4. 1 MOF'un yapısı [141]

MOF'larda inorganik metaller olarak öncelikli olarak geçiş metalleri, aktinidler, alkalin toprak metalleri ve karışık metaller kullanılırken, organik bağlayıcılar olarak genellikle karboksilatlar, sülfatlar, fosfonatlar, azoller ve heterosiklik bileşikler kullanılır. MOF sentezinde kullanılan metaller ve organik ligantlar Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4. 1 MOF sentezinde kullanılan metaller ve organik ligantlar [134, 135]

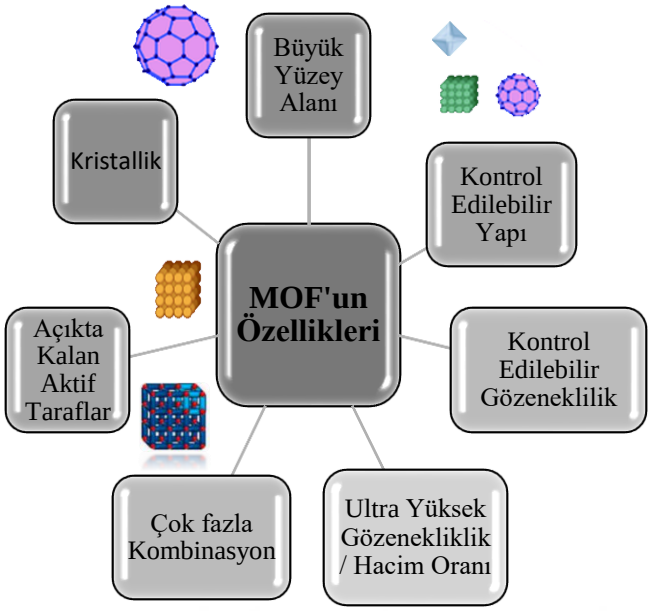
Metal	Organik ligand (bağlayıcı)	MOF
Zr	1,4-benzendikarboksilat (BDC)	UiO-66
Cr, Fe	1,4-benzendikarboksilat (BDC)	MIL-101
Zr	Bifenil-4,4 dikarboksilat (BPDC)	UiO-67
Fe, Al, V, Cr	Benzen 1,3,5 trikarboksilat (H_3BTC)	MIL-100
Cu	Benzen 1,3,5 trikarboksilat (H_3BTC)	HKUST-1
Zn	2-metilimidazol (2-MIM)	ZIF-8
Co	2-metilimidazol (2-MIM)	ZIF-67
Zn	2-nitroimidazol (nIM)	ZIF-68
Cu, Mn, Fe, Zn	1,3,5 benzentristetrazolat (BTT)	M-BTT
Cu, Mn, Fe, Mg, Co, Zn	2,5 dihidro-1,4 benzendikarboksilat (DOBDC)	MOF-74

MOF'larda farklı metal iyonlarının kullanımı sonucunda, yapı birimlerinin birbirlerine bağlanma biçimleri farklılık gösterirken, metal iyonlarının sahip oldukları farklı koordinasyon geometrileri ise farklı ağ yapılarının oluşumuna neden olmaktadır.

4.2.1 MOF'ların Özellikleri ve Sentez Yöntemleri

MOF'lar çok yüksek yüzey alanına sahip olmalarının yanı sıra oldukça esnek bir yapıya da sahiptirler. MOF'lar sahip oldukları bu üstün özelliklerinden dolayı istenilen organik bağlayıcılarla fonksiyonel grupların bağlanmasını çok rahatlıkla sağlanabilmektedir. Bu özellik MOF'ların yapısının kolaylıkla değiştirilmesine ve özelliklerinin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır [70].

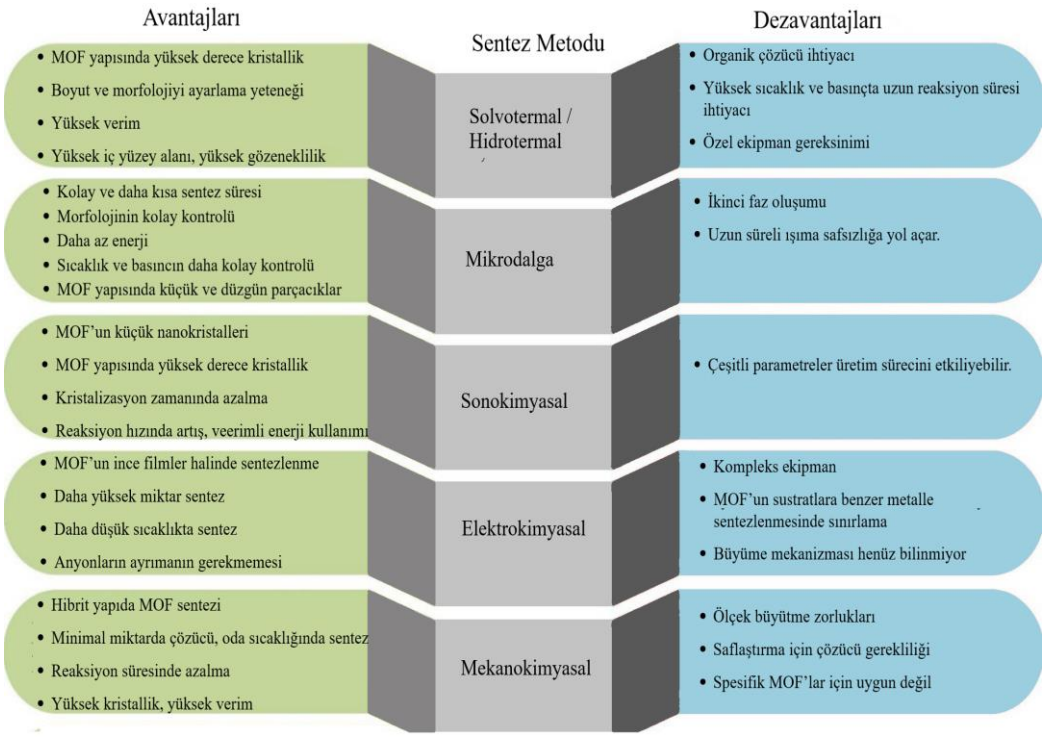
Farklı sektörlerde kullanıma uygun olan MOF'ların özellikleri aşağıdaki Şekil 4.2'de verilmiştir [136, 137, 138, 139]. MOF'ların kontrol edilebilir yapı, çok büyük yüzey alanı, kontrol edilebilir yüksek gözeneklilik gibi üstün özelliklerinin yanı sıra sentezlenmiş oldukları metalin yapılarına katmış oldukları antibakteriyellik, antifungallik, elektrik iletkenliği gibi özellikleri de vardır. Bundan dolayı farklı sektörlerde kullanıma yönelik yeni nesil bir nanomateryaldir.



Şekil 4. 2 MOF'ların özellikleri

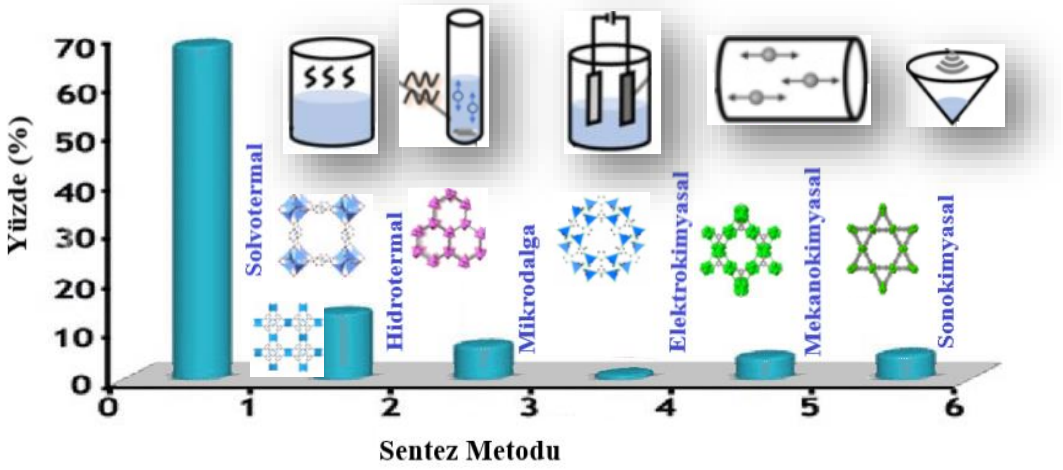
4.2.1.1. MOF Sentez Yöntemleri

MOF sentezinde kullanılan yöntemler Şekil 4.3'te verilmiştir. Literatür incelendiğinde en çok kullanılan yöntemin solvotermal yöntem olduğu dikkat çekmektedir [140].



Şekil 4. 3 MOF'un sentez metotları [140]

MOF’larda sentez optimizasyonu, özellikle spesifik yüzey alanı, kristal boyutu ve morfoloji açısından arzu edilen özelliklere sahip malzemeler elde etmek için önemli bir adımdır. Özellikle son yıllarda MOF'ların kullanım alanları üzerine yapılan araştırmaların çeşitliliği nedeniyle, ihtiyaçları karşılayabilmek adına çok farklı yöntemler geliştirilmiştir. Sentez metotları içerisinde en yaygın olanı solvotermal metodudur. Sentez yöntemlerinin %’lik dağılımları Şekil 4.4’te verilmiştir [133].



Şekil 4. 4 MOF’un sentez yöntemlerinin yüzdelik dağılımı [133]

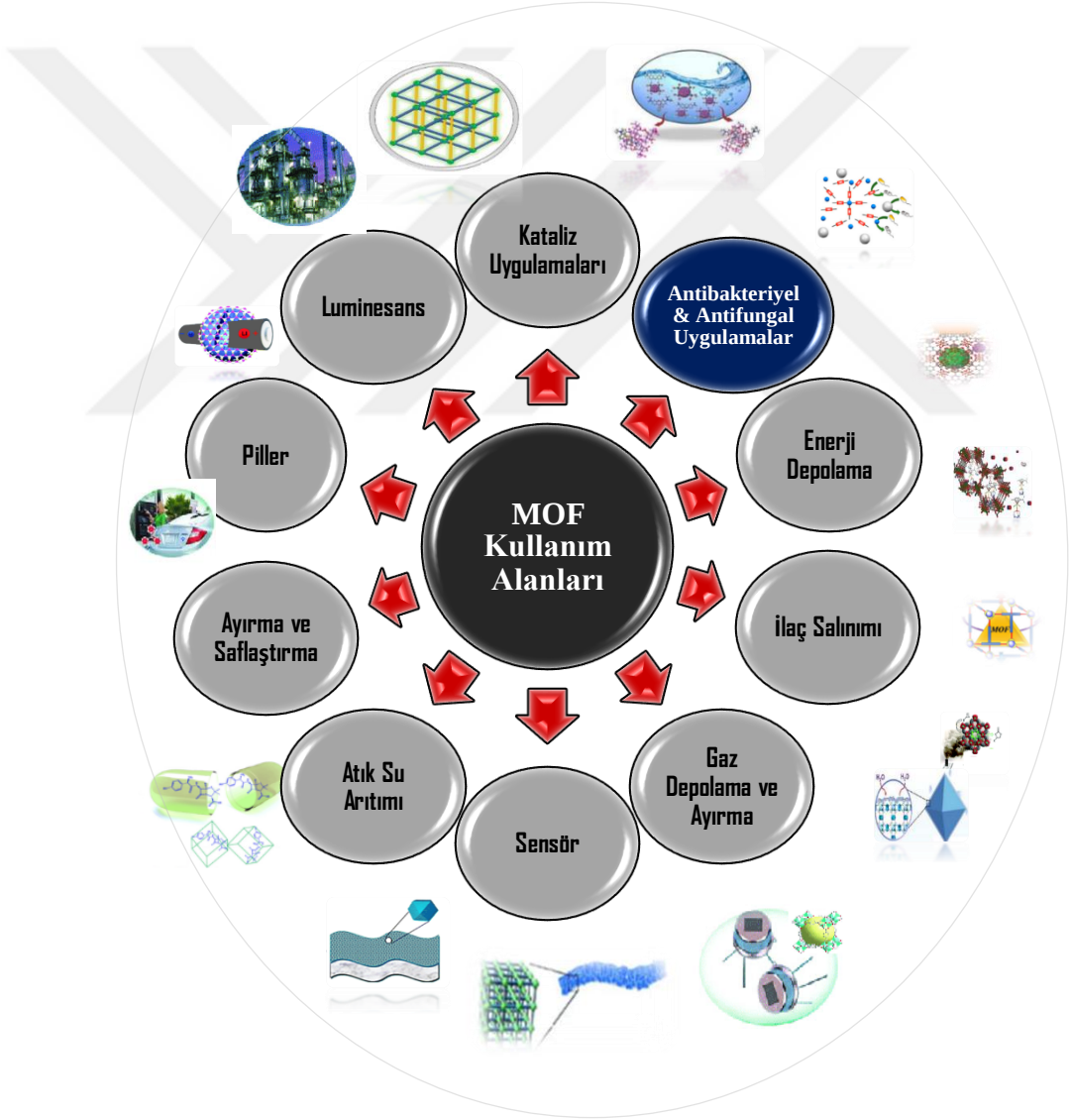
Özellikle son yıllarda MOF’ların farklı özelliklerini geliştirmeye yönelik çalışmalar yapılmaktadır. MOF’ların antibakteriyel özelliklerinin gelişimi ile ilgili çalışmalar 2010’larda yıllarda araştırılmaya başlanmış, günümüzde farklı metotlarla ve kullanım alanları ile geliştirilmeye devam etmektedir. MOF’lar özellikle Cu ve Zn metallerini içerenler, eklendikleri materyalleri antibakteriyel özellik katmaktadır. MOF’lar özellikle eklenmiş oldukları tekstil yüzeylerine antibakteriyel özellik kazandırmaktadır, bu nedenle MOF’ların önümüzdeki yıllarda tekstil sanayisinde antibakteriyel ajan olarak kullanılmaları öngörülmektedir.

4.2.2 Metal Organik Kafeslerin Kullanım Alanları

Başlıca MOF kullanım alanları Şekil 4.5’te görülmektedir [140, 136, 137, 138, 139]. Diğer nanomalzemelere göre bulunmaları ve kullanım alanlarının araştırılmaları son 10 yılda çok büyük bir oranda artış göstermiş olmasına rağmen MOF’ların büyük ölçekte üretimleri ve ticarileştirilmeleri hala çok yaygın değildir. Teo ve ark. ile yapılan çalışmalarda MOF’ların büyük miktarlarda üretimine yönelik araştırmalar yapılmıştır. Chakraborty ve ark. tarafından yapılan çalışmaya göre ticari olarak temin edilebilen MOF’lar detaylı olarak verilmiştir. BASF

tarafından elektrokimyasal yöntemle sentezlenen Basolite Z1200 (ZIF-8), Basolite A100 (MIL-53(Al)), Basolite C300, Basolite F300, Basolite Z377, Nuada firması tarafından mekanokimyasal olarak sentezlenen MOF-74, HKUST-1, ZIF-8, MIL-53(Al), Promethean Particles firması tarafından sürekli hidrotermal rposesle sentezlenen ZIF-8, ZIF-67, Fe-BTC, MIL-53(Al) ve MIL-100(Fe) MOFaaps tarafından solvotermal, mekanokimyasal, sprey kurutma ve mikrodalga destekli proseslerle sentezlenen MIL-53(Al), ZIF-8, ZIF-67, HKUST-1 ve ProMOF firması tarafından sentezlenen UiO-66-BDC, UiO-66-BDC-NH_2, MOF-808 MOF'ları ticari olarak temin edilebilmektedir.

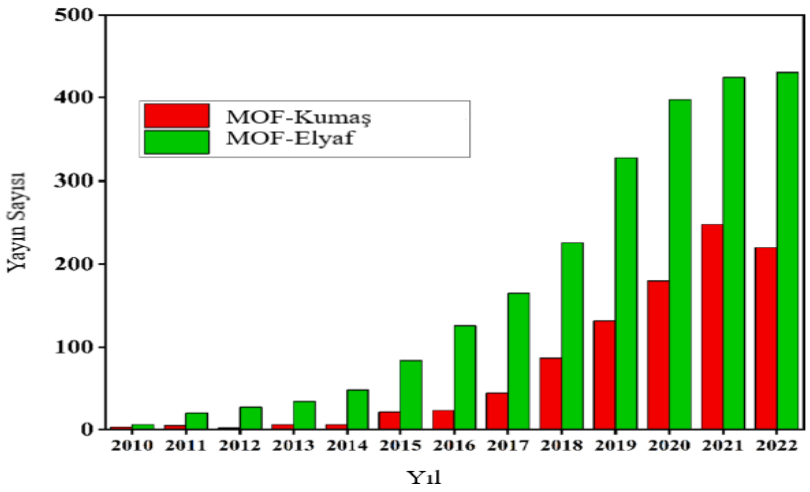
MOF'ların kullanım alanları Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4. 5 MOF'un kullanım alanları [136, 137, 138, 139, 140, 141]

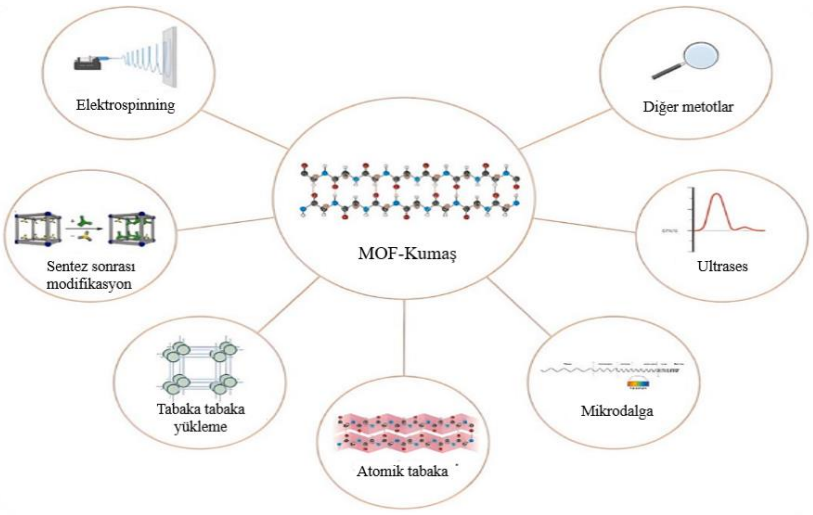
MOF'ların üstün kafes yapıları, yüzey alanlarının çok büyük oluşu ve içerdikleri metal iyonları neticesinde elde ettikleri özelliklerinden dolayı gaz ayırma, depolama, sıvı ayırma ve saflaştırma, elektrokimyasal enerji depolama, ağır metal giderimi, koku giderimi gibi birçok alanda kullanılması araştırılmaktadır. Doğrudan uygulamalara ek olarak MOF'ların kompozitleri, antibakteriyel, antifungal, antiviral özellik kazandırma, ilaç salınımında taşıyıcı materyal olarak kullanılmalarının yanısıra, yakıt pillerinde kullanımları ve ayrıca süper kapasitör olarak kullanımları araştırılmaktadır.

MOF'ların kullanımlarının araştırıldığı alanlardan biri de tekstil sektörüdür. MOF'ların farklı amaçlar için tekstil yüzeylerine entegrasyonu ile ilgili çalışmalar 2010 yılının başlarında başlamış ve yıllar içerisinde büyüyerek devam etmiştir. Şekil 4.6'da MOF-kumaş ve MOF-elyaf ile ilgili yapılan çalışmaların yıllara göre değişimi görülmektedir [141].



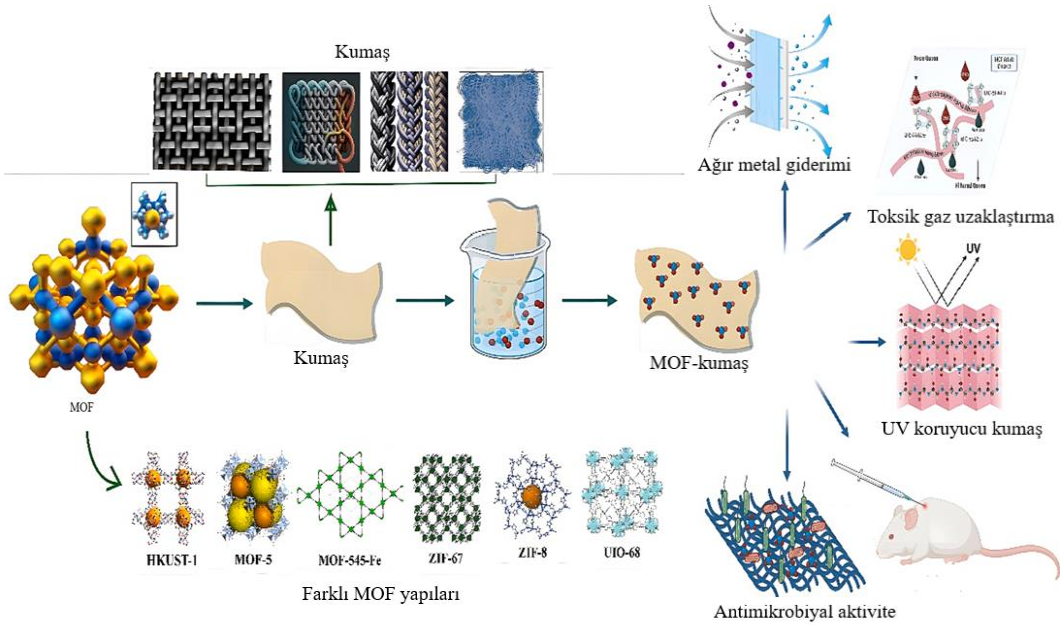
Şekil 4. 6 Yıllara göre MOF-kumaş ve MOF-elyaf ile ilgili yapılan çalışmaların dağılımı [141]

MOF'ların tekstil materyallerine entegrasyonları ya kumaş halinde iken ya da lif halinde iken olmaktadır, entegrasyon genellikle "in-situ" ya da "ex-situ" olarak gerçekleştirilmektedir. Yapılan çalışmaların artması ile yeni metotların geliştirilebileceği ve farklı kullanım alanlarının bulunabileceği öngörülmektedir. Kumaş-MOF kompozitlerinin sentezlenme metotları Şekil 4.7'de verilmiştir. Bu yöntemler elektrospinning, sentez sonrası modifikasyon, tabaka tabaka yükleme, atomik tabakalama, mikrodalga, ultrasonik olarak sıralanabilmektedir, ayrıca bu metotların dışında yaygın olmayan metotlarda bulunmaktadır [141].



Şekil 4. 7 Kumaş-MOF kompozitlerinin sentez yöntemleri [141]

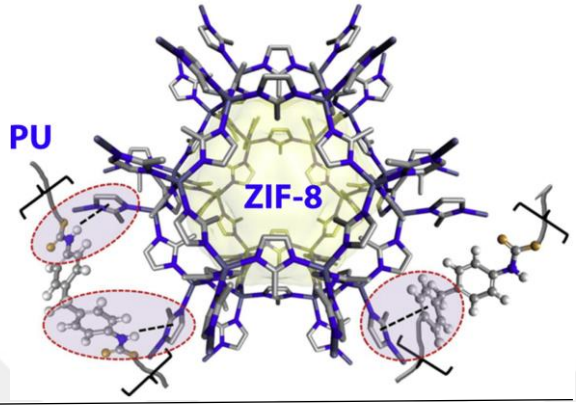
Kumaş-MOF kompozitlerinin kullanım alanlarından bazıları Şekil 4.8'de verilmektedir. MOF-kumaş ve MOF-elyaf kompozitlerinin kullanım alanlarına yönelik çalışmalar şekilde verilmiştir. HKUST-1, MOF-5, MOF-515-Fe, ZIF-67, ZIF-8 ve UIO-68 gibi farklı MOF yapıları kullanılarak farklı metotlarla kumaş ya da elyaf yüzeyine eklenilen MOF'lar ağır metal giderimi, toksik gaz uzaklaştırma, UV koruma ve antibakteriyel aktivite kazandırma gibi çok farklı alanlarda kullanılabilme potansiyeline sahiptir [141].



Şekil 4. 8 MOF-kumaş kompozitlerinin kullanım alanları [141]

Literatür incelendiğinde özellikle son yıllarda polymer/MOF nanokompozitlerine olan ilginin arttığı görülmüştür. Mahdi ve Tan tarafından yapılan çalışmada

PU/ZIF-8 kompoziti oluşturulmuş ve oluşan nanokompozitin yapısı incelenmiştir. Şekil 4.9'da ZIF-8 nanopartikülleri (gözenekli çerçeve) ile PU'nun aktif (sert) grupları arasındaki kimyasal etkileşimler görülmektedir. PU/ZIF-8 kompozitini elde etmek için, ZIF-8 tetrahidrofuran (THF) içerisinde disperse edilir, daha sonra PU içerisine eklenir [142].



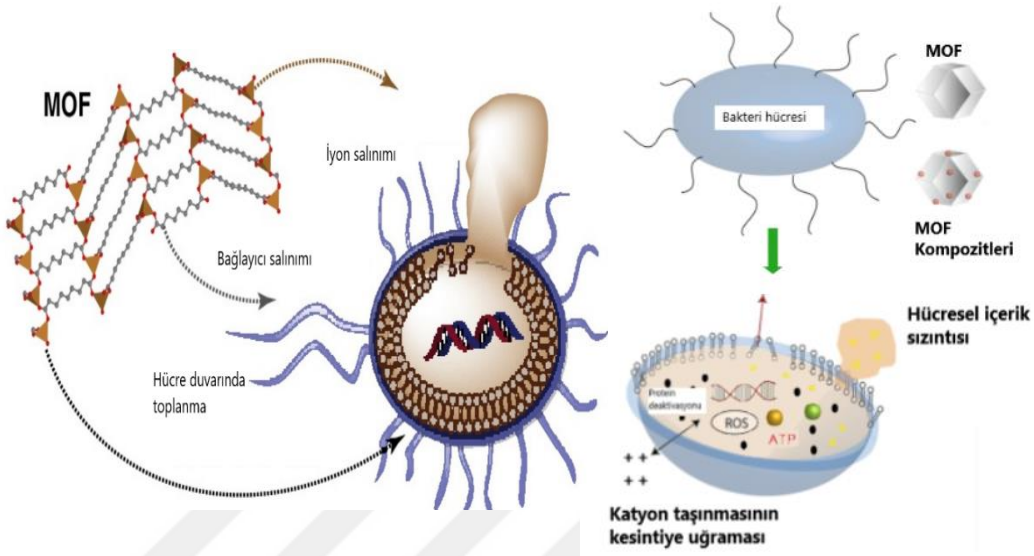
--- ZIF-8'deki N ile PU'da H arasındaki hidrojen bağların
Kırmızı elipsler ile işaretlenmiş alanı kapsayan bölgeler ZIF-8'deki N-halkaları ve PU'daki benzen halkaları arasındaki bölge
Griler Van der Waals bağlarını temsil etmektedir.

Şekil 4. 9 ZIF-8 nanopartikülleri (gözenekli çerçeve) ile PU'nun aktif (sert) grupları arasındaki kimyasal etkileşimler

4.2.3 MOF'ların Antibakteriyel Özellikleri ve Antibakteriyel Ajan Olarak Kullanılması

MOF'ların antibakteriyel mekanizması genel olarak MOF'un yüzeyinden salınan metal iyonlarının bakteri hücresiyle etkileşimi sonucu olmaktadır. MOF'lar yapıları gereği sahip oldukları gözeneklilik neticesinde, bakterilerin hareketini kısıtlar ve hücre bölünmesine engel olarak antibakteriyel etki gösterir. Ayrıca MOF'lar ROS (reaktif oksijen türleri) oluşturarak, bakterinin hücre membranına veya bakteri DNA'sına zarar verirler ve bu şekilde bakterinin ölümüne sebep olurlar. Ayrıca oluşan ROSS'lar hücre zarında ve hücre içerisinde bulunan organellerle etkileşerek bakteri hücrelerini inhibe edebilirler. Diğer bir antibakteriyel etki mekanizması içe MOF'ların sahip oldukları metal iyonların etkisidir, metal iyonları bakteriyel hücrelerinin yapısını bozabilir, bakır, çinko, gümüş gibi metal iyonlarını içeren MOF'lar sahip oldukları bu iyonlar neticesinde toksik etki göstererek bakteriyel hücreleri etkilerler [143, 144, 145, 146]. Diğer bir etki de MOF'un yapısında bulunan organik ligantların etkisidir. Organik ligantlar bakterilerin yüzeylerine

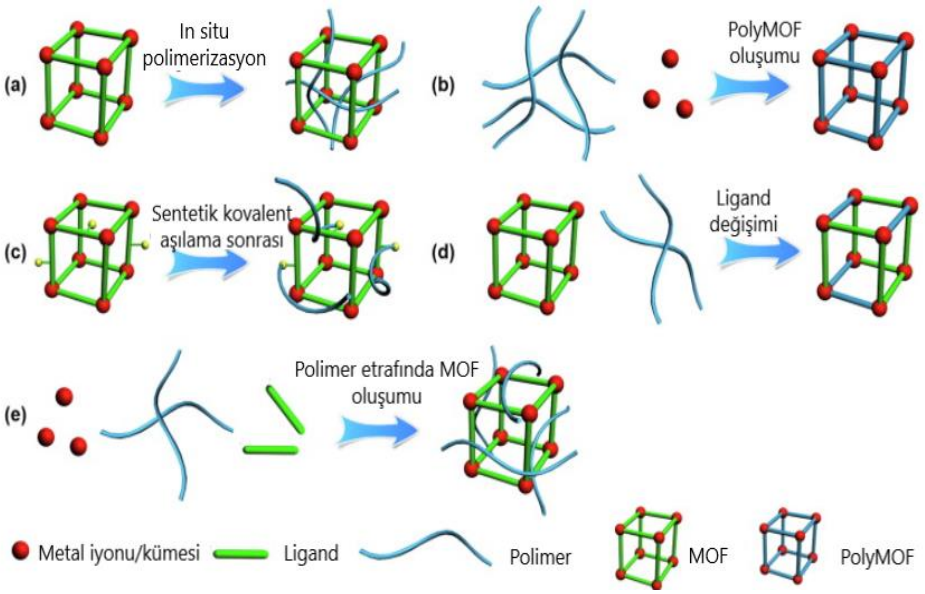
bağlanabilirler ve bu şekilde hücre zarlarını etkileyerek antibakteriyel etki gösterirler. MOF'ların antibakteriyel etki mekanizması Şekil 4.10'da verilmiştir. MOF'nun antibakteriyel etkinliği bakteri türünden çok fazla etkilenmemektedir, MOF'lar hem gram-negatif hem de gram-pozitif bakterilere karşı antibakteriyel aktivite göstermektedir [144, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 152, 154, 155, 156, 157].



Şekil 4.10 MOF'ların antibakteriyel etki mekanizması [144,158]

4.3 Polimer-MOF Nanokompozitleri

Polimer-MOF nanokompozitleri farklı yöntemler kullanılarak MOF partiküllerinin polimer içerisinde dağılması ile oluşan yapılardır. MOF'lar ve polimer yapılar arasında bulunan farklılıklar, polimerlerin sahip oldukları esneklik, mekanik dayanıklılık, şekillendirilebilirlik gibi özelliklerini koruyarak, MOF'ların sahip oldukları geniş yüzey alanı nedeni ve gözeneklilik ile üstün özelliklere sahip polimer-MOF nanokompozitlerinin sentezlenmesine olanak tanırlar. Polimer-MOF nanokompozitlerinin özellikleri, kullanılan polimer ve MOF'un yapısı, MOF'un bulundurduğu metal iyonunun cinsi, yapısal özellikleri ve polimer-MOF sentez yöntemlerine göre değişiklik göstermektedir [159, 160, 161]. Polimer/MOF nanokompozitlerinin sentez metotları Şekil 4.11'de verilmiştir [161].

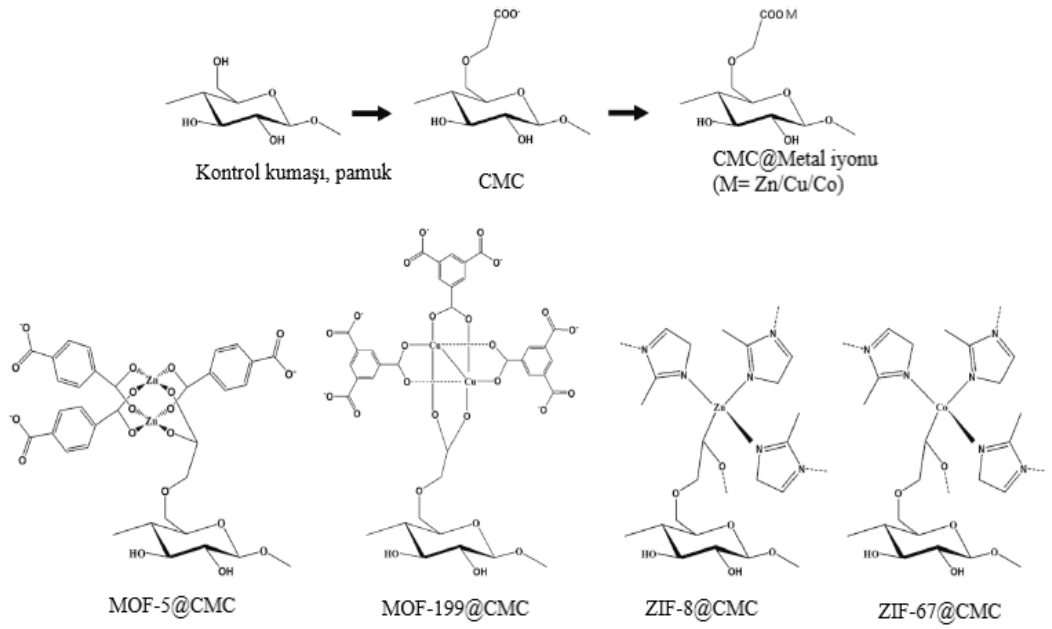


Şekil 4.11 Polimer-MOF nanokompozitlerinin sentez yöntemleri [160]

4.4 MOF'ların Antibakteriyel Aktivitesi Özellikleri

4.4.1 CuBTC'nin Antibakteriyel Aktivite Çalışmaları

Jhinjer ve ark. tarafından yapılan Farklı MOF'ların karboksimetil selülozdan (CMC) elde edilen kumaş üzerinde in-situ olarak sentezlenmesi sonucu elde edilen MOF-CMC kumaşlarının antibakteriyel etkinliği ölçülmüştür. Çalışmada MOF-5, MOF-199, ZIF-8 ve ZIF-67 olmak üzere antibakteriyel etkinliği bilinen MOF çeşitleri kullanılmıştır. Antibakteriyel etkinliğin doğruluğunu kontrol etmek için ise kontrol kumaşı olarak pamuk kumaş kullanılmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre MOF-5@CMC, MOF-199@CMC, ZIF-8@CMC ve ZIF-67@CMC *E.Coli* ve *S.Aureus*'a karşı 99,9 % antibakteriyel aktivite göstermiştir. Çalışma neticesinde karboksimetil selüloz ile MOF'ların etkileşimi detaylı olarak incelenmiştir [20]. Literatür araştırmaları incelendiğinde MOF'un pamuk kumaş üzerine daha iyi tutunabilmesi için, pamuk kumaşın karboksimetil selüloz ile etkileştirilmesinin MOF'un yüzeye daha iyi tutunduğunu göstermiştir. Jhinjer ve ark. tarafından yapılan çalışmanın temeli MOF'un yüzeye tutunmasını bu sayede güçlendirmektir. Çalışmada kullanılan MOF çeşitleri CMC ile etkilerşimleri Şekil 4.12'de verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.12'de pamuk kumaşın karboksimetil selüloz ile etkileşimi de görülmektedir [20].



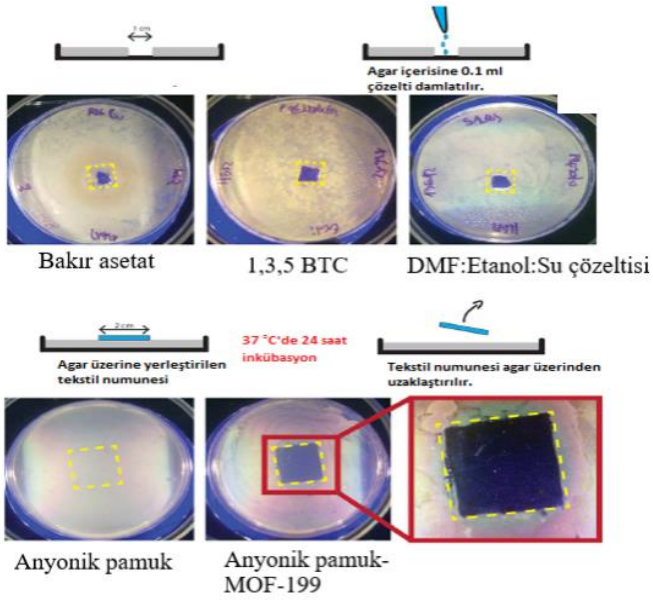
Şekil 4. 12 Farklı MOF'ların CMC'den elde edilen kumaş ile etkileşimleri [20]

Wang C. ve ark. tarafından yapılan çalışmada HKUST-1/selülozik lif kompozitinin *E.Coli* ve *S.Aureus*'a karşı güçlü bir antibakteriyel etki gösterdiği bulunmuş ve bu etkinin *S.Aureus*'a karşı *E.Coli*'den daha iyi olduğu belirlenmiştir [13].

Abbasi A.R. ve ark. tarafından yapılan diğer bir çalışmada ultrason radyasyonu altında tabakalı kaplama yöntemi ile CuMOF/ipek lif nanokompoziti sentezlenmiştir. Çalışmada, sentezlenen CuMOF içeren ipek lifin *E.Coli* ve *S.Aureus'a* karşı antibakteriyel aktivite gösterdiği bulunmuştur [14].

Rodriguez ve ark. tarafından yapılan çalışmada selülozik kumaş üzerine emdirilen MOF-199'un *E.Coli*'ye karşı güçlü antibakteriyel aktivite göstermektedir. Çalışmada ilk olarak bakır asetat kullanılarak MOF-199 sentezi gerçekleştirilmiş, daha sonra kumaş üzerine MOF-199'un emdirilmesi sağlanmış ve antibakteriyel aktivite testine tabi tutulmuştur. Bundan dolayı selüloz-MOF-199 kompozit kumaşının medikal sektörde farklı amaçlar için kullanıma yönelik olabileceği öngörülmektedir. Çalışmaya göre MOF kristalleri kumaşın ömrünü artırmakta, ayrıca antibakteriyel ajanların verdiği çevre kirliliğine göre iyi bir alternatif oluşturmaktadır. Çalışmada CuBTC sentezi ve Şekil 4.13'te verilmiştir [162]. Elde edilen kumaş, CuBTC'nin renginden dolayı koyu mavi bir renk almıştır, sentezlenen antibakteriyel kumaşın özellikle medikal alanda kullanılabileceği

öngörülmektedir, CuBTC'nin yüzeye tutunması neticesinde antibakteriyel etkinliğin uzun süre devam edeceği varsayılmaktadır.



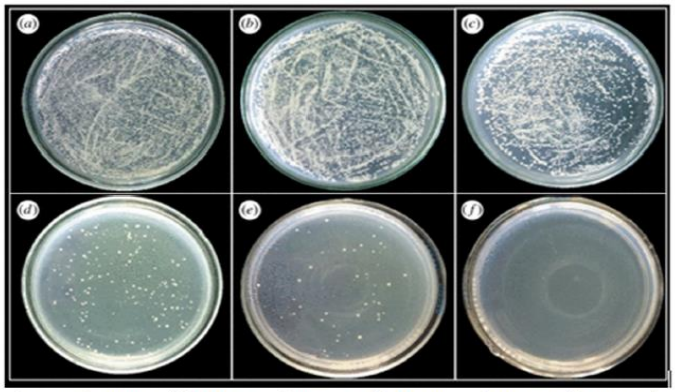
Şekil 4. 13 Antibakteriyel özelliğe sahip anyonik pamuk-MOF-199 nanokompoziti sentezi [162]

Chiericatti ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada HKUST-1'in *S.cerevisiae* ve *G.candidum*'a karşı antifungal etki gösterdiği bulunmuştur. Çalışmada antifungal aktivitenin MOF'un içerisinde bulunan Cu iyonlarının kendi yapılarından kaynaklandığı öngörülmektedir. [16].

Emam ve ark. ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada CuBTC ilave edilerek antibakteriyel ve antifungal özellik gösteren Poliester ve Naylon kumaş sentezi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada 2,077 g bakır (II) nitrat ve 1,0 g 1,3,5 BTC kullanılmıştır. Bakır (II) nitrat ve 1,3,5 BTC 50 ml DMF içerisinde çözünmüştür ve 8x8 cm^2 ebatında kumaş çözelti içerisine daldırılmış ve 30 dakika karıştırılarak bu çözelti içerisinde bekletilmiştir. Daha sonra çözelti DMF'in uçması için ısıtılmıştır. DMF çözeltiden uzaklaştırıldıktan sonra, çözelti oda sıcaklığına soğutulmuş, elde edilen kumaş çözelti içerisinden çıkarılmış ve 5 kez su ile yıkanmıştır. Elde edilen kumaş etüvde 75°C'de bir gece bekletilmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre CuBTC ile modifiye edilen kumaşların rengi yeşilimsi mavi şeklindedir. CuBTC/kumaş hibritleri *E.coli, S.aureus* ve *C.albicans*'a karşı antibakteriyel aktivite göstermiştir. Ayrıca kumaştan CuBTC salınımı incelenmiş ve toksik

olmadığı bulunmuştur. Bundan dolayı CuBTC/kumaş hibriti güvenilir olarak kullanılabilir [156].

Bouson ve ark. tarafından yapılan bir diğer çalışmada bakır içeren MOF yapılarının antifungal aktivite özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, CuBTC, *C.albican'*a karşı çok iyi bir derecede etki göstermiştir, *A. niger*, *A. oryzae* ve *F.oxysporum*'a karşıda oldukça iyi bir etki göstermiştir. Şekil 4.14'de CuBTC'nin *C.albicana*'ya karşı antibakteriyel aktivitesi gösterilmiştir [78]. 500 ppm CuBTC kullanıldığında en iyi sonuç elde edilmiştir.



(a-Kontrol numunesi b-)100 ppm c-)200 ppm, d-)300 ppm, e-)400 ppm, f-)500 ppm)

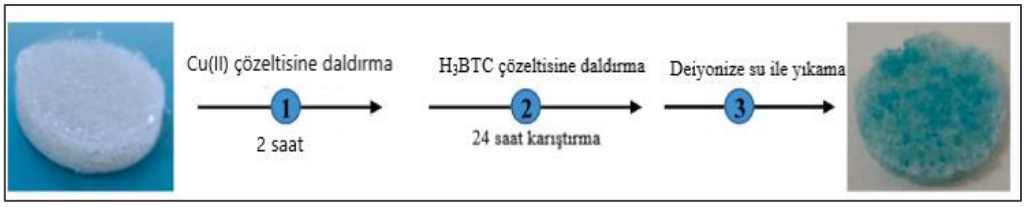
Şekil 4. 14 CuBTC'nin *C.albicana*'ya karşı antibakteriyel aktivitesi [163]

Lopez ve ark. tarafından yapılan çalışmada ilk olarak selüloz lifleri karboksimetilizasyon işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen karboksimetillenmiş elyaflar üzerinde (CMC) MOF-199 sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen liflerin antibakteriyel aktivitesi ölçüldüğünde hem *E.coli* hem de *S.aureus*'a karşı %99 antibakteriyel aktivite gösterdiği bulunmuştur [147]

Singbumrung ve ark. tarafından yapılan çalışmada CuBTC/PVA filmlerinin antibakteriyel özellik gösterdiği bulunmuştur. CuBTC sentezlemek için sonokimyasal yöntemler kullanılmıştır. %10'luk PVA çözeltisi yapılmış ve sonra %10 ve %15 CuBTC ile karıştırılmıştır. CuBTC/PVA lifleri elektrospun yöntemi ile 10 µl/min akış hızında ve 25kV voltajında hazırlanmıştır. Çalışma neticesinde elde edilen liflerin *S.aureus'a* karşı mükemmel derecede antibakteriyel aktivite gösterdiği bulunmuştur [164].

Ansari-Asl ve ark. tarafından yapılan çalışmada CuBTC ve kitosan polidimetilsiloksan (PDMS) süngerlerin antibakteriyel aktiviteleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda ulaşılan sonuçlara göre CuBTC ile muamele edilmiş sünger

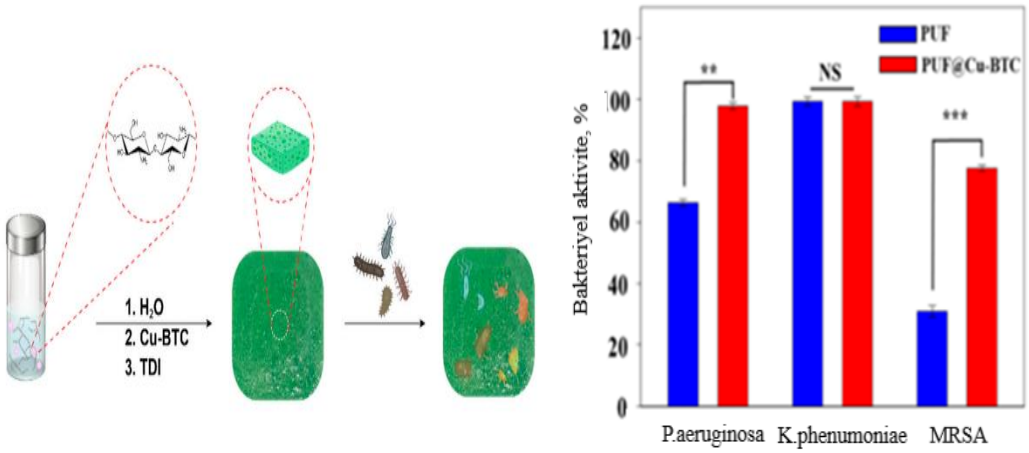
antibakteriyel özellik göstermiştir. PDMS sünger hazırlanırken ağırlıkça 1:1 ve 1:3 oranlarında sitrik asit ilave edilmiş, hazırlanan süngerler PDMS (1:1) ve PDMS (1:3) olarak adlandırılmıştır. Şekil 4.15'te Kitosan-CuBTC/PDMS'in sentezlenme mekanizması görülmektedir [165].



Şekil 4. 15 Kitosan-CuBTC/PDMS'in sentezlenme mekanizması [165]

Elde edilen sonuçlara göre PDMS sünger *S.aureus* ve *E.coli*'ye karşı antibakteriyel aktivite göstermediği halde, kitosan içeren sünger orta derecede antibakteriyel aktivite göstermektedir. CuBTC içeren antibakteriyel aktivite göstermektedir. CuBTC ile muamele edilmiş PDMS (1:3) çok iyi antibakteriyel özellik göstermiştir. Ayrıca Kitosan-CuBTC/PDMS (1:3) süngeri *S.aureus* ve *E.coli*'ye karşı antibakteriyel aktivite göstermiştir [165].

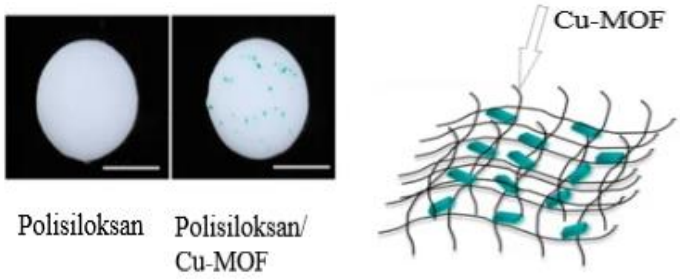
Lee ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada CuBTC ile muamele edilmiş poliüretan süngerin antibakteriyel özellikleri araştırılmıştır. Çalışmada hint yağından sünger elde edilmesi zamanında reaksiyon esnasında CuBTC ilavesi gerçekleştirilmiştir. Sünger üretiminde zincir uzatıcı olarak kitosan kullanılmıştır. Kitosan ile birlikte CuBTC kullanımının *P.aeruginosa*, *K.phenumoniae* ve *MRSA*'da antibakteriyel aktivite etkinliğini önemli ölçüde artırdığı sonucuna varılmıştır. Şekil 4.16'de sentezlenen Sünger-CuBTC'nin antibakteriyel etkinliği gösterilmiştir [17].



Şekil 4. 16 Sünger-CuBTC'nin antibakteriyel etkinliği [17]

Li ve ark. tarafından yapılan çalışmada yağ/su ayırmada kullanılan CuBTC esaslı kaplama yapılan filtre kağıdının antibakteriyel aktivite ve kendini temizleme özellikleri incelenmiştir. Çalışmada ilk olarak filtre kâğıdı 100 ml 0.269 mol/l bakır nitrat çözeltisine daldırılmış, daha sonra deiyonize su ile yıkanmış ve 50 °C'de 20 dakika kurutulmuştur. Elde edilen filtre kâğıdı 100 ml sodyum tuzu içeren 0.134 mol/l BTC içerisine daldırılmış, daha sonra deiyonize su ile yıkanmış ve 50 °C'de 20 dakika kurutulmuştur, bu şekilde $(CuBTC)_1$-kâğıt nanokompoziti elde edilmiştir, bakır nitrat çözeltisine birden çok kez daldırılarak sonuçlar irdelenmiştir, elde edilen nanokompozitler $(CuBTC)_n$-kâğıt olarak isimlendirilmiştir. Elde edilen CuBTC-kâğıt nanokompozitleri 30 ml ağırlıkça 6,7 % politetrametilsiloksan ve 0,67 kürleme ajanı içeren tetrahidrofuran çözeltisine 5 dakika daldırılmış ve 80°C'de 3 saat kurutulmuştur. Elde edilen filtre kağıtları PDMS/$(CuBTC)_n$-kağıt olarak isimlendirilmiştir. Çalışma neticesinde oluşturulan PDMS/$(CuBTC)_n$-kağıt *S.aureus* ve *E.coli*'ye karşı antibakteriyel aktivite göstermiştir [166].

Gwon ve ark. tarafından yapılan çalışmada CuBTC emdirilmiş polisiloksan (PS) sentezlenmiş ve antibakteriyel aktivitesi belirlenmiştir. Çalışmada glutarat içeren Cu-MOF bakır nitrat, glutarik asit ve bis(4-piridil) kullanılarak hazırlanmıştır, daha sonra Cu-MOF emdirilmiş polisiloksan sentezi gerçekleştirilmiştir. Polisiloksan ve Cu-MOF emdirilmiş polisiloksan Şekil 4.17'de görülmektedir [167].

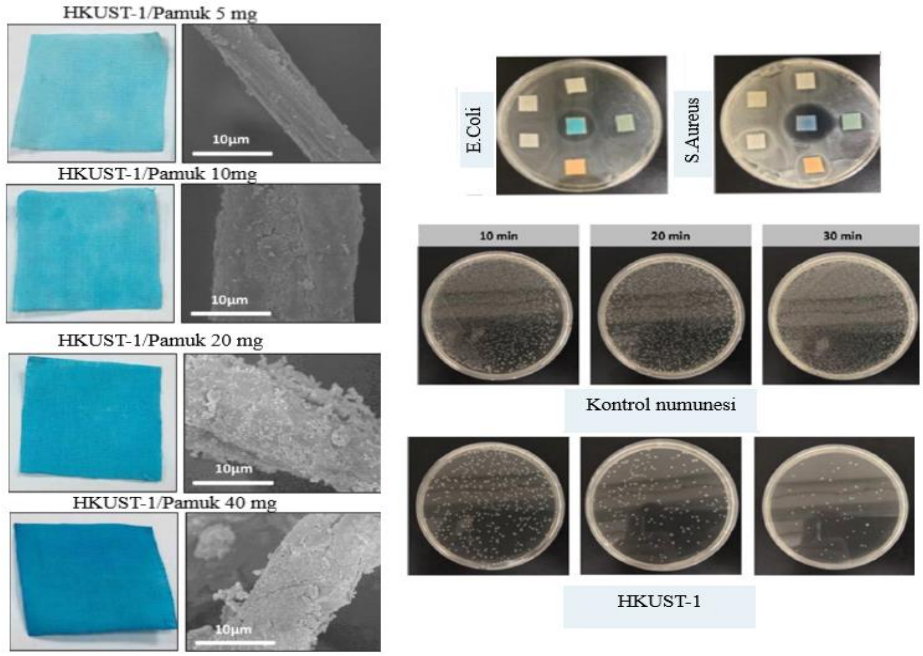


Şekil 4. 17 Polisiloksan ve polisiloksan/Cu-MOF [167]

Çalışmada elde edilen sonuçlara göre Cu-MOF/PS'un antibakteriyel aktivitesi *E.coli, S.aureus* ve *MRSA* olmak üzere üç farklı bakteriye karşı ölçülmüştür. Sentezlenen Cu-MOF/PS'nin antibakteriyel aktivitesi sırası ile MRSA (81,6%), S.Aureus (87,7 %) ve E.coli (88,8%) olarak belirlenmesine karşılık PS'nin antibakteriyel aktivitesi sırası ile MRSA (20,0%), S.aureus (31,8 %) ve E.coli (44,8%)'dir. Elde edilen bulgular ışığında PS/Cu-MOF'un çok iyi antibakteriyel

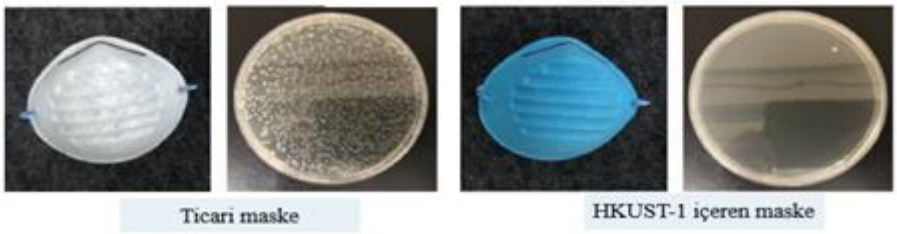
aktivite gösterdiği ve ayrıca düşük sitotoksisitesi nedeniyle medikal alanda özellikle implant yapımında, cilt hastalıklarının tedavi edilmesinde, yara örtü malzemesi yapımında ve ilaç salınımında kullanılabileceği belirlenmiştir [167].

Teo ve ark. tarafından yapılan çalışmada, HKUST-1 içeren giyilebilir kumaşlar sentezlenmiş ve bunların antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Çalışmada ilk olarak HKUST-1 sentezi gerçekleştirilmiş, sentezlenen HKUST-1 etil alkol ile üç kez yıkandıktan sonra oda sıcaklığında, desikatörde kurutulmuştur, HKUST-1 içeren kumaş hazırlamak için, 4 x 4 cm ebatında kesilmiş olan yaklaşık 120 mg pamuk, 150 gr poliester ve 400 mg naylon kullanılmıştır, kumaşlar ilk olarak etil alkol içerisine daldırılmış ve kullanılmadan önce etüvde kurutulmuştur. HKUST-1 ve poliakrilik asit eşit miktarda 400 µl etanol içerisinde HKUST-1 içeren mürekkebi oluşturmak üzere çözündürülmüştür. Kumaşlar hazırlanan mürekkep içerisine daldırılmış ve N_2 gazı içeren ortamda hazırlanmıştır. Çalışmada ayrıca 1 g HKUST-1 ve 1 g poliakrilik asit 10 ml etil alkol içerisinde hazırlanmış ve ticari olarak temin edilen toz maskesi çözelti içerisine daldırılmış, N_2 atmosferinde kurutulmuş ve oda sıcaklığında desikatörde muhafaza edilmiştir. Çalışmada 5, 10, 20, 40 mg pamuk içeren HKUST-1/pamuk kompozitleri hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre HKUST-1/pamuk, 40 mg üstün antibakteriyel özellik göstermiştir. Hazırlanan kumaşlar HKUST-1'den dolayı mavi renktedir. Sentezlenen HKUST-1/pamuk nanokompozitleri ve antibakteriyel aktiviteleri Şekil 4.18'de gösterilmiştir [19].



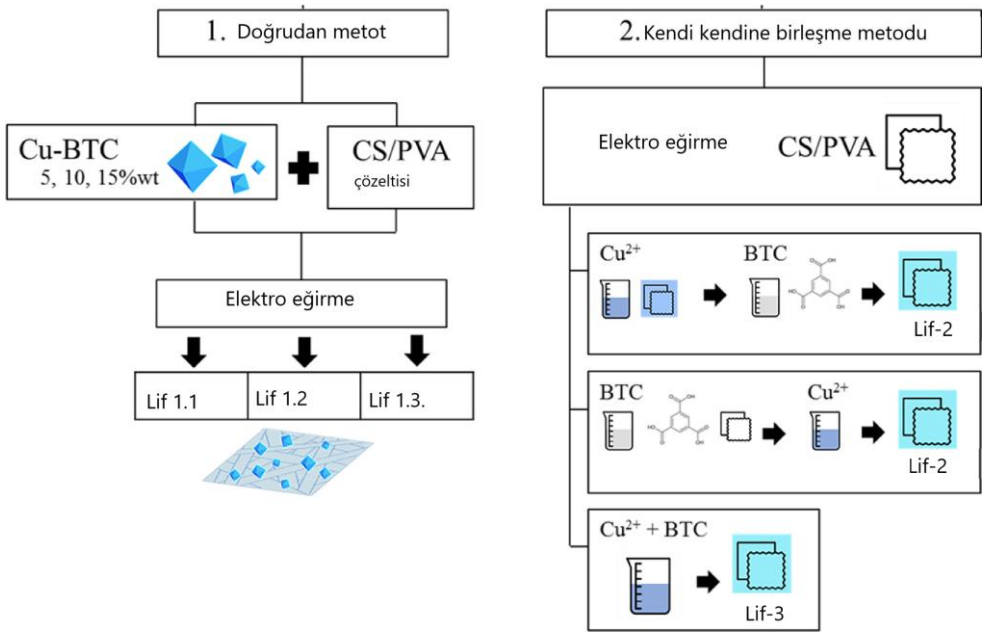
Şekil 4. 18 HKUST-1 içeren pamuk kumaşın antibakteriyel aktivitesi [19]

Ayrıca çalışmada sentezlenen HKUST-1/toz maskesinin antibakteriyel aktivitesi Şekil 4.19'da görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre HKUST-1 içeren toz maskesi antibakteriyel özellik göstermektedir [19].



Şekil 4. 19 HKUST-1 içeren maskenin antibakteriyel aktivitesi [19]

Singbumrung ve ark. tarafından yapılan çalışmada CuBTC'nin antibakteriyel özellikleri araştırılmıştır. Çalışmada, kitosan ağırlıkça % 3,4,5 ve 6 oranında olacak şekilde asetik asit içerisinde 3 saatte çözündürülmüştür. Daha sonra kitosan poli vinil alkol (PVA) ile 20:80 oranında karıştırılmıştır. Çalışmada nanokompozit sentezi iki farklı şekilde yapılmıştır, metotlar Şekil 4.20'de verilmiştir [168].



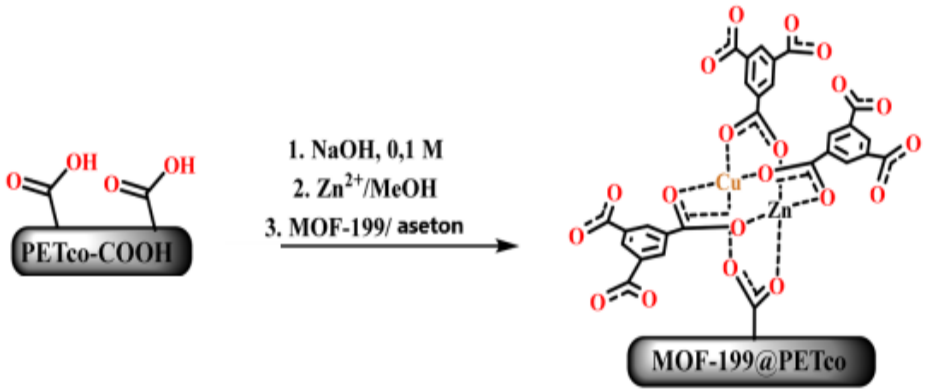
Şekil 4. 20 CuBTC-Kitosan-PVA kullanılarak elyaf elde etme yöntemleri [168]

Çalışmada elde edilen sonuçlara göre doğrudan metot ile elde edilen nano liflerde, CuBTC'nin nano lif yüzeyleri üzerinde iyi dağılmış ve düzgün bir şekilde kaplanmış olduğu görülmüştür. Bununla birlikte kendi kendine toplanma

yönteminde ise, CuBTC'nin nano liflerin yüzeyde belirgin bir şekilde ortaya çıktığı görülmüştür. Ayrıca elde edilen nanokompozitlerin antibakteriyel etkinliği ölçüldüğünde *S.aureus*'a karşı *E.coli*'ye göre daha yüksek antibakteriyel aktivite sergilediği görülmüştür. Elde edilen nanokompozitlerin farklı alanlarda kullanabileceği düşünülmektedir [168].

Meilikhov ve ark. tarafından yapılan çalışmada polimer üzerine CuBTC emdirilmiştir, elde edilen CuBTC'nin gaz adsorplama materyallerinden koruyucu işçi kıyafeti yapılabilen kumaşlara kadar birçok alanda kullanılabileceği ön görülmektedir [169].

Torres-Cortes ve ark. tarafından yapılan çalışmaya göre MOF-199 karboksillenmiş polyester/pamuk (MOF-199@PETco) kumaşında ex-situ olarak sentezlenmiştir. Literatür incelendiğinde MOF'un kumaş üzerinde in-situ olarak sentezlendiği çok fazla çalışma olmasına rağmen ex-situ olarak sentezlendiği çalışmalar kısıtlıdır. Sentez sırasında MOF-199'un metal iyonu ve karboksillenmiş PETco'nun karboksil grupları arasında koordinasyon bağları oluşur. Bu bağların oluşma mekanizması Şekil 4.21'de verilmiştir [170].



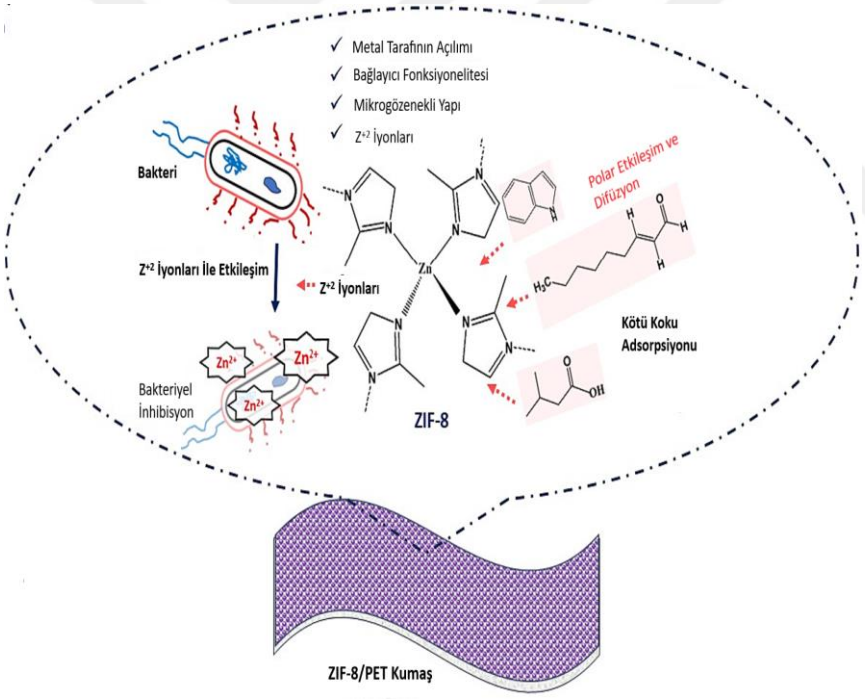
Şekil 4. 21 MOF-199@PETco'nun oluşumu [170]

Elde edilen sonuçlara göre MOF-199@PETco, S.aureus ve E.coli'ye karşı antibakteriyel aktivite göstermiştir [170].

Lee ve ark. Tarafından yapılan çalışmada nitrik oksit içeren NO⊂Cu-BTC sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nanokompozit gram negatif ve gram pozitif bakteriler de dahil olmak üzere altı bakteri suşuna karşı önemli antibakteriyel aktivite göstermiştir, çalışmaya göre bu aktivite Cu-BTC'den daha fazladır [171].

4.2.2 ZIF-8'in Antibakteriyel Aktivite Çalışmaları

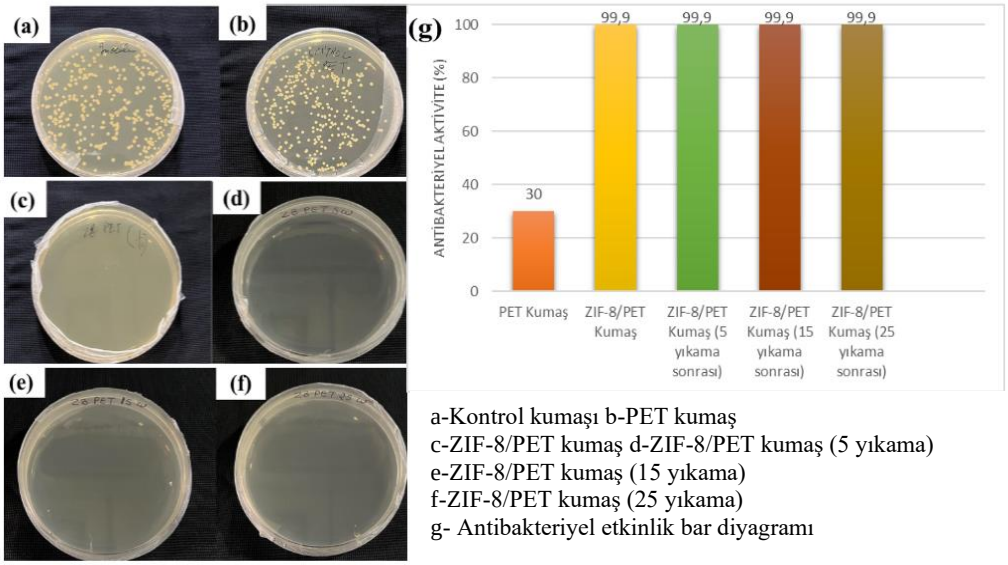
Jhinjer ve ark. tarafından yapılan çalışmada ZIF-8/PET kumaşı sentezlenmiş ve antibakteriyel etki mekanizması incelenmiştir. ZIF-8/PET kumaşının antibakteriyel etki mekanizması Şekil 4.22'de verilmiştir. Çalışmada ilk olarak ZIF-8 sentezi gerçekleştirildikten sonra, 2% ZIF-8 içeren sulu çözelti hazırlanmış, içerisine çapraz bağlayıcı ve binder ilavesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ZIF-8 dispersiyonu, PET kumaş üzerine 2 kez daldırma ve bırakma metoduna göre tutundurulmuştur. Daha sonra kumaş 90°C'de 5 dakika kurutulmuş ve 155°C'de 5 dakika kürlenmiştir. Antibakteriyel aktivite testi ASTM E-2149-20 metoduna göre *S.Aureus* ve *E.Coli* kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ZIF-8/PET kumaşı 99,99% antibakteriyel aktivite göstermiştir ve antibakteriyel aktivite yıkama sonrası değişim göstermemekle birlikte 25 yıkama sonrası antibakteriyel aktivite aynı şekilde devam etmektedir. [20].



Şekil 4. 22 ZIF-8/PET kumaşın antibakteriyel etki mekanizması

Şekil 4.23'te ZIF-8/PET kumaşının *S.aureus*'a karşı 5, 15 ve 25 yıkama sonrası antibakteriyel etkinliği verilmiştir. ZIF-8/PET kumaşının 25 yıkama sonrası antibakteriyel aktivitesini koruduğu görünmektedir. Elde edilen sonuçlara göre agarlar incelendiğinde kontrol kumaşında ve PET kumaşta bakteri üremesi gözlenirken, ZIF-8 PET kumaşta ve ayrıca ZIF-8 PET

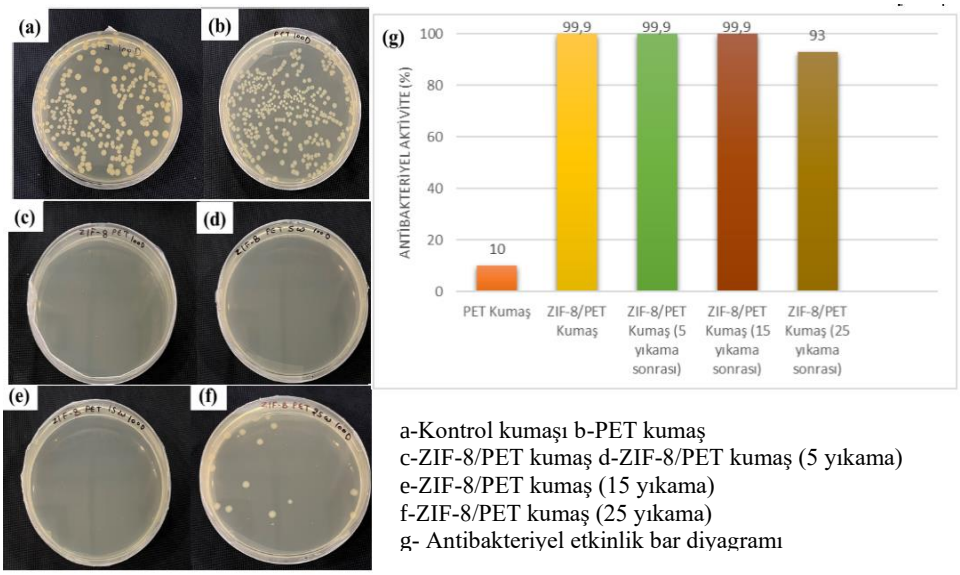
kumaşın 5, 15 ve 25 yıkama sonrasında üreme olmadığı ve antibakteriyel etkinliklerinin yıkama sayısından bağımsız olarak 99,9 % olduğu görülmüştür. ZIF-8/PET kumaşın antibakteriyel aktivitesi yıkama sayısına göre değişim göstermemektedir [20].



a-Kontrol kumaşı b-PET kumaş
c-ZIF-8/PET kumaş d-ZIF-8/PET kumaş (5 yıkama)
e-ZIF-8/PET kumaş (15 yıkama)
f-ZIF-8/PET kumaş (25 yıkama)
g- Antibakteriyel etkinlik bar diyagramı

Şekil 4. 23 ZIF-8/PET kumaşının *S.aureus*'a karşı antibakteriyel etkinliği [20]

Şekil 4.24'te ZIF-8/PET kumaşının *E.Coli*'ye karşı 5, 15, 25 yıkama sonrası antibakteriyel etkinliği verilmiştir. 25 yıkama sonrası ZIF-8/PET kumaşının antibakteriyel özelliğini koruduğu görünmektedir.

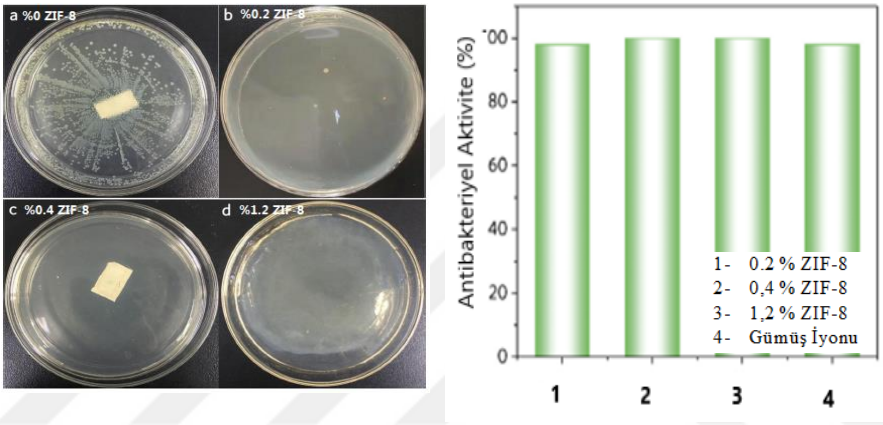


a-Kontrol kumaşı b-PET kumaş
c-ZIF-8/PET kumaş d-ZIF-8/PET kumaş (5 yıkama)
e-ZIF-8/PET kumaş (15 yıkama)
f-ZIF-8/PET kumaş (25 yıkama)
g- Antibakteriyel etkinlik bar diyagramı

Şekil 4. 24 ZIF-8/PET kumaşının *E.coli*'ye karşı antibakteriyel etkinliği [20]

Zheng X., ve ark. tarafından yapılan çalışmada, ZIF-8 ve aljinat kullanılarak, ıslak eğirme teknolojisine göre yüksek antibakteriyel özelliğe sahip ZIF-8 aljinat lifi sentezlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 0,2 wt. % ZIF-8 yüklemesi yapılan ZIF-8 aljinat lifinde *S. aureus* kullanıldığında antibakteriyel aktivite 98% olarak bulunmuştur. Antibakteriyel lifler, tıbbi sargılar, cerrahi dikişler, maskeler gibi pek çok uygulamada büyük potansiyele sahiptir. Bu çalışmada, MOF'ların antibakteriyel tekstil ürünlerinin geliştirilmesinde yüksek performans gösterdiği ve gelecekte potansiyel kullanım alanların olacağı vurgulanmıştır. [21].

Çalışma sonucunda elde edilen antibakteriyel aktivite test sonucu ise Şekil 4.25'te verilmiştir.

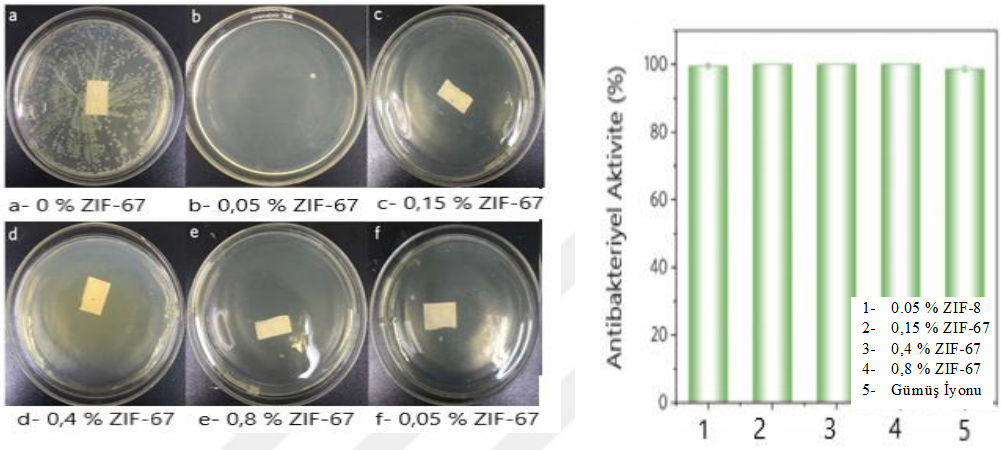


Şekil 4. 25 Farklı ZIF-8 konsantrasyonlarında aljinat/ZIF-8 Lifi antibakteriyel aktivite test sonucu [21]

Çalışma neticesinde elde edilen sonuçlara göre 0,2% oranında ZIF-8 kullanılması ile, güçlü bir antibakteriyel ajan olan gümüşle elde edilen sonuçlara yakın sonuçlar elde edilmiştir. %0,2 konsantrasyonda ZIF-8 kullanıldığında elde edilen sonuç ile 1,2% oranında ZIF-8 kullanılmasında elde edilen sonuç arasında anlamlı bir fark olmadığından dolayı 0,2% ZIF-8'in antibakteriyel özellik için yeterli olduğu sonucuna varılmıştır [21].

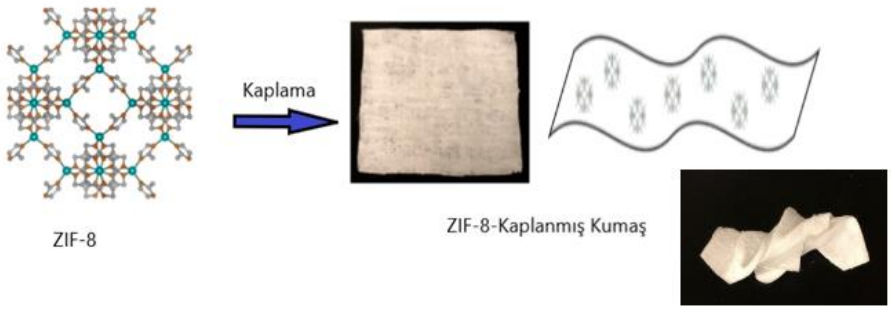
Zheng X. ve ark. tarafından yapılan diğer bir çalışmada, farklı konsantrasyonlarda ZIF-67 kullanılarak Aljinat/ZIF-67 lifi sentezlenmiştir. Elde edilen sonuçalara göre 0,05% ZIF-67 kullanıldığında 5 yıkama sonrası antibakteriyel aktivite test sonucu 99,5%'dir. ZIF-67'nin antibakteriyel etkinliği düşük konsantasyonlarda bile oldukça yüksektir, ayrıca antibakteriyel etkinlik yıkama ile değişiklik göstermemiştir. Zheng ve ark. tarafından yapılan çalışmada elde edilen sonuçlara göre ZIF-67 parçacıkları elyafın yüzeyine ve içine tutunmaktadır. ZIF-67'nin 0,05 % gibi düşük bir miktarda ilavesi ile bile ZIF-8/Aljinat elyafının 99,5 % gibi yüksek

bir antibakteriyel aktivite göstermektedir, bu sonuçlar Zn, ZnO ve Ag partikülleri ilave edilmesi ile eşdeğerdir. Ayrıca tekstil materyallerinin belirli bir periyotta yıkana bilirliği göz önünde bulundurularak 5 yıkama sonrası antibakteriyel aktivite sonuçları incelendiğinde ZIF-67/Aljinat elyafının antibakteriyel özelliklerinin değişmediği bulunmuştur, bu çalışma neticesinde elde edilen bulgulara göre, ZIF-8/Aljinat elyafı, ameliyat önlüğü, hava filtresi gibi özel alanlarda kullanılabilir niteliktedir [83]. Çalışmada elde edilen sonuçlar Şekil 4.26'da verilmiştir [21].



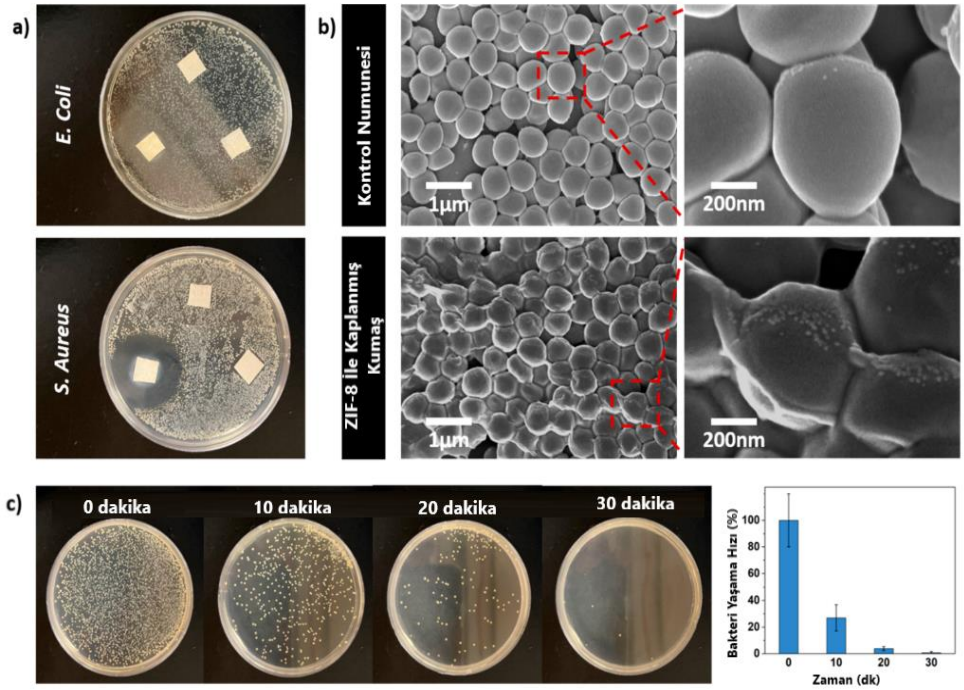
Şekil 4. 26 Farklı ZIF-67 konsantrasyonlarında aljinat/ZIF-67 lifi antibakteriyel aktivite test sonucu (5 yıkama sonrası) [21]

Teo ve ark. tarafından yapılan çalışmada ZIF-8 nanopartiküllerini içeren çalışmada ZIF-8 kumaş nanokompozitlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. 30 dakika içerisinde sadece bakterilerin 0,5% kalmıştır. Çalışmaya göre ZIF-8 kullanımı ile antibakteriyel etkinliği artırılan kumaşın kullanım alanları oldukça geniştir. Çalışmada elde edilen ZIF-8 kaplanmış kumaşın şematik gösterimi Şekil 4.27'da görülmektedir [19].



Şekil 4. 27 ZIF-8 kaplanmış kumaş [19]

Şekil 4.28'de elde edilen ZIF-8 kaplanmış kumaşın *S. Aureus* ve *E. Coli*'ye karşı antibakteriyel aktivitesi görülmektedir. Bakteri yaşama hızının ilk 10 dakika içerisinde 1%'ye düştüğü, 30 dakikalık zaman diliminde ise bütün bakterilerin canlılığını yitirdiği görülmüştür.



Şekil 4. 28 ZIF-8 kaplanmış kumaşın *S.Aureus* ve *E.Coli*'ye karşı antibakteriyel etkinliği [19]

Yang ve ark. tarafından yapılan çalışmada yağ/su ayrımı yapmak amacı ile pamuk/ZIF-8 kumaşlarının sentezi ve antibakteriyel performansı araştırılmıştır. Çalışmada ZIF-8 in situ metodu ile pamuk kumaş üzerinde sentezlenmiş ve kumaş polimetil siloksan (PDMS) ile kaplanmıştır. Antibakteriyel aktivite *S.aureus* ve *E.coli* varlığında incelenmiş, sonuçlar ise Tablo 4.2'de verilmiştir. Pamuk/ZIF-8 kumaş ve Pamuk/ZIF-8@PDMS kumaşın antibakteriyel etkinliği Tablo 4.2'de verilmiştir [22].

Tablo 4. 2 Pamuk/ZIF-8 kumaş ve Pamuk/ZIF-8@PDMS kumaşın antibakteriyel etkinliği [22]

Numune	Ortalama *E.Coli* kolonileri (CFU/cm^2)	Bakterilerin redaksiyon yüzdesi (R%)	Ortalama *S.Aureus* sayısı (CFU/cm^2)	Bakterilerin redaksiyon yüzdesi (R%)
Pamuk kumaş	~ 206	-	~ 182	-
Pamuk/ZIF-8 kumaş	0	100	0	100
Pamuk/ZIF-8@PDMS	0	100	0	100
Pamuk/ZIF-8@PDMS , 5 yıkama sonrası	2	99,02	9	95,05
Pamuk/ZIF-8@PDMS, 300 kere sürtme sonrası	1	99,51	2	98,90

Matteo ve ark. tarafından yapılan çalışmaya göre, selüloz/ZIF-8 numuneleri *S.epidermidis* ve *P.aeruginosa*'ya karşı antibakteriyel etkinlik göstermiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, selüloz/ZIF-8 kompoziti biyolojik olarak güvenlidir ve yara iyileştirmede gazlı bez olarak kullanılabileceği önerilmiştir [15].

Taheri ve ark. tarafından yapılan çalışmada ZIF-8'nin *E.coli*'ye karşı antibakteriyel aktivitesi ölçülmüş ve ZnO ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre ZIF-8, ZnO'ya kıyasla bakteri kültürü ortamındaki stabilitesinden dolayı üstün antibakteriyel özellik göstermiştir [172].

Abdieva ve ark. tarafından yapılan çalışmada Cu/Zn hibrit MOF'un sentezlenmiş ve sentezlenen MOF'un bakterilere karşı antibakteriyel aktivite göstermesinin yanında antifungal özellik de gösterdiği bulunmuştur [173].

Ahmad ve ark. tarafından yapılan çalışmaya göre grafin oksit içeren ZIF-8 *E.col*i ve *S.aureus*'a karşı sırası ile 81,1 % ve 85,7 % antibakteriyel aktivite göstermiştir [174]. Bao ve ark. tarafından yapılan çalışmaya göre Ag-TiO_2/ZIF-8 nanokompoziti *E.coli* ve *B.subtilis*'ya karşı uzun süreli üstün antibakteriyel aktivite göstermiştir, [175]. Givirovskaia ve ark. tarafından yapılan çalışmaya göre ZIF-8 kaplanmış polipropilen maske *S.aureus* ve MS2'ye karşı sırasıyla 99,99% ve 95,4% antibakteriyel aktivite göstermektedir. Ayrıca ZIF-8 ile modifiye edilmiş maske SARS-CoV-2'ye karşı antiviral etkinlik göstermiştir [176]. Lan ve ark. tarafından yapılan çalışmaya göre ZIF-8 içeren pamuk kompoziti antibakteriyel aktivite göstermiştir [177]. Fang ve ark. tarafından yapılan çalışmaya göre ZIF-8 içeren basal lifleri *P.aeruginosa*, *E.coli* ve *S.aureus*'a karşı antibakteriyel aktivite göstermiştir [178].

5
POLİÜRETANIN KAPLAMA KUMAŞLAR VE TEKSTİL UYGULAMALARI

Poliüretan kaplamalı kumaş sektöründe kumaşa kazandırmış olduğu üstün özellikler nedeniyle kullanılan bir çeşit polimerdir. Kumaşı PU ile kaplamanın daldırma, transfer kaplama, laminasyon gibi çok farklı metotları vardır.

5.1 Kullanılan Polimerler ve Uygulama Alanları

Kaplamalı kumaş üretiminde kaplamanın özelliğine ve kullanım yerine bağlı olarak PVC, PU, akrilik, silikon, kauçuk gibi farklı özellikte polimerler kullanılır. Kullanılan polimerler kaplama materyali olarak kullanıldıkları kumaşlara bazı üstün özellikler kazandırırlar, istenilen özelliğe ve kullanım alanına bağlı olarak kullanılacak polimer cinsi belirlenir. Zemin kumaşı olarak ise PET, poliamid, pamuk, aramid, cam lifi gibi farklı özelliklere ve ağırlıklara sahip dokuma, örme kumaşlar ile PET dokusuz yüzeyler kullanılmaktadır. Kullanılan polimerin miktarı ve elde edilecek kaplamalı kumaşın kalınlığı ise kullanım yerine göre belirlenir. Ayrıca elde edilecek kaplamalı kumaşın kullanım yerine göre zemin kumaşının ağırlığı, kopma, uzama (%), yırtılma gibi mukavemet değerleri göz önüne alınarak seçilir. Kullanılan kaplama materyallerinin bazı önemli avantaj ve dezavantajları vardır, polivinil klorür (PVC) oldukça dayanıklı bir polimer olmasına rağmen su buharı geçirgenliği (WVP) değeri çok düşük olduğundan dolayı özellikle medikal alanda hasta konforuna engel olacağından dolayı kullanımı sınırlıdır. En yaygın olarak kullanılan kaplama materyallerinden biri de PU'dur. PU'nun yüksek WVP, yüksek elastisite, çözücülere karşı dayanıklılık, esneklik, düşük gramajlarda kaplama materyali olarak kullanılabilme gibi üstün özellikleri olmasına rağmen, PU kaplamalı kumaşın dayanımı PVC kaplamalı kumaşın dayanımına göre düşüktür, yaşlanma eğilimi gösterir ve ayrıca gün ışığına dayanımları oldukça düşüktür. PU ve PVC kaplamalı kumaşlar kolay bulunabilirliği ve fiyatlarının pahalı olmaması nedeni ile çok farklı alanlarda kullanılmaktadır.

Kaplamalı kumaş hazırlarken en çok kullanılan polimerler, kullanım alanları, avantaj ve dezavantajları Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5. 1 Kaplamada kullanılan polimerler ve kullanım alanları [179, 180 181, 182, 183]

Kullanılan polimerler	Kullanım Alanları	Avantajları/Dezavantajları
Polivinil klorür (PVC)	Brandalar, büyük çadırlar, koltuk döşemesi, çadır örtüleri, koruyucu giysiler, balıkçı kıyafetleri, önlükler, afişler, yatak kılıfları, yatak koruyucu aksesuarlar, halı destek materyali	Avantajları: Yüksek aşınma direnci, yüksek çözücü direnci, soğukta ve oda sıcaklığında düşük çatlama eğilimi, ısıl dayanımı, kaplama formülasyonuna yanmazlık ajanı, antibakteriyel ajan, ışık dayanımı stabilizerleri gibi malzemelerin kolay ilave edilebilmesi, kolay ayarlanabilir kalınlık, dokusuz yüzey, örme ve dokuma kumaşlarla mükemmel uyumu Dezavantajları: Düşük nefes alabilirlik
Poliviniliden klorür (PVDC)	Koruyucu işçi kıyafetlerinde yanma geciktiricilik özelliğini iyileştirmek için akriliklerle kullanılır.	Avantajları: Yüksek mukavemet ve aşınma direnci, boyutsal karalılık, tokluk ve dayanıklılık, geniş bir sıcaklık aralığında esneklik Dezavantajları: Düşük su buharı iletim hızı
PU	Su geçirmez/nefes alabilen farklı sektörlere yönelik kaplamalı kumaşlar, uçak can yelekleri, filtreler, PVC branda ve suni deri için yüzey iyileştirmesi için son kaplama malzemesi, koruyucu işçi kıyafeti, medikal amaca yönelik yatak kılıfları, yastık kılıfları, medikal örtüler	Avantajları: Yüksek su buharı geçirgenliği, hava şartlarına dayanıklık, yüksek elastisite, aşınmaya karşı dayanıklılık, antibakteriyel ajan, ışık dayanımı stabilizerleri gibi malzemelerin kolay ilave edilebilmesi, çözücülere karşı dayanıklılık Dezavantajları: Güneş ışığına dayanımı düşük, yaşlanma eğilimi yüksek dayanıklı
Akrilik	Dokunamamış kumalar ve cam elyafları için bağlayıcılar, brandalar için cila malzemeleri, halı ve döşemeler için arka materyali	Avantajları: UV ışınlarına karşı direnci yüksek, su geçirmezliği iyi, PU ile karşılaştırıldığında daha parlak görünüm, aşınma dayanımı yüksek, ucuz Dezavantajları: Yanma geciktiriciliği düşük
Etilen vinil asetat (EVA)	Duvar kaplamaları, sergi panosu desteği, yapıştırıcılar, PVC'ye alternatif olarak hafif kaplamalar, brandalar	Avantajları: Esnekliği yüksek, yumuşak, aşınm dayanımı iyi, ses ve termal izolasyonda kullanıma uygun, toksik olmaması sebebi ile medikal ve gıda sektöründe kullanıma uygun, darbelere karşı dayanıklı, farklı kumaşlarda kullanıma uygun
Poliolefinler, LDPE, HDPE, polipropilen	Çuvallar, toplu çantalar, hava yastıkları, gıda ve tıbbi uygulamalar	Avantajları: Kimyasallara göre yüksek dayanım, çevreye karşı zararsız Dezavantajları: Hava şartlarına dayanımı düşük, güç tutuşurluk özelliği az
Silikon	Contalar, paraşütler, dokuma perdeler, takvim kemerleri, yüksek aşınma direncine sahip olması nedeniyle mimari uygulamalar renklendirilmesi zor geçirgenliği yüksek, toksik değil	Avantajları: Yüksek ısı, soğuk, kimyasallar, ozon ve UV dayanımı, yaşlanma eğilimi düşük, mikroorganizmalara karşı dayanıklı, mukavemet değerleri yüksek, gaz Dezavantajları: Pahalı

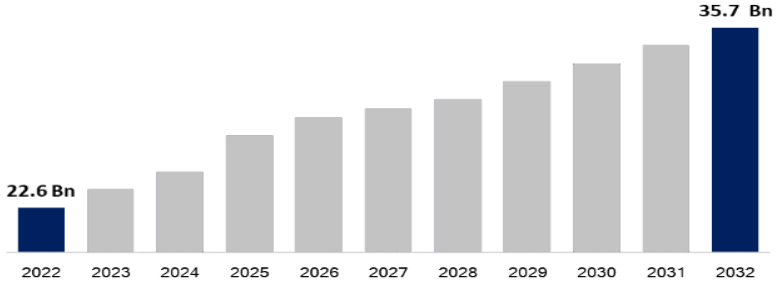
Tablo 5. 1 Kaplamada kullanılan polimerler ve kullanım alanları (devamı) [179, 180 181, 182, 183]

Kullanılan polimerler	Kullanım Alanları	Avantajları/Dezavantajları
Politetra floro etilen (PTFE)	Gıda ve tıbbi uygulamalar, conta, takvim kemeleri, halı destek materyali	Avantajları: Kimyasallara, çözücülere karşı dayanıklığı yüksek, ısıya, oksidasyona karşı dayanıklı, mikroorganizmalara karşı dirençli, yüksek ısı dayanım aralığına sahip, hava şartlarına karşı dirençli Dezavantajları: Pahalı
Doğal kauçuk (NR)	Cankurtaran salları, konveyör bantları, koruyucu giysiler, kaçış kanalları, halı destek materyali	Avantajları: Aşınmaya karşı yüksek dayanıklılık, yüksek elastisite, kırılmaya ve darbeye karşılı dayanıklılık Dezavantajları: Sıcaklık direnci düşük, yağ, hava, çözücülere karşı dayanıklıkları düşük
Stiren Bütadien Kauçuk (SBR)	Doğal kauçukta olduğu için yağ dayanımına sahip koruyucu işçi kıyafetleri	Avantajları: Aşınmaya karşı yüksek dayanıklılık, oksidasyon ve mikroorganizmalara karşı yüksek dayanıklılık, yüksek su geçirmezlik, kolay işlenebilirlik, yüksek kimyasal direnç, düşük sıcaklıklara karşı direnç, esnekliği yüksek, oksidasyon direnci yüksek Dezavantajları: Hidrokarbon çözücülerine karşı direnci düşük, ozona karşı direnci düşük
Nitril kauçuk (NBR)	Kimyasallar, ozon, hidrokarbonlar ve çözücülere karşı dayanıklı yağlı ve yağlı ürünler	Avantajları: Aşınmaya karşı yüksek dayanıklılık, yaşlanma direnci ve hava sızdırmazlığı yüksek, elektrik iletkenliği iyi, mekanik özellikleri iyi Dezavantajları: Elektrik yalıtımı düşük, ozon direnci az, soğukta dirençsiz
Neopren kauçuk	Neopren/cam: Yüksek sıcaklık uygulaması Neopren/poliester: Cankurtaran salları, barınaklar Neopren/naylon: Endüstriyel kapaklar, körükler	Avantajları: Yüksek esneklik, ısı artırma özelliğine sahip, kimyasallara ve yağa karşı dayanımı yüksek, kolay okside olmayan, yanma geciktiriciliği iyi, ses yalıtımı iyi, ses absorbe etme özelliğine sahip Dezavantajları: Isıl direnci düşük, renklendirilmesi zor
EPDM kauçuk	Elektrik yalıtımı, gaz içeren ürünler, örneğin. hava yastıkları, pnömatik yaylar, körükler (gaz bariyeri)	Avantajları: Yüksek abrasyon dayanımı, kolay temizlenebilir, ses engelleyici, su geçirmezliği yüksek
Butil kauçuk	Özellikle kimyasallar ve asitler için koruyucu giysiler, hafif can yelekleri, cankurtaran salları, koruyucu giysiler, uçak halısı desteği, uçak kaydırağı/sallar, can yeleği	Avantajları: Soğuk hava şartlarına karşı dayanıklı, gaz geçirmezliği yüksek, ısıl direnci yüksek Dezavantajları: Güç tutuşurluk özelliğine sahip değil

Tablo 5. 1 Kaplamada kullanılan polimerler ve kullanım alanları (devamı) [179, 180 181, 182, 183]

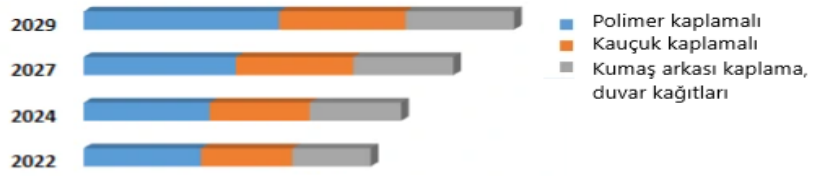
Kullanılan polimerler	Kullanım Alanları	Avantajları/Dezavantajları
Polikloropren kauçuk (örn. Neopren-Dupont) CR	Hoverkraft etekleri, esnek iskele körüğü, hava yayları, rastgele kapaklar, hava yastıkları, V kayışları, atık depolama havuzları için kapaklar, tek katlı çatı kaplamaları Ayrıca renklendirmenin gerekli olduğu ve daha yüksek sıcaklık dayanımının gerektiği yerlerde neoprene alternatif olarak kullanılır.	Avantajları: Asitler ve bazlar gibi güçlü aşındırıcı kimyasallara dayanıklılık, çözücülere karşı dayanıklılık, greslere, yağlara ve petrol türevlerine karşı dayanıklılık, yanma mukavemeti yüksek Dezavantajları: Sıcaklık dayanımı düşük
Floro elastomer (Viton – DuPont) FKM	Uzman koruyucu giysiler, düşük bakım gerektiren son kat kaplaması Üstün aşınma dayanımı ile alt tabakayı nemden korur.	Avantajları: Yüksek kimyasal dayanıklılık, iyi mekanik özellikler, gaz ve sıvı geçirgenliğine karşı direnci yüksek Dezavantajları: DuPont firmasına ait ticari bir ürün olması nedeni ile fiyatı pahalıdır. Asit, keton, amin, ester ve eterlere karşı dayanıklığı oldukça düşüktür.
Nitril	Bantlar ve contalar	Avantajları: Yağ ve petrol türevlerine karşı dayanıklı, soğuğa karşı dayanıklı, abrasyon dayanımı yüksek
Butadien	Bantlar, ayakkabılar, contalar, bağlayıcılar, etiketler	
Viniliden	Elektrik kağıdı	

PU kaplamalı kumaş sektörü incelendiğinde, farklı kullanım alanlarına olan eğilimden dolayı 2022-2032 yılları arasında bir artış trendine sahip olduğu, 2032 yılına kadar kademeli olarak artış göstererek 35,7 milyar mertebesine ulaşacağı öngörülmektedir. Yapılan bir araştırmaya göre yıllara göre kaplamalı kumaş sektöründe artış, Şekil 5.1'de verilmiştir. 2032 yılında 2022 yılına oranla 58%'lik bir artış öngörülmektedir [183].



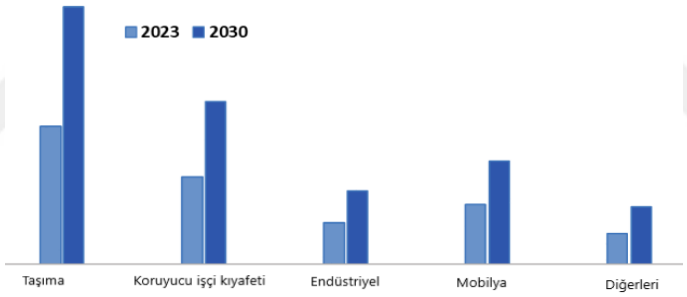
Şekil 5. 1 Kaplamalı kumaş sektörü 2022-2032 yılları arasında pazar büyüklüğü [183]

Kaplamalı kumaş sektörünün kaplama materyali bazında dağılımı incelendiğinde ise en büyük payın polimer kaplamalı kumaşta olduğu ve bu payın giderek artacağı öngörülmektedir, Şekil 5.2'de bu eğilim görülmektedir.



Şekil 5. 2 Kaplamalı kumaş sektörünün kaplama materyali bazında pazar büyüklüklerinin dağılımı [184]

Ayrıca kaplamalı kumaşların sektörel bazda dağılımı incelendiğinde en yüksek paya sahip olan sektörün taşımacılık olduğu ve bunun giderek artacağı öngörülmektedir. Şekil 5.3'te kaplamalı kumaş sektörünün ürün bazında dağılımı görülmektedir.



Şekil 5. 3 Kaplamalı kumaş sektörünün 2023-2030 yılları arasında sektörel dağılımı [185]

5.2 Polimer ile Kumaş Kaplama Teknikleri

Kumaş kaplamada kullanılan tekniklerin detaylı açıklaması Tablo 5.2'de verilmiştir. Kaplamada kullanılan kaplama materyalinin fiziksel özelliğine göre uygulama metodu değişiklik göstermektedir, kaplama metotları, kaplama materyalinin sıvı olduğu metotlar ve katı olduğu metotlar olarak temel olarak iki sınıfta incelenebilir. Günümüzde gelişen teknoloji ile birlikte sol jel kaplama ve plazma kaplama gibi yeni teknikler geliştirilmiş ve bu tekniklerle ilgili araştırmalar yapılmıştır. Kumaş kaplamada kullanılan teknikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Kaplama materyalinin sıvı olduğu kaplama metotları

Bıçaklı kaplama, tel sarılı rulo ile kaplama, silindir ile kaplama, döner şablon ile kaplama, püskürtme ile kaplama

- Kaplama materyalinin katı olduğu kaplama metotları

  Sıcak eriyik ile kaplama, kalenderleme, transfer kaplama

- Yeni geliştirilmiş kaplama metotları: Sol jel kaplama, plazma ile kaplama

Kullanılan kaplama teknikleri ile ilgili detaylı bilgiler Tablo 5.2'de verilmiştir.

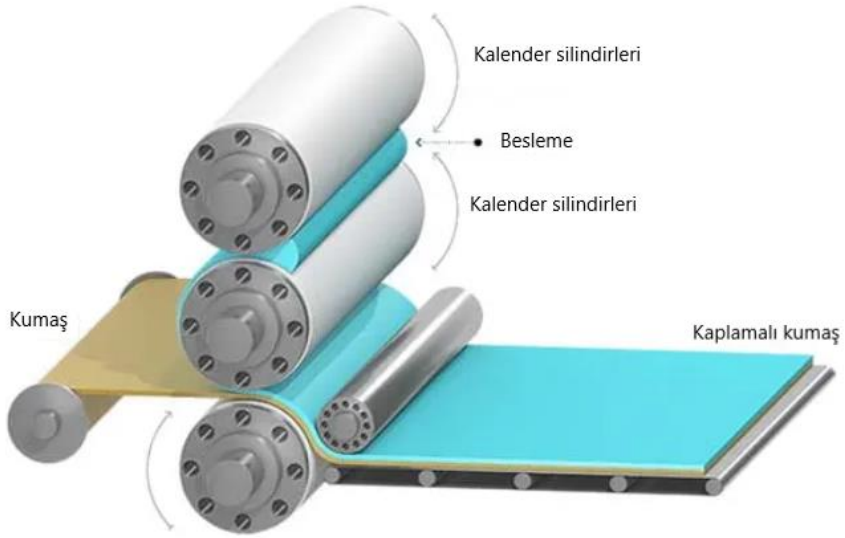
Tablo 5. 2 Kumaş kaplama teknikleri [177, 179, 186, 187]

Kaplama malzemesinin fiziksel hali	Kaplama metodu	Metot ile ilgili detaylı bilgiler
Kaplama materyalinin sıvı olduğu kaplama metotları	Bıçaklı kaplama	Bıçak ile kaplama metodunda kaplama malzemesi yüzeye dik vaziyette yerleştirilmiş sabit bir bıçak ile doğrudan yüzeye aktarılır.
	Tel sarılı rulo ile kaplama	Viskozitesi düşük ve kaplama kalınlığı az tutulacak kaplamalar için tercih edilen bir yöntemdir.
	Silindir ile kaplama	Silindir ile kaplama tel sarılı rulo ile kaplamada olduğu gibi viskozitesi düşük olan kaplamalarda kullanılır.
	Döner şablon ile kaplama	Tekstil sektöründeki rotasyon baskı tekniği ile benzerlik gösterir. Döner bir şablon tarafında kaplama materyali kumaş yüzeyine uygulanır.
	Püskürtme ile kaplama	Çok ince kaplamalar için ideal bir yöntem olmakla birlikte genellikle kaplama materyali kumaşın yüzeyine püskürtme jetleri tarafından uygulanır.
Kaplama materyalinin katı olduğu kaplama metotları	Sıcak eriyik ile kaplama	Ekstrüzyon ile kaplamada ilk aşama kaplama materyalini uygun sıcaklıkta sıcaklıkta eriyik haline getirmektir, ikinci aşamada ise kaplama materyali silindirler arasındaki kumaşa uygulanır. Bir diğer yöntem olan pudralı kaplamada ise kumaş üzerine toz halindeki kaplama materyali serpilir ve ısıtıcılar kullanılarak karışım eriyik haline getirilir.
	Kalenderleme	Kalenderlemede katı haldeki kaplama materyali, ısıtılmış silindirler arasından geçerek akışkan hale gelir ve döner silindirler yardımı ile kumaş üzerine aktarılır.
	Transfer kaplama	En çok kullanılan kumaş kaplama metotlarından biri in direkt transfer kaplamadır. In direk transfer kaplama metodunda bir taşıyıcı kâğıt kullanılır. Taşıyıcı kağıt proses boyunca sabit kalır ve proses bitiminde tekrar kullanılmak üzere kumaştan ayrılır.
Yeni geliştirilmiş kaplama teknikleri	Sol jel kaplama	Sol jel yöntemi kumaş kaplamadan ziyade bir yüzey modifikasyon yöntemidir.
	Plazma ile kaplama	Plazma teknolojisi yeni bir teknoloji olmakla birlikte, kumaşa performansını artıracak ve yeni özellikler katacak kimyasallar eklenebilir.

Tekstil sektöründe en çok kullanılan kaplama metotları kalenderleme, film laminasyonu, bıçak ile kaplama, transfer kaplama, daldırma metodu ile kaplama ve sıcak eriyik ile kaplamadır.

5.2.1 Kalender Kaplama Tekniği

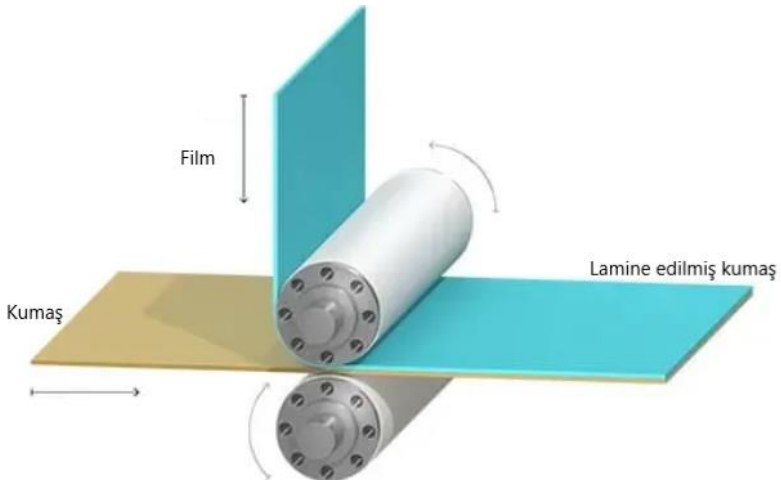
Kalenderler ile kaplama metodu destek materyali olmayan PVC ve kauçuk filmleri üretmek için kullanılır. Bu işlem aynı zamanda üretilmiş filmin kumaşa entegre edilmesine de uyarlanabilir. Kalenderler, 'hamuru' ezmek ve onu eşit kalınlıkta filmler halinde düzleştirmek için dönen, çeşitli konfigürasyonlarda bazen beş veya daha fazla olmak üzere çok sayıda masif silindirden oluşur. Filmin kalınlığı, silindirlerin aralık ayrımı ile belirlenir, ancak genellikle bu yöntemle üretilebilecek filmlerin inceliğinin de bir sınırı vardır. Silindir sayının fazlalılığı filmlerin hassaslığı ile orantılıdır, ne kadar çok silindir olursa, üretilen film o kadar hassas olur [183, 189, 190, 191, 192]. Kalender ile kaplama Şekil 5.4'te verilmiştir [189].



Şekil 5. 4 Kalender ile kaplama tekniği [189]

5.2.2 Film Kaplama Tekniği

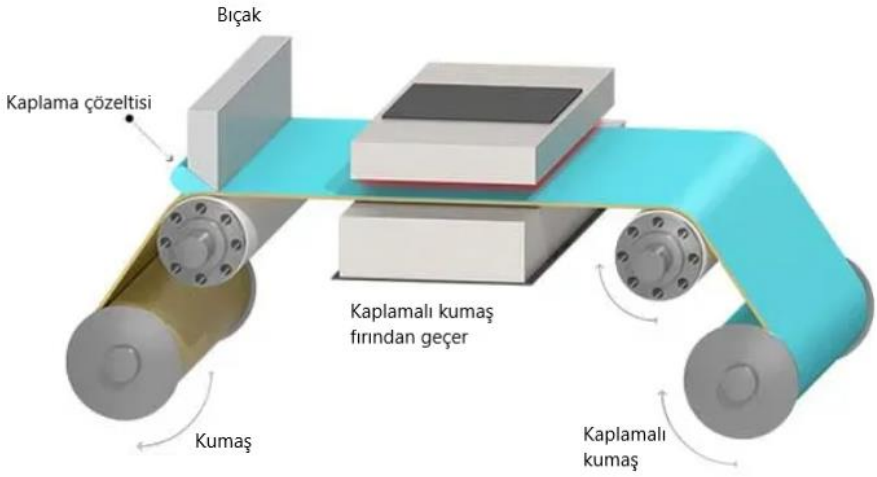
Film kaplama metodunda film halinde olan polimer dönen silindirlerin arasından geçirilerek kumaşa lamine edilir. Film kaplama metodu PU ve PVC için kullanılabilir. Film kaplama metodu Şekil 5.5 'de verilmiştir [189].



Şekil 5. 5 Film kaplama tekniği [189]

5.2.3 Bıçakla Kaplama Tekniği

Bıçakla kaplama yöntemi doğrudan kaplama olarak da bilinen basit bir kaplama yöntemidir. Kumaş düzgün bir yüzey oluşturacak şekilde gerilir, bir bıçak yardımı ile kumaş üzerine kaplama çözeltisi dökülür, kumaş fırından geçer. Kaplama ya sadece bıçak ya da bıçak üzerinden silindir yöntemine göre yapılır [183, 190, 189]. Bıçakla kaplama yöntemi Şekil 5.6'da verilmiştir [189].

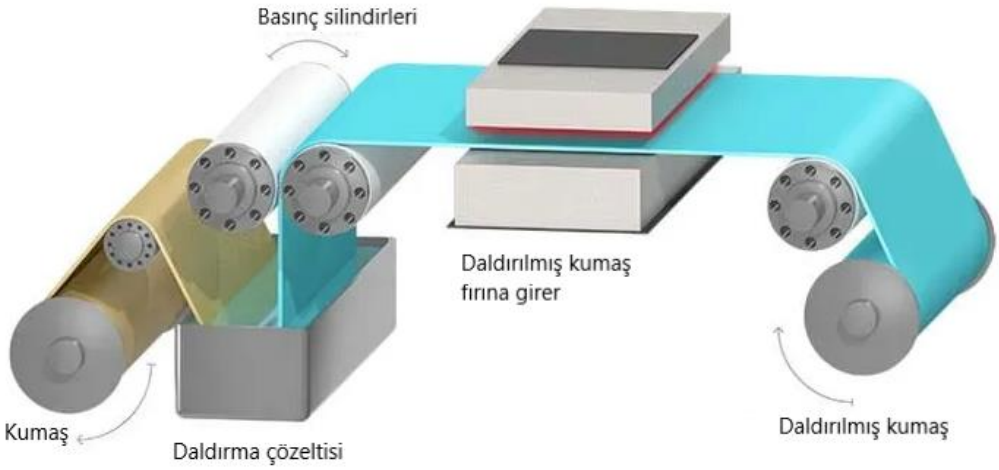


Şekil 5. 6 Bıçakla kaplama tekniği [189]

5.2.4 Daldırma ile Kaplama Tekniği

Daldırma yöntemi ile kaplamada kumaş uygun malzemeler kullanılarak hazırlanmış daldırma çözeltisine daldırılır. Daha sonra kimysal madde emdirilmiş kumaş fırına girer, kurutulur ve kaplanmış kumaş elde edilir [183, 189, 190].

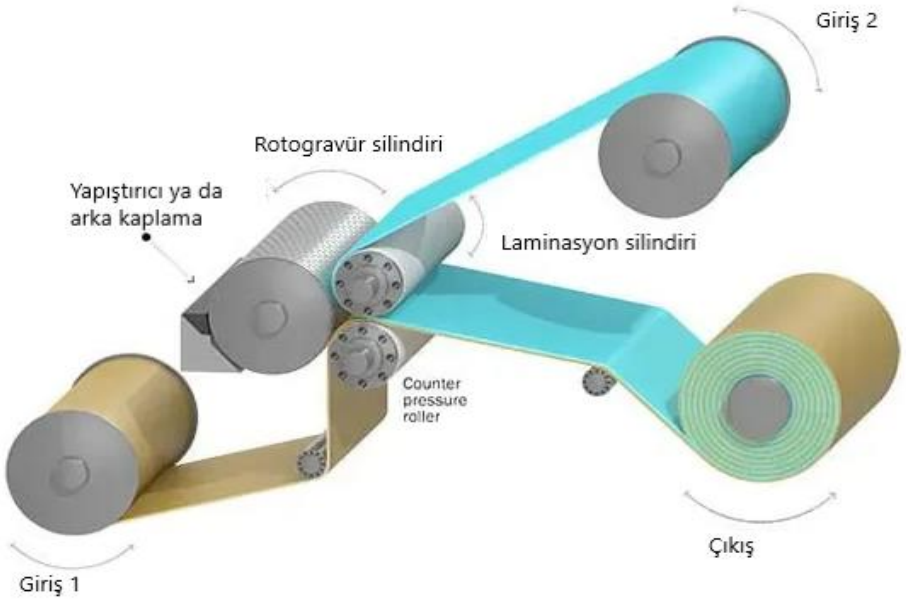
Daldırma tekniği ile kaplamalı kumaş sentezinin şematik gösterimi Şekil 5.7'de verilmiştir [189].



Şekil 5. 7 Daldırma tekniği [189]

5.2.5 Sıcak Eriyik ile Kaplama Tekniği

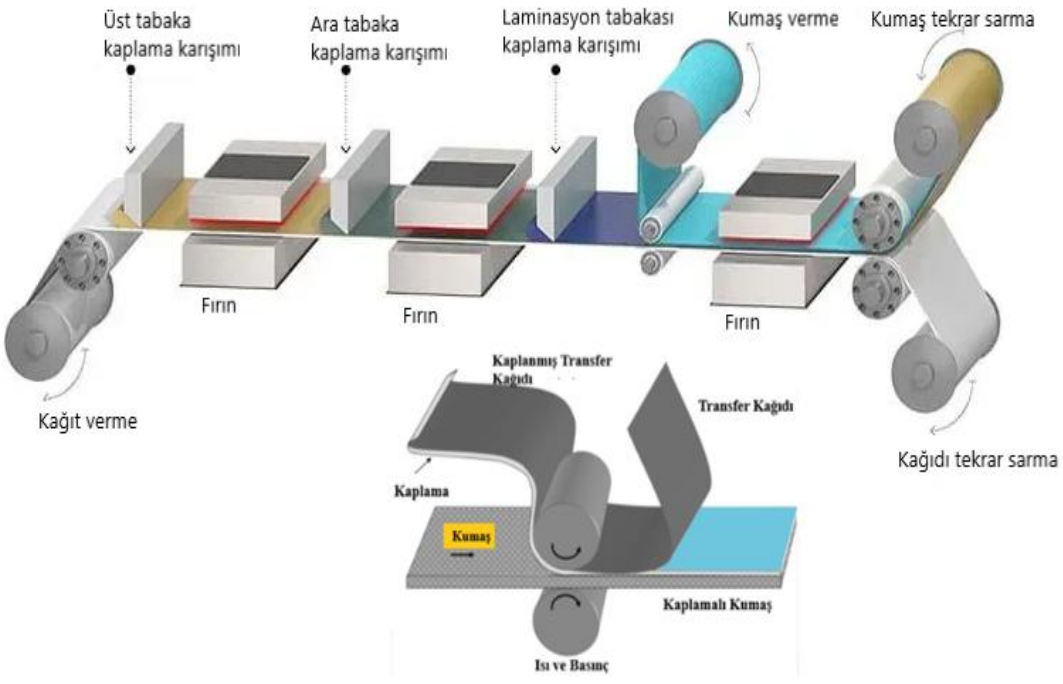
Sıcak eriyik ile kaplama metodu, polimerik malzeme hareketli ısıtılmış silindirlerin arasındaki kıstırıcıya beslenmesi dayanan bir yöntem olup, yöntemde PU, PVC, poliolefinler ve termoplastik polimeler kullanılır. Bu yöntemde, polimer kumaşa transfer kaplama metodundan daha kolay uygulanabilir. Bu işlem hafif kaplamalar ve brandalar üretmek için kullanılır [183,190,193]. Sıcak eriyik ile kaplama metodunun genel işleyişi Şekil 5.8'de verilmiştir [189].



Şekil 5. 8 Sıcak eriyik ile kaplama [189]

5.2.6 Transfer Kaplama Tekniği

Transfer kaplama prensip olarak polimerik kaplamanın kumaş yüzeyine kaplanmasından oluşan bir prosestir. Metotta tekrar kullanılabilir özelliğe sahip bir transfer kâğıdı kullanılır, kullanılan transfer kağıdının ısıya dayanıklı olması, tekstil yüzeyinden kolayca ayrılabilir yapıya sahip olması, zararlı kimyasallar içermemesi istenilen özellikler arasındadır. Transfer kaplama metodunda, ilk olarak transfer kâğıdı fırın kompartımanlarından oluşan makine sistemine verilir, hazırlanmış olan kimyasal madde karışımı rakleler vasıtası ile pompa sistemi kullanılarak transfer kâğıdı üzerine aktarılır, daha sonra üzerine kimyasal madde karışımı sürülen transfer kâğıdı fırın içerisinde, kimyasal maddenin özelliğine bağlı olarak belirli bir derecede, önceden belirlenmiş sürelere uygun olarak saptanmış hızla geçirilir. Bu aşamada, kimyasal madde karışımı içerisindeki çözeltiler buharlaşır ve ilk kaplama katı oluşmuş olur. İstenilen nihai ürünün özelliğine bağlı olarak, kaplama kat sayısı belirlenir. Son aşamada kumaşın verilmesi aşamasıdır, bu aşamada kumaşın kuruyan kimyasal maddeye tutunmasını sağlayacak özellikte bir kimyasal madde karışımı kullanılır, kumaş lamine edilir ve bu şekilde son fırın kompartımanına giren kumaş yüzeyindeki çözücüler buharlaşır ve kaplanmış kumaş transfer kağıdından ayrılarak işlem sonlanır [183, 189, 190, 191, 192]. Transfer kaplama metodunun prensipleri Şekil 5.9'da verilmiştir. [183, 189]



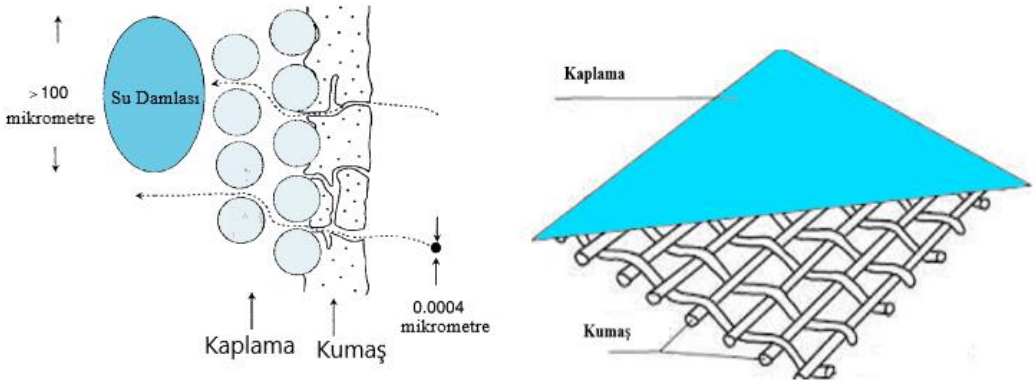
Şekil 5. 9 Transfer kaplama metodu [183, 189]

5.3 Poliüretan Kaplamalı Kumaşlar ile İlgili Literatür Çalışması

PU kaplamalı kumaş üretiminde en yaygın kullanılan metot transfer kaplama metodudur. PU biyouyumlu olması, esnek bir yapıya sahip olması, içerisine ilave edilen antibakteriyel ajan, yanmazlık ajanı gibi malzemelerle birlikte kumaşa üstün özellikler katabilmektedir. Elde edilen PU kaplamalı kumaş çok farklı sektörlerde kullanıma yöneliktir, özellikle medikal alanda yatak kılıfı, yastık kılıfı, cerrahi önlük, cerrahi örtü gibi hasta ve hastane personelinin konforunu artırmaya yönelik olarak kullanılabilmektedir.

Literatürde PU kaplamalı kumaşlarda kullanılan PU'nun özellikleri, kullanılan zemin kumaşının özellikleri, elde edilen kaplamalı kumaşın su buharı geçirgenliği, antibakteriyel aktivite özelliği, kopma, uzama (%), yırtılma gibi mekanik özellikleri ile ilgili oldukça fazla araştırma yapılmıştır.

PU kaplamalı kumaşın özellikle medikal sektöründe kullanabilmesi için su buharı geçirgenliğini yüksek olması gerekmektedir. Doğası gereği kumaş üzerinde stabil bir film oluşumu gerçekleştikten sonra PU kaplamalı kumaş su geçirmez, eğer kumaş üzerine yapılan kaplamada herhangi bir sorun yoksa, kaplama kalınlığı yeterli ise ve film üzerinde deformasyon mevcut değil ise hem su hem de kan, idrar gibi infüzyon sıvıları kumaştan geçmez. PU kaplamalı kumaşın bu özelliği özellikle yatalak durumda olan hastaların kullanımı açısından bir konfor sunmaktadır. Şekil 5.10'da su buharı geçirgenliğinin mekanizması verilmiştir. Su damlası PU kaplama ile karşılaştığında sıvıyı iter ve geçirmez, çünkü su moleküllerinin çapı PU gözeneklerinden geçmeyecek derecede büyüktür, buna karşılık su buharının çapı PU gözeneklerinden çok daha küçüktür, bu nedenle PU kaplamalar su geçirmemesine rağmen su buharı iletimine sahiptir, dolayısı ile su buharı geçirgenliği yüksektir. Literatür incelendiğinde su buharı geçirgenliğinin ya PU cinsini değiştirerek ya da PU'nun içerisine katkı maddeleri ilave edilerek yapılabileceği sonucuna varılmıştır. PU kumaşı diğer polimerlerden ayıran en önemli husus yüksek su buharı geçirgenliğidir, su buharı geçirgenliğini etkileyen en önemli parametreler ise, kullanılan PU cinsi, PU'nun kaplama kalınlığı, uygulanan kaplama tekniği, destek kumaşının cinsi ve elyaf kompozisyonu şeklinde sıralanabilmektedir. PU cinsi değiştirilerek ve kaplamanın kalınlığı ayarlanarak istenilen WVP'ye sahip kumaş üretilebilir.



Şekil 5. 10 PU kaplı kumaşlar su ve su buharının hareketi [194]

Lin ve ark. yaptıkları çalışmada PU'ların nefes alabilirliğine etki eden parametreler üzerinde durulmuştur. Yapılan çalışmaya göre aşağıda belirtilen PU'lar ile çalışılmıştır. Sentezlenen PU'lar ve bileşimleri Tablo 5.3'te verilmiştir [195]

Tablo 5. 3 Nefes alabilir PU'ların bileşimi ve adlandırılması [195]

MDI/PEG/PBA/1,4-BD	Adlandırma	İzosiyanat İndeksi
2/0,4/0,6/1	PU1	1,0
3/0,4/0,6/2	PU2	1,0
4/0,4/0,6/3	PU3	1,0
4/0,6/0,4/3	PU4	1,0
4/0,8/0,2/3	PU5	1,0
4/1/0/3	PU6	1,0
3/0,6/0,4/2	PU7	1,0
3/0,6/0,4/2	PU8	1,10
3/0,6/0,4/2	PU9	1,20

Yapılan çalışmaya göre ester-eter yapısına sahip PU'lar daha yüksek su buharı geçirgenliğine sahiptir. Çalışmada belirtilen PU'lar kıyaslandığında daha yüksek su buharı geçirgenliği, daha yüksek PEG konsantrasyonlarında elde edilmektedir. Yırtılma ve kopma mukavemeti gibi mekanik dayanıklılık parametreleri izosiyanat içeriği arttıkça sert segment oranı arttığından dolayı artmaktadır ve PEG/PBA oranın azalması ile de artış göstermektedir. Ayrıca PEG/PBA oranın artması ile su buharı geçirgenliği artar. Ayrıca yapılan çalışmaya göre PU'nun camsı geçiş sıcaklığı sert segment oranının artması ile artmakta ve PEG/PBA oranının yani yumuşak segmentin azalması ile azalmaktadır. Çalışmada elde edilen mekanik

özellikler ve su buharı değerlerinin üretilen poliüretan cinsine göre değerleri aşağıda verilmiştir. Sentezlenen PU'ların WVP (su buharı geçirgenliği) test sonuçları Tablo 5.4'te verilmiştir. Tablo 5.4'e göre en yüksek su buharı değeri PU6'da bulunmuştur [195]

Tablo 5. 4 Nefes alabilir PU'ların WVP ve mekanik testlerinin sonuçları [195]

PU	Mekanik Özellikler		Su Buharı Geçirgenliği (WVP (g/m^2. gün)
	Kopma Mukavemeti (MPa)	Yırtılma Mukavemeti (kg/cm)	
PU1	20,92	103	1.257
PU2	34,53	156	984
PU3	51,65	167	813
PU4	45,37	154	1.247
PU5	39,84	149	4648
PU6	32,90	121	10.729
PU7	11,47	84	2.484
PU8	23,17	104	3.744
PU9	29,38	112	6.745

Kwak S.Y. ve ark. tarafından yapılan çalışmaya göre ester tip PU'lar daha iyi mekanik özellik göstermesine rağmen eter tip PU'lar daha iyi hidroliz dayanımı, yumuşaklık ve daha yüksek su buharı geçirgenliği gibi özellikler gösterirler. PU'ların fiziksel özelliklerini geliştirmek için PU karışımları hazırlanabilir ya da özel tip polioller PU'nun yumuşak segmenti olarak kullanılabilir. Çalışamada ester-eter kopolidiol (polipropilen oksit ya da maleic anhidrit) yumuşak segment yapısını etkilemek için yumuşak segmente ilave edilmiştir. Poliester-eter temelli PU'lar poliester ya da polieter temelli PU'lar ile kıyaslandığında daha yüksek young modülü ve daha düşük esneme gösterirler. PU'nun yapısındaki yüksek PEG içeriği PU filmin su buharı geçirgenliğini artırır, bu durumda mekanik özellikler çok fazla etkilenmez. Elde edilen sonuçlara göre bulunan WVP değerleri Tablo 5.5'de verilmiştir [196].

Tablo 5. 5 Polieter ve poliester yapılı PU'ların WVP değerleri [196]

Numune	Su Buharı Geçirgenliği (WVP (g/m^2. gün)
Kontrol kumaşı	4.900
$C_{T\text{-}PEG}$	3.975
$C_{T\text{-}PTAd}$	3.115
$C_{T\text{-}PTMG}$	3.124
$C_{T\text{-}PPG}$	2.569

Yen.M.S., ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, farklı oranlarda polikaprolakton-PEG- polikaprolakton (PCL-PEG-PCL) triblok suda çözünen PU yumuşak segment olarak kullanılmıştır ve bu PU ile kaplanan naylon kaplamalı kumaşın özellikleri araştırılmıştır. Yapılan çalışmaya göre yumuşak segment içerisindeki PEG oranı arttığı zaman WVP artmıştır. Yumuşak segmentdeki PEG'in molekül ağırlığı arttığı zaman WVP artmıştır [197].

Wang Z.F., ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada PBA, PEA ve polihegzametilen adipat yumuşak segment ve PEG hidrolik grup olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmaya göre poliester bir PU olan poli(bütilen adipat)'ın en yüksek WVP katsayısına sahip olduğu bulunmuştur. Yapılan denemeler sonucunda WVP'nin sadece serbest hacimden etkilenmediği aynı zamanda polimerdeki kristal bölgelerin ve hidrofilliğinde WVP'yi etkilediği bulunmuştur [198].

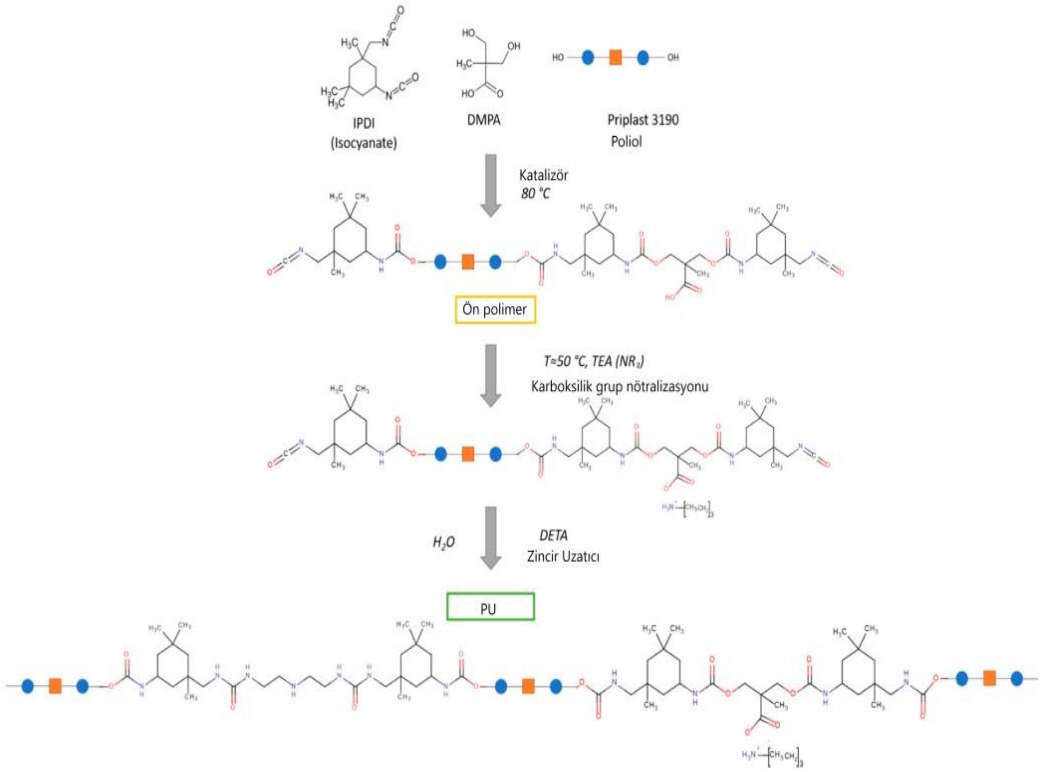
Yapılan diğer bir çalışmada PU-nano SiO_2'in su buharı geçirgenliği incelenmiştir. Chen Y. ve ark. yaptığı çalışmaya göre %1,5 SiO_2 en yüksek WVP sonucunu vermiştir. SiO_2 oranının %1,5'ten fazla olması durumunda PU kaplamada aglomerasyon meydana gelmiştir, bu durumda kütle transferi engellenmekte ve WVP azalmaktadır. Yapılan çalışmaya göre nano fibrit tekniğini PU kaplama da kullanmak PU kaplamanın WVP'sini endüstriyel ölçekte artırmaktadır [199].

Mondal tarafından yapılan bir çalışmada sentezlenen farklı PU'ların su buharı geçirgenliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmada PU sentezinde iki tek basamaklı ve iki basamaklı olmak üzere iki farklı metot kullanılmıştır. Çalışmada elde ediledn sonuçlara göre sert segment oranı arttığı zaman kütle transferi azalmakta dolayısı ile su buharı geçirgenliği azalmaktadır [200].

5.4 Biyo-Poliüretan Kaplamalı Kumaşların Hazırlanmasına Yönelik Literatür Araştırması

Biyo- PU kullanılarak yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde çalışmaların bir bölümünün su bazlı biyo-PU'lar kullanıldığı göze çarpmaktadır. Smed ve ark. tarafından yapılan çalışmada su bazlı biyo-PU sentezi gerçekleştirilerek dayanıklı tekstil kaplamaları üretilmiştir. Çalışmada Cargill firmasından temin edilen biyo-poliester bir poliol olan Priplast 3190, dimetilol propiyonik asit, izosiyanat olarak IPDI ayrıca çözücü olarak MEK, karboksilik grupları nötralize etmek için TEA

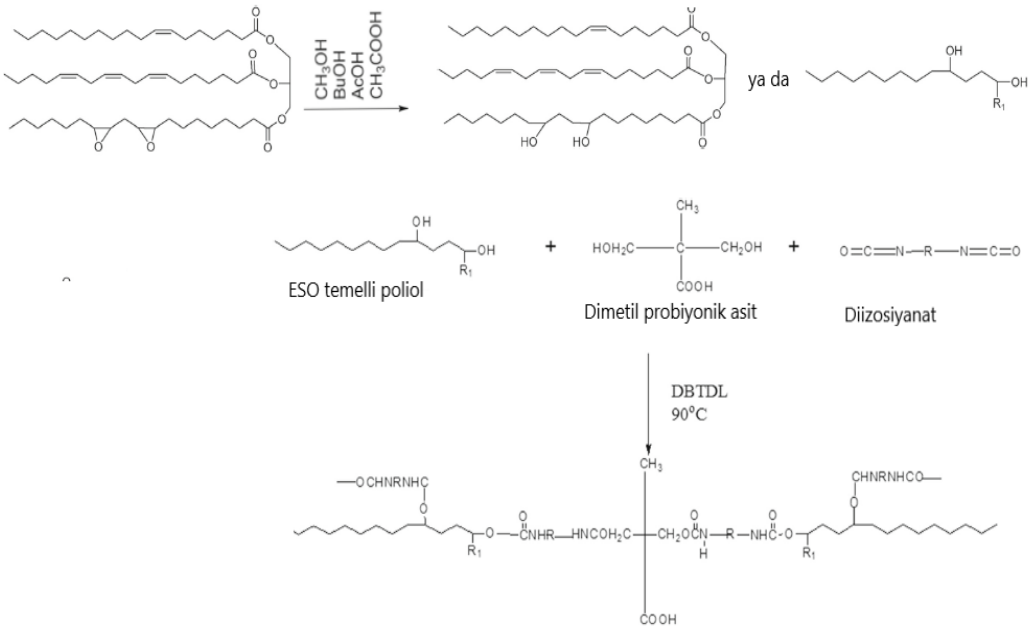
(trietil amin), zincir uzatıcı olarak DETA (dietilen triamin) kullanılmıştır. Kumaş olarak ise 105 gr/m^2 ağırlığında PET kumaş kullanılmıştır. Reaksiyonun şematik gösterimi Şekil 5.11'de verilmiştir. 80 °C'de iki aşamalı olarak gerçekleştirilen reaksiyonda katalizör olarak bizmut neodekanoat kullanılmıştır [201]



Şekil 5. 11 Biyo-PU sentezi [201]

Kaplama PU çözeltisine köpük önleyici, çapraz bağlayıcı ve viskozite düzenleyicisi eklenmiştir. Çalışmada kaplama silindir üzerinde bıçak ile kaplama metoduna göre yapılmıştır. Kaplama 3 kat yapılmış, kaplanmış kumaş 110°C'de 1 dakika kurtulmuş ve 155°C'de 2 dakika kürleştirilmiştir. Elde edilen PU/PET kaplamalı kumaşı ISO 15025'e göre yanma geciktirici ajanı ilave edilmeden yanma geciktirici özellik göstermiş ayrıca antibakteriyel ajan ilave edilmeden kaplanmamış PET kumaşa göre daha iyi antibakteriyel aktivite göstermiştir [201].

Asghar ve ark. tarafından yapılan çalışmada soya yağı temelli polioller kullanılarak kaplamalı kumaş üretimi gerçekleştirilmiştir. SO'dan poliol sentezi için çalışmada ilk olarak formic asit ve hidrojen peroksit kullanılarak epoksidasyon gerçekleştirilmiştir. Epoksidasyondan sonar halka açılması yolu ile ESO temelli PU sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezin şematik gösterimi Şekil 5.12'de yer almaktadır [202].



Şekil 5. 12 ESO'dan PU sentezi [202]

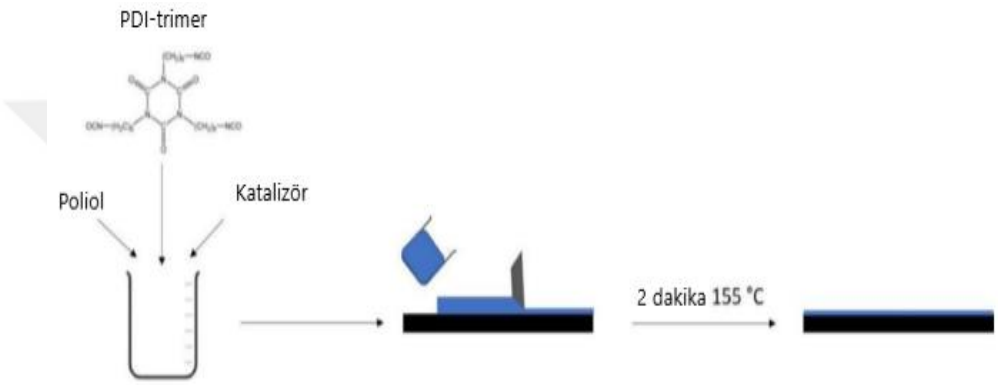
Çalışmada PU ön polimeri eldesinden sonra zincir uzatıcı 1,4 bütandiol ile sodyum aljinat ilave edilmiştir. Kaplamalı kumaş daldırma metoduna göre hazırlanmış, 100°C'de 3 dakika ve bunu takiben 140°C'de 5 dakika bekletilerek kaplamalı kumaş hazırlanmıştır. Çalışmada sentezlenen PU'ların bileşimi Tablo 5.6'da verilmiştir.

Tablo 5. 6 Sentezlenen PU'ların bileşimleri [202]

PU	TDI (mol)	SO poliolü (mol)	DMPA (mol)	TEA (mol)	Zincir Uzatıcısı		NCO: OH
					SA (mol)	BDO (mol)	
SO-SA$_0$-PU	3	1	1	1	0	1	3:3
SO-SA$_{0,25}$-PU	3	1	1	1	0,25	0,75	3:3
SO-SA$_{0,5}$-PU	3	1	1	1	0,5	0,5	3:3
SO-SA$_{0,75}$-PU	3	1	1	1	0,75	0,25	3:3
SO-SA$_{1,0}$-PU	3	1	1	1	1	0	3:3

Elde edilen sonuçlara göre SO-SA-PU *E.coli* ve *Cocci*'ye karşı antibakteriyel aktivite göstermiştir. PU içerisindeki SA oranın artmasının kopma mukavemetini artırdığı ve boncuklanmaya azalttığı görülmesine rağmen ürünün sertliğini artırdığından dolayı yırtılma mukavemetini azalttığı görülmüştür. Çalışma ile kaplamalı kumaş sektörü için petrokimya temelli PU'lara alternatif olarak çevre dostu PU sentezi gerçekleştirilmiştir [202].

Literatürde PU kaplamalı kumaş üretiminde, PU sentezinde izosiyanat olarak biyotemelli izosiyanatların da kullanıldığı görülmüştür. Smet ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen poliol ve Desmodur Eco N7300 biyotemelli penta metilen trimer (PDI-trimer) Desmodur Eco N73001:1 (NCO/OH) oranında ilave edilerek bimut neodekonat katalizörlüğünde sentezlenmiştir. Çalışmada kardanol temelli poliester poliol (OH numarası: 291 mg/g KOH), poliol-1 ve bitkisel yağ temelli poliester poliol (OH numarası: 39 mg/g) kullanılmıştır. Elde edilen PU, PET kumaş üzerine silindir üzeri bıçak metodu ile kaplanmıştır. Sentezin şematik gösterimi Şekil 5.13'te verilmiştir [203].



Şekil 5. 13 PU/PET kumaş sentezi [203]

Çalışmada sentezlenen biyo-PU'ların bileşimleri Tablo 5.7'de verilmiştir. Dynasylan 1189 Evonik'den elde edilen bir yüzey düzenleyici ve Tego Airex 900 ise güçlü bir hava gidericidir.

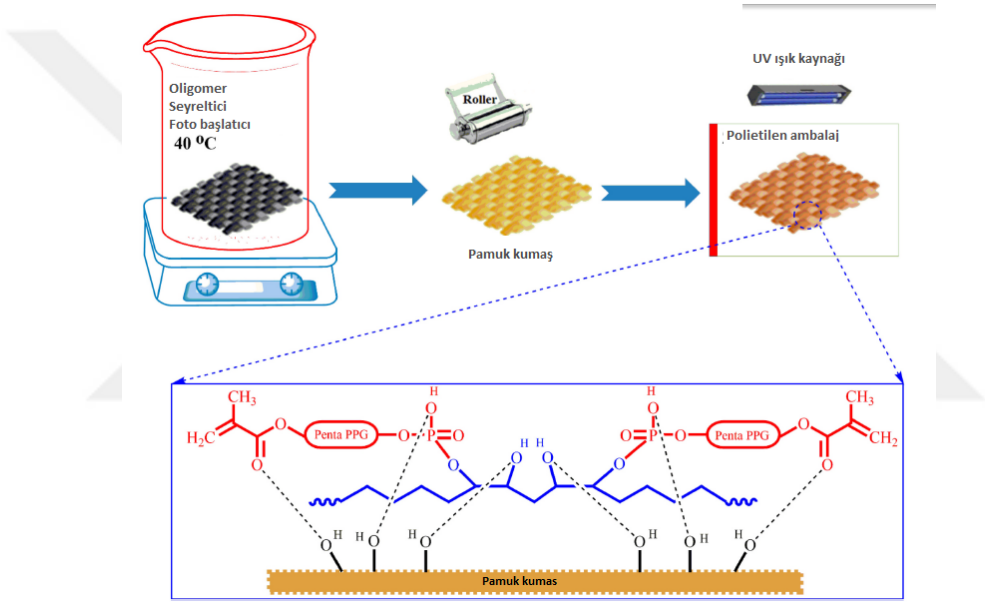
Tablo 5. 7 Sentezlenen biyo-polioller ve bileşimleri [203]

PU	Poliol-1 (g)	Poliol-2 (g)	Katalizör (g)	Desmadur Eco N7300 (g)	Dynasylan 1189 (g)	Tego Airex 900 (g)	NCO: OH
Bio 2K PU-1	9	18	0,02	11,68	0,3	0,3	1
Bio 2K PU-2	-	28	0,02	3,95	-	0,3	1
Bio 2K PU-3	-	28	0,02	3,95	0,3	0,3	1
Bio 2K PU-4	-	28	0,02	4,35	0,3	0,3	1,1
Bio 2K PU-5	-	28	0,02	3,55	0,3	0,3	0,9
Bio 2K PU-6	-	28	0,02	3,16	0,3	0,3	0,8

Çalışmada elde edilen sonuçlara göre yeni geliştirilen PU kaplamalı kumaşlar, ticari olarak satılan su bazlı alifatik polyester PU kaplamalı kumaşlara göre daha iyi hidroliz dayanımı ve yıkama haslığı göstermiştir, bunun nedeni kullanılan biyo temelli poliolün hidrofobik karakterde olmasıdır. Sadece kardanol temelli PU

kullanıldığında PU kaplamalı kumaşın yıkama haslığı daha düşük ve kumaş daha rijittir. PU kaplamalı kumaşların örme kumaşlardan ziyade dokuma kumaşların kaplamasında daha iyi kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [203].

Yıldız ve ark. tarafından yapılan çalışmada soya yağı temelli fosforlanmış PU kullanılarak pamuklu kumaş kaplanmıştır. Çalışmada ilk olarak ESO ve fosfor içeren Sipomer PAM-200 monomeri 1:0,5 oranında reaksiyona sokulmuş, katalizör olarak DBTDL ve inhibitor olarak ise hidrokinon reaksiyon karışımına damla damla ilave edilmiştir. Çalışmada ESO temelli oligomer içeren kaplamalı kumaş sentezi Şekil 5.14'de verilmiştir. Kaplama daldırma yöntemine göre gerçekleştirilmiş ve ışık ile kürleştirilmiştir [204].



Şekil 5. 14 ESO temelli oligomer ile kaplamalı kumaş sentezi

Çalışma sonucunda elde edilen sonuçlara göre, üretilen kaplamalı kumaş yanma geciktiricilik özelliğine sahiptir, kumaşın sahip olduğu mekanik özellikler, hafifliği ve hidrofobik karakterinden dolayı çadır, tarpolin gibi dış mekanda kullanılan ürünler için geleneksel yöntemlerle elde edilen kumaşlara alternative olarak kabul edilebilir [204].

6
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Biyo-PU sentezinde ilk aşama biyopoliollerin sentezidir. Biyo-Poliol (BPOL) sentezinde bitkisel yağ kaynağı olarak Plastifay firmasından temin edilen epokside soya yağı (ESO) kullanılmıştır. Biyo-Poliol sentezi epokside soya yağı yapısunda bulunan oksiran gruplarının halka açma reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Halka açma ajanı olarak PEG200, PEG400, PEG600, PPG425, DPG, fosforik asit kullanılmıştır ve reaksiyonlar Amberlist-15, H_2SO_4 ve THBF katalizörlüğünde gerçekleştirlmiştir. Ayrıca Amberlist-15 ve H_2SO_4 katalizörleri ile yürütülen reaksiyonlar çözücü olarak MEK kullanılarak Biyo poliol sentezleri yapılmıştır. Biyo poliol sentezleri 100 °C sabit sıcaklıkta 500 rpm karıştırma hızında ve 24 saat sürede tamamlanmıştır. Sentezlenen poliollerin OH sayısı, asit sayısı ve %nem değerleri ölçülmüştür ve FTIR analizleri ile yapı tayinleri yapılarak karakterize edilmiştir.

İkinci aşamada sentezlenen Biyo-Polioller farklı oranlarda kullanılarak Biyo-PU sentezleri yapılmıştır. Biyo-PU sentezinde ilk aşamada sentezlenen Biyo-Polioller ile farklı özelliklerde petrokimyasal poliollerin belirli oranlarda karışımları kullanılmıştır. Poliüretan reaksiyonları, farklı diizosiyanatlar ile çözücü olarak DMF kullanılan reaksiyon ortamında DBTDL katalizörü varlığında 75°C'de ve N_2 ortamında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda sentezlenen Biyo-PU'lar transfer kağıdı üzerine bir film bıçağı ile çekilerek etüv'de 120°C'de 24 saat kürleştirilmiştir. Elde edilen Biyo-PU filmler transfer kağıdından ayrıldıktan sonra filmlerin kopma mukavemeti ve uzama (%) testleri yapılarak ticari filmler ile kıyaslanmıştır.

Üçüncü aşamada, CuBTC ve ZIF-8 nanokristalleri kullanılarak Biyo-PU/CuBTC ve Biyo-PU/ZIF-8 nanokompozitlerinin sentezi yapılmıştır. Bu aşamada ilk olarak CuBTC ve ZIF-8 nanokristalleri sentezlenmiştir ve elde edilen nanokristaller Biyo-PU sentezinin son basamağında reaksiyon karışımına ilave edilerek Biyo-PU/CuBTC ve Biyo-PU/ZIF-8 nanokompozitleri sentezlenmiştir. Elde edilen Biyo-PU nanokompozitlerinden transfer kağıdı üzerinde filmler ve kaplamalı kumaşlar hazırlanmıştır. Kaplamalı kumaş hazırlanmasında destek materyali olarak PET

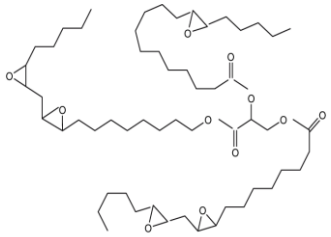
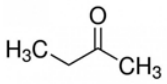
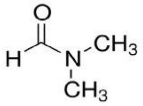
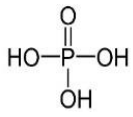
örme kumaş kullanılmıştır ve Biyo-PU/CuBTC-PET ve Biyo-PU/ZIF-8-PET kaplamalı kumaşları hazırlanmıştır.

Son aşamada ticari olarak temin edilen PU'lar ile farklı oranlarda CuBTC ve ZIF-8 nanokristalleri kullanılarak PU/CuBTC-PET ve PU/ZIF-8-PET nanokompozitleri ile kaplamalı kumaşlar hazırlanmıştır. Ticari PU'lar ve sentezlenen Biyo-PU nanokompozitlerinden elde edilen kaplamalı kumaşlara kopma mukavemeti, uzama (%), yırtılma mukavemeti testleri uygulanmış ve elde edilen test sonuçları kıyaslanmıştır. Ayrıca, PU/CuBTC-PET ve PU/ZIF-8-PET kumaşlarına antibakteriyel aktivite testi yapılmış, elde edilen test sonuçları ticari antibakteriyel ajan kullanılarak hazırlanan kumaşların test sonuçları ile kıyaslanarak CuBTC ve ZIF-8'in antibakteriyel etkinliği belirlenmiştir.

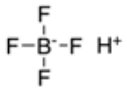
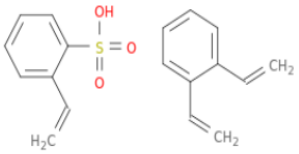
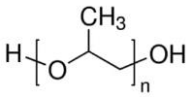
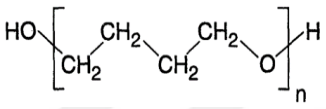
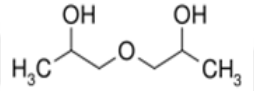
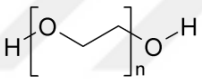
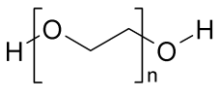
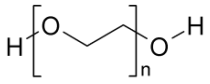
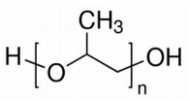
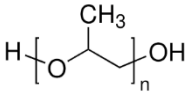
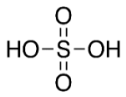
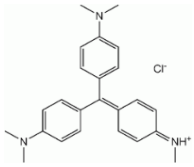
6.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve özellikleri Tablo 6.1'de verilmiştir.

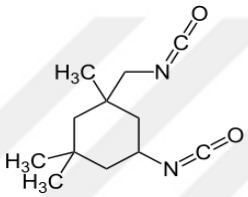
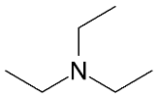
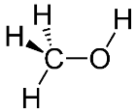
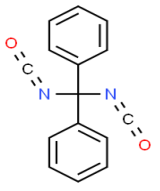
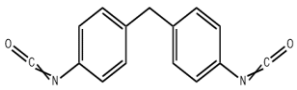
Tablo 6. 1 Sentezlerde kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Kimyasal Adı	Moleküler Yapı	Özellikler
Epokside soya yağı (ESO)		M_W = 985 g/mol % Nem (Karl Ficher): 0,05 ppm Kırılma indisi: 1,471 Oksiran içeriği (%): 6,3 d: 0,993 g/cm^3
Etil metil keton (MEK) **C_4H_8O**		M_W: 72,11 g/mol d: 0,797 g/cm^3 Kaynama noktası: 79,64 °C Erime noktası: −86 °C
Dimetilformamid (DMF) **$(CH_3)_2NC(O)H$**		M_W:73,09 g/mol d: 0,948 g/cm^3 % Nem (Karl Ficher): 190 Kaynama noktası: 153 °C Erime noktası: -61 °C
Fosforik asit (PA) **H_3PO_4**		M_W: 97,994 g/mol d: 1,88 g/cm^3 Kaynama noktası: 212 °C Erime noktası: 42,35 °C

Tablo 6.1 Sentezlerde kullanılan kimyasallar ve özellikleri (devamı)

Kimyasal Adı	Moleküler Yapı	Özellikler
Tetrafloroborik asit (TFBA) HBF_4		M_W: 87.82 g/mol Kaynama noktası: 130 °C
Amberlist-15		M_W: 314,39 g/mol d: 1,2 g/ml
Polipropilen glikol 425 (PPG 425) $CH_3CH(OH)CH_2OH$		M_W: 425 g/mol OH sayısı:250-276 mg KOH/gm μ: 80 25 °C' de, cP
Poli (tetrametileneter glikol) 1000 (PTMEG 1000) $H[O(CH_2)_4]$ nOH		M_W: 950-1050 g/mol OH sayısı: 107-118 mg KOH/gm μ:260-320 40 °C' de, cP
Polikarbonat Poliol (Eternacoll PH 200) (PC)	-	M_W: 2.000 g/mol OH sayısı: 56
Dipropilen Glikol (DPG) $C_6H_{14}O_3$		M_W:134,17 g/mol d: 1,0306 g/ml
Polietilen glikol 200 (PEG200) $H(OCH_2CH_2)_nOH$		M_W 200 g/mol d: 1,125 g/ml
Polietilen glikol 400 (PEG400) $H(OCH_2CH_2)_nOH$		M_W: 400 g/mol d: 1,127 g/ml
Polietilen glikol 600 (PEG600)- $H(OCH_2CH_2)_nOH$		M_W 600 g/mol d: 1,126 g/ml
Polipropilen glikol 2000 (PPG2000) $C_3H_8O_2$		M_W: 2.000 g/mol OH sayısı: 54,7- 57,5 mg KOH/gm μ: 335-370 25°C'de, cP Erime noktası: -40°C
Polipropilen glikol 1000 (PPG1000) $H[OCH(CH_3)CH_2]nOH$		M_W: 1.000 g/mol OH sayısı: 102-125 KOH/gm μ:150-155 25°C' de, cP Erime noktası: -40°C
Sülfürik asit H_2SO_4		M_W: 98.08 g g/mol d: 1,84 g/ml Erime noktası: 10,31 °C
Metil Viyole		CAS No: 8004-87-3 Mol ağırlığı: 393.958 g/mol Erime noktası: 137 °C

Tablo 6.1 Sentezlerde kullanılan kimyasallar ve özellikleri (devamı)

Kimyasal Adı	Moleküler Yapı	Özellikler
Aromatik PU polikarbonat kopolimer (Laripur 075/88)	-	μ:4.000- 12.000 mPa.s (DMF içerisibde) Modulus 100%: 72 kg/cm^2 Modulus 300%: 249 kg/cm^2 Kopma mukavemeti: 359 kg/cm^2
Aromatik polieter PU (Larithane CS 38S)	-	μ:22.000- 42.000 mPa.s Modulus 100%: 25 kg/cm^2 Modulus 300%: 38 kg/cm^2 Kopma mukavemeti: 245 kg/cm^2
Bioesaslı poliol (Larithane ECO B 101)	-	OH numarası: 56 Nem içeriği: max 0.1% M_W: 2000 g/mol
İzofuran Diizosiyanat (IPDI)		CAS No: 4098-71-9 NCO (%): 37,5-37,8 M_W: 222.3 g/mol Erime noktası: -60 °C Kaynama noktası: 158 °C Yoğunluk: 1.062 g/cm^3
Alifatik polikarbonat diol (Oxymer HD56)	-	OH numarası: 50-60 Nem içeriği: max 0.1% M_W: 2000 g/mol d: 1.095 g/cm^3
Hidrojen Bromür (HBr)	-	CAS No: 10035-10-6 M_W: 80.91 g/mol d: 3.6452 g/mol
Trietilamin (TEA) $CH_{15}N$		M_W: 101.19 g/mol d: 0,73 g/cm^3 Erime noktası: -115 °C Kaynama noktası: 90 °C
Metanol CH_3OH		M_W: 101.19 g/mol d: 0,792 g/cm^3 Erime noktası: -97,6 °C Kaynama noktası: 64,7 °C
Karbodiimid modifiye 4,4'-metilen difenil diizosiyanat (Modifiye MDI) $C_{15}H_{10}N_2O_2$		NCO (%): 27,50-29,50 d: 1,180-1,240 g/cm^3 30-90 25°C' de, cP
Difenilmetan diizosiyanat (50% 4,4- ve 50% 2,4'-diphenylmethane diisocyanate) (Isonate OP50 MDI)		NCO (%): 33,50 Yoğunluk: 1,204 g/cm^3 Asitlik (%): 0,003 μ :10 25°C' de, cP

6.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Ekipmanlar

Poliüretan (PU) kaplamalı kumaşların hazırlanmasında Vinteks Sanayi ve Tic. Ltd. Şti'de bulunan ve üretim hattına uyarlanmış pilot ölçekli suni deri kaplama cihazı kullanılmıştır. Kaplamalı kumaşlarda, taşıyıcı kâğıt olarak Sappi firmasından tedarik edilen transfer kâğıdı ve alt kumaş Xiamen firmasından temin edilen 105 gr/m^2 ağırlığında 100% poliester (PET) interlok kumaş kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda sentezlenen biyo-PU ve ticari poliüretanlar ile hazırlanan PU/MOF nanokompozitlerinden elde edilen filmlere ve kaplamalı kumaşlara yapılan testlerin uygulandığı cihazlar ve test metotları Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6. 2 PU film ve kalplamalı kumaşlarda kullanılan test ve ekipmanlar

Ekipman	Marka/Model	Kullanım Amacı	Test Metodu
Mukavemet test cihazı	Devotrans DVT UCK 5Kn YB	Hazırlanan kumaş ve filmlerin kopma, uzama, % ve yırtılma mukavemeti testlerinin gerçekleştirilmesi	ISO 1421:2016 ISO 4674-1:2016
İklimlendirme kabini	Gotech GT7005 R	Hazırlanan filmlerin belirli bir ısı ve bağıl nem, % olarak ayarlanan ortamda bekletilerek, dayanımının ölçülmesi	ISO 1419:2018
Kaplamalı kumaş hazırlama cihazı	Vinteks Sanayi ve Tic. Ltd. Şti	Ticari PU ve ticari PU/MOF kumaşlarının hazırlanması	Transfer kaplama tekniğine uygun olarak numune hazırlama makinesi

6.3 Karakterizasyon Yöntemleri ve Performans Testleri

6.3.1 Karakterizasyon Yöntemleri

Sentezlenen polioller, PU'lar ile kaplamalı kumaşlar, özelliklerini ve dayanımlarını belirlemek adına karakterizasyona tabi tutulmuştur. Ayrıca elde edilen numunelerin ikame ürünlerle kıyaslanabilmesi adına mekanik testler ve antibakteriyel aktivite testleri uygulanmıştır. Poliollerin OH sayıları, nem içerikleri (%), asit sayıları Flokser Grup A.Ş.'de gerçekleştirilmiştir. PU sentezi sonucu elde edilen filmlerin mekanik testleri Vinteks San. ve Tic. A.Ş.'de yapılmış, su buharı geçirgenliği testi COIM, İtalya'da, antibakteriyel aktivite testleri Ekoteks Laboratuvar ve Gözetim

Hizmetleri A.Ş., İntertek Test Hizmetleri A.Ş. ve Ultra Fresh, USA'de yaptırılmıştır. Ayrıca kullanılan hammadde, poliol ve PU'ların Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri Flokser Grup A.Ş.'de ve Setaş Kimya A.Ş.'de yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, X Işını Kırınımı (XRD) Analizi, Nükleer Manyetik Rezonans (^{1}H-NMR) Spektroskopisi ve Termogravimetrik Analizleri (TGA) Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı bünyesinde yapılmıştır.

6.3.1.1 OH Sayısı Tayini

ASTM D 4274 standart test metoduna göre Metrohm ototitratör kullanılarak hesaplanmıştır.

6.3.1.2 Nem Tayini

Karl Fischer titrasyonu ile Metrohm KFT 701 titratörü kullanılarak ASTM D4672-00(2006) "Poliüretan Hammaddeler için Standart Test Metodu: Poliollerdeki Nem Kararlığı" standart test metoduna göre yapılmıştır.

6.3.1.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Hammaddeler, sentezlenen poliol ve PU'ların FTIR analizleri ve Shimadzu IR prestige-21 Thermo Nicolette 5700 with ATR cihazları kullanılarak yapılmıştır.

6.3.1.4 ^{1}H-NMR Analizi

ESO ve biyo-poliollerin ^{1}H NMR testleri Yıldız Teknik Üniversitesi merkez laboratuvarında Brucker Ultrashiled 500 Plus NMR cihazı ile yapılmıştır.

6.3.1.5 BET Yüzey Analizi

CuBTC ve ZIF-8'in BET yüzey alanı analizi BET metodu ile 77 K sıvı atomunda Micromeritics Asap 2010 cihazı ölçülerek Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır. Analiz sonuçlarında BET yüzey alanı sonuçları ile birlikte adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri verilmiştir.

6.3.1.6 SEM Analizi

CuBTC, ZIF-8, PU-CuBTC ve PU-CuBTC'nin SEM analizleri yapılarak yüzey karakterizasyonu belirlenmiştir.

6.3.1.7 TGA Analizi

PU-CuBTC filmlerinin termal analizleri Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

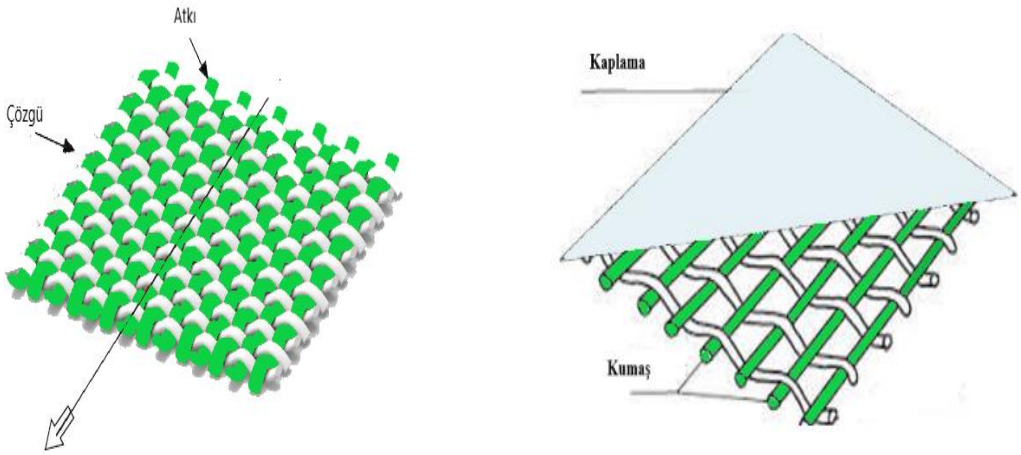
6.3.1.8 Oksiran Analizi

Testte ilk olarak 1,7 gr hidrojen bromür (HBr) tartılarak üzerine asetik asit ilavesi ile 100 ml'ye tamamlanmıştır bu sayede 0,1 N HBr çözeltisi hazırlanmıştır. 0,5 gr numune, 50 ml asetik asitte çözdürülmüştür ve çözeltiye 5 damla metil viole indikatörü ilave edilmiştir. Hazırlanan numune çözeltisi 0,1 N HBr çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyon çözelti rengi yeşil olana kadar devam ettirilmiştir.

6.3.2 Mekanik Testler ve Antibakteriyel Aktivite Testi

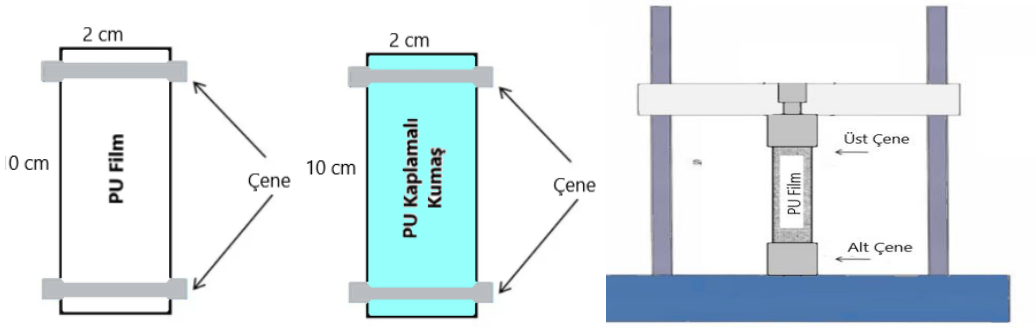
6.3.2.1 Kopma Mukavemeti ve % Uzama Testi

Sentezlenen PU filmlerin, PU/PET, PU-CuBTC/PET ve PU-ZIF-8/PET kumaşların deformasyon altındaki dayanıklılıklarını ölçmek için kopma mukavemeti ve % uzama testleri Devotrans DVT UCK 5Kn YB mukavemet test cihazı kullanılarak modifiye ISO 1421:2016 kauçuk veya plastik kaplı kumaşlar, kopma sırasında çekme mukavemeti ve uzamanın tayini ISO metoduna göre yapılmıştır. Test metodu kumaşın atkı ve çözgü yönlerinde yapılmalıdır, bu nedenle Şekil 6.1'de gösterildiği gibi kumaşın atkı ve çözgü yönü belirlenmiştir. Şekil 6.2'de ise kopma mukavemeti test metodu şematik olarak verilmiştir.



Şekil 6. 1 Kaplama için kullanılan PET kumaşın ve PU/PET kumaşın atkı ve çözgü yönleri gösterimi

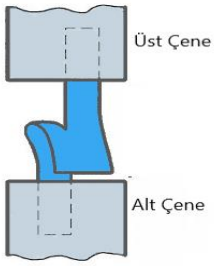
ISO 1421:2016 metoduna göre, 2x10 cm ebadında kesilen PU filmler test edilmiştir. Ayrıca, PU/PET, PU-CuBTC/PET ve PU-ZIF-8/PET kaplamalı kumaşlarda atkı ve çözgü yönünde test yapılarak, kaplanmış kumaşın her iki yönündeki mukavemet ve uzama (%) değerleri belirlenmiştir.



Şekil 6. 2 Kopma mukavemeti test metodunun şematik gösterimi

6.3.2.2 Yırtılma Mukavemeti Testi

PU/PET, PU-CuBTC/PET ve PU-ZIF-8/PET kaplanmış kumaşların deformasyon altındaki dayanıklılarını ölçmek için yırtılma mukavemeti testi ISO 4674-1:2016 lastik ve plastik kaplı kumaşlar-yırtılma mukavemeti tayini-bölüm 1: sabit hızda yırtılma yöntemleri metot A metoduna göre yapılmıştır ve yırtılma mukavemeti test metodu şematik olarak Şekil 6.3'te verilmiştir.



Şekil 6. 3 Yırtılma mukavemeti test metodunun şematik gösterimi

6.3.2.3 Yaşlandırma Testi

Elde edilen PU filmlerin yaşlandırma testi Gotech iklimlendirme kabininde 95% bağıl nem ve 70°C'de sıcaklıkta ISO 1419:2018 lastik ve plastik kaplı kumaşlar-hızlandırılmış yaşlandırma testleri test metoduna göre gerçekleştirilmiştir. PU filmlerin fiziksel bozunmasını incelemek adına numuneler 7 haftalık bir test süresine tabi tutulmuş, 2 haftada 1 kez olmak üzere iklimlendirme kabinindeki

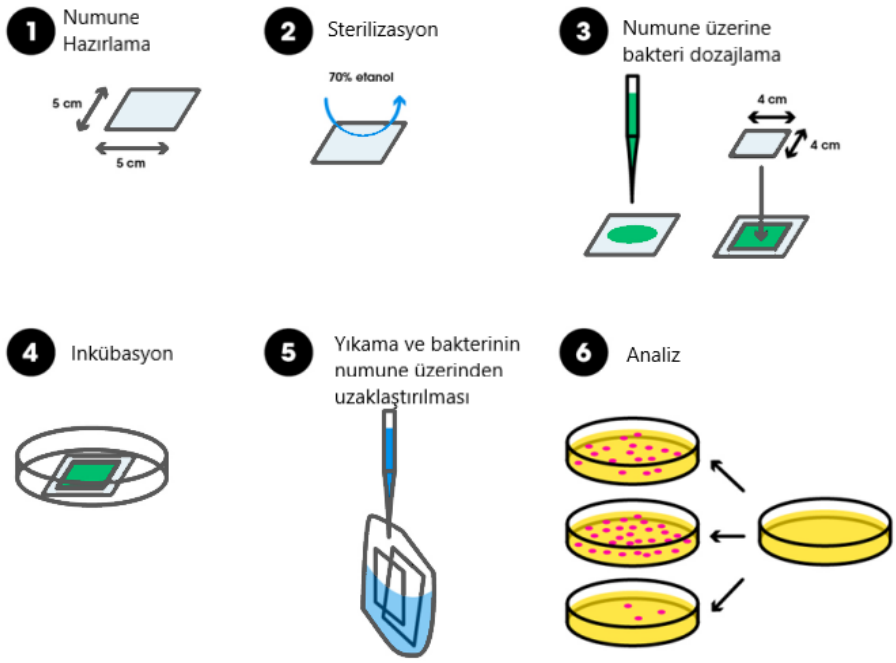
numuneler çıkarılmış, yüzey deformasyonları, renk değişimleri ve dokuları, kabine konulmamış halleri ile kıyaslanarak değerlendirilmiştir.

6.3.2.4 Kalınlık Ölçümü

PU kaplamalı kumaşların kalınlık ölçümü yapılmıştır. Kalınlık ölçümleri için Accud marka dijital kalınlık ölçer kullanılmıştır.

6.3.2.5 Antibakteriyel Aktivite Testi

Antibakteriyel aktivite testleri ISO 22196:2011 Plastikler ve Diğer Gözeneksiz Yüzeylerde Antibakteriyel Aktivitenin Ölçümü metoduna göre, *S.Aureus* kullanılarak bir bölümü Ultrafresh, USA firmasında, diğer bir bölümü ise İntertek India ve Ekoteks test laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Antibakteriyel aktivite testinin şematik gösterimi Şekil 6.4'te verilmiştir. ISO 22196:2011 test metoduna göre bir yüzeyin antibakteriyel aktivite değerinin R≥2'den büyük olması durumunda antibakteriyel etkinliği olduğu kabul edilir.

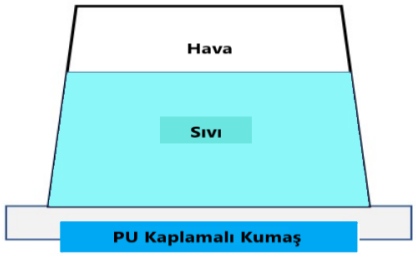


Şekil 6. 4 ISO 22196'ya göre antibakteriyel aktivite testinin şematik gösterimi [205]

6.3.2.6 Su Buharı Geçirgenliği Testi

Su buharı geçirgenliği testi ASTM E96-16-2002 su buharı iletim testleri invert kap metodu Metot BW'ye göre 23°C sıcaklık ve 50% bağıl nem koşullarında Novotex Italiana S.p.A firmasında gerçekleştirilmiştir. Metoda göre PU kaplamalı kumaşın

su buharı geçirgenliği, 24 saatlik zaman diliminde 1 m kumaştan geçen nem miktarının gram cinsinden değeri su buharı geçirgenliği olarak ifade edilir [206]. Şekil 6.5'te test numunesinin şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 6. 5 ASTM E96 su buharı geçirgenliği testinin şematik gösterimi

Metoda göre kap distile su ile doldurulur ve hazırlanan test numuneleri kabın üst kısmına kaplanır. Kap uygun sıcaklık ve nem koşullarında bekletilirken kabın içerisinde ve dışında meydana gelen su buharı konsantrasyon farkından su buharı difüze olur. Kap düzeneği 1 gün boyunca periyodik olarak tartılarak su buharı iletim oranı hesaplanır.

6.4 Deneysel Yöntemler

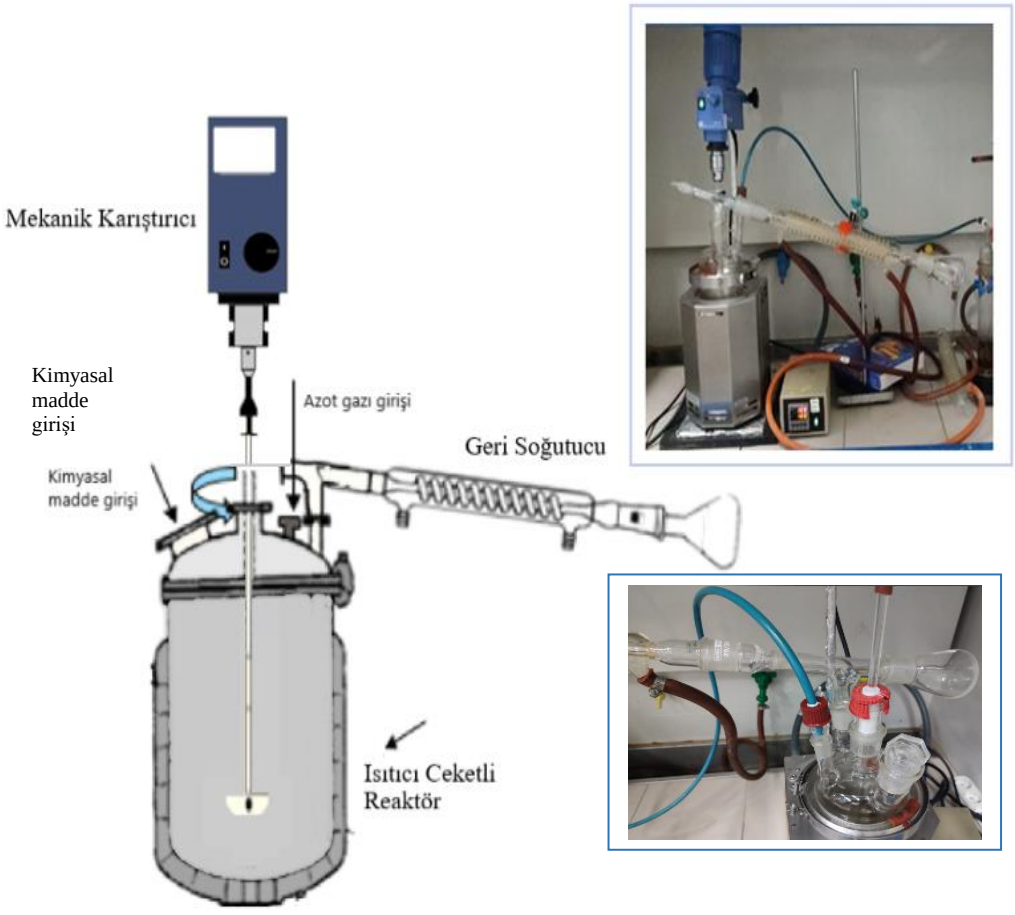
6.4.1 Biyo-Poliol Sentezi

Biyo-Poliol (BPOL) sentezinde bitkisel yağ kaynağı olarak epokside soya yağı (ESO) kullanılmıştır. Halka açılması reaksiyonu ile yürüyen BPOL sentezinde katalizör olarak; sülfirik asit (H_2SO_4), tetrafloroborik asit ve Amberlist-15 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda halka açma ajanı (substituent) olarak; PEG200, PEG400, PEG600, PPG425, MEK, DPG ve fosforik asit farklı mol oranlarında kullanılmıştır. Reaksiyonların yürütüldüğü 4 boyunlu pyrex cam reaktöre ilk olarak ESO, daha sonra halka açma ajanı ve katalizör eklenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 100 °C'ye, karıştırma hızı ise 500 rpm'e ayarlanmıştır. Reaksiyon 24 saat boyunca devam ettirilmiş, reaksiyon tamamlandığında ısıtıcı kapatılarak reaksiyon karışımının oda sıcaklığında soğumasına izin verilmiştir. Reaksiyon süresince yan reaksiyonları engellemek adına sistemden N_2 gazı geçirilmiştir. Fosforik asit katı olduğundan dolayı reaksiyon kabına ilave edilmeden önce çözülerek kullanılmıştır, bu nedenle sentez rotası diğer maddelerden biraz daha farklıdır. Tablo 6.3'te sentezlenen BPOL'ler için reaksiyonlarda kullanılan katalizörler ve bileşimleri listelenmiştir.

Tablo 6. 3 BPOL sentezinde kullanılan çözücü, halka açma ajanı ve katalizörler

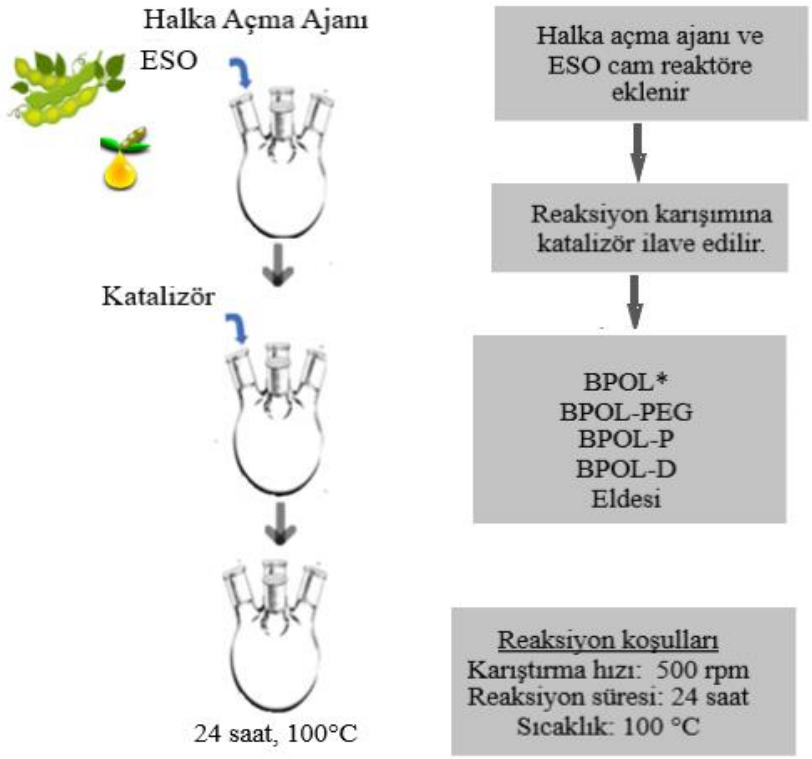
Biyopoliol Adı	Çözücü	Halka Açma Ajanı						Katalizör		
		PEG-200	PEG-400	PEG-600	PPG-425	DPG	H_3PO4	TFB	H_2SO4	Amberlist-15
BPOL*	MEK	-	-	-	-	-	-	-	-	+
BPOL-PEG	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+
BPOL-P	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+
BPOL-D	-	-	-	-	-	+	-	+	+	+
BPOL-PA	2-Propanol	-	-	-	-	-	+	-	-	+

Şekil 6.6'da BPOL sentezlerinde kullanılan düzenek gösterilmiştir. Reaksiyonların yürütüldüğü 4 boyunlu pyrex cam reaktör ısıtıcı ceket içerisine yerleştirilmiş, mekanik karıştırıcı, azot tüpü ve geri soğutucu reaktöre bağlanmıştır. Sistemden sürekli azot gazı geçirilecek olası yan reaksiyonlar engellenmiştir.



Şekil 6. 6 Biyo-poliol (BPOL) sentez düzeneği

Reaksiyon aşamalarının şematik gösterimi Şekil 6.7'de verilmiştir.



Şekil 6. 7 Biyo-poliol (BPOL) sentez aşamaları

6.4.1.1 BPOL-PEG Poliollerinin Sentezi

Farklı molekül ağırlığında PEG'ler ile yapılan BPOL-PEG sentez reaksiyonlarında kullanılan katalizörler ve bileşimleri Tablo 6.4'te listelenmiştir. Sentezlerde farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG 200, PEG 400 VE PEG 600 olmak üzere 3 farklı PEG ve TFBA ile Amberlist-15 olmak üzere iki farklı katalizör kullanılmıştır. BPOL-PEG ile yapılan sentezlerde üç farklı ESO/PEG mol oranında sentez gerçekleştirilmiş ve katalizör miktarı ise sabit tutulmuştur. Sentezler ESO/PEG mol oranı 1:1, 1:2 ve 1:3 olarak alınmıştır. Kullanılan katalizör miktarı sabit olup, ağırlıkça 0,1% katalizör kullanılmıştır. Reaksiyonlarda, sıcaklık, 100 °C, reaksiyon süresi, 24 saat ve karıştırma hızı 500 rpm'de sabit tutulmuştur. Sentez esnasında yan reaksiyonları engellemek adına sistemden sürekli N_2 gazı geçirilmiş, bu sayede yan reaksiyonlar engellenmiştir. Sentezlenen biyo-polioller oda sıcaklığında saklanmak üzere temiz bir şişeye aktarılmıştır. Reaksiyon sentez düzeneği Şekil 6.6'da ve sentez aşamaları Şekil 6.7'de verilmiştir. Sentezler sonucunda ESO/PEG oranı ve katalizör türünün reaksiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Tablo 6. 4 Farklı molekül ağırlığında PEG'ler ile sentezlenen BPOL-PEG reaksiyonlarının bileşimleri

POLİOL	PEG200	PEG400	PEG600	ESO: PEG oranı (mol)	Katalizör Türü ve Miktarı (%ağırlık)	
					TFBA	Amberlist-15
BPOL-PEG	+	-	-	1:1	0,1	-
	+	-	-	1:2	0,1	-
	+	-	-	1:3	0,1	-
	+	-	-	1:1	-	0,1
	+	-	-	1:2	-	0,1
	+	-	-	1:3	-	0,1
	-	+	-	1:1	0,1	-
	-	+	-	1:2	0,1	-
	-	+	-	1:3	0,1	-
	-	+	-	1:1	-	0,1
	-	+	-	1:2	-	0,1
	-	+	-	1:3	-	0,1
	-	-	+	1:1	0,1	-
	-	-	+	1:2	0,1	-
	-	-	+	1:3	0,1	-
	-	-	+	1:1	-	0,1
	-	-	+	1:2	-	0,1
	-	-	+	1:3	-	0,1

6.4.1.2 BPOL-D Poliollerinin Sentezi

DPG ile yapılan BPOL-D sentez reaksiyonlarında kullanılan katalizörler ve bileşimleri Tablo 6.5'te listelenmiştir. BPOL-D sentezleri, üç farklı ESO/DPG mol oranında ve TFBA, H_2SO_4 ve Amberlist-15 kullanılarak, katalizör miktarı sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda, sıcaklık, 100 °C, reaksiyon süresi, 24 saat ve karıştırma hızı 500 rpm'de sabit tutulmuştur. Elde edilen polioller temiz bir şişeye aktarılarak muhafaza edilmiştir. Reaksiyon sentez düzeneği Şekil 6.6 ve sentez aşamaları Şekil 6.7'de verilmiştir.

Tablo 6. 5 DPG ile sentezlenen BPOL-D'nin reaksiyonlarının bileşimleri

POLIOL	DPG	ESO: DPG mol oranı	Katalizör Miktarı (%ağırlık)		
			TFBA	H_2SO_4	Amberlist-15
BPOL-D	+	1:1	0.1	-	-
	+	1:2	0.1	-	-
	+	1:3	0.1	-	-
	+	1:1	-	0.1	-
	+	1:1	-	-	0.1
	+	1:2	-	-	0.1
	+	1:3	-	-	0.1
	+	1:1	-	-	0.1
	+	1:3	-	-	0.1

6.4.1.3 BPOL-P Poliollerinin Sentezi

PPG425 ile yapılan sentezlerde katalizör olarak Amberlist-15 kullanılmıştır. Reaksiyonlarda, sıcaklık, 100 °C, reaksiyon süresi, 24 saat ve karıştırma hızı 500 rpm'de sabit tutulmuştur. Reaksiyon sentez düzeneği Şekil 6.6 ve sentez aşamaları Şekil 6.7'de veilmiştir. ESO ve PPG-425 kullanılarak sentezlenen poliol, kullanılan katalizörler ve bileşimleri Tablo 6.6'da verilmiştir.

Tablo 6. 6 PPG425 ile sentezlenen BPOL-P'nin reaksiyonlarının bileşimleri

POLIOL	PPG425	ESO: PPG425 mol oranı	Amberlist-15 miktarı (%ağırlık)
BPOL-P	1	1:1	0.1

6.4.1.4 BPOL* Poliollerinin Sentezi

BPOL* sentezleri, üç farklı ESO ve MEK mol oranında ve H_2SO_4 ve Amberlist-15 kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca sentezler TFBA katalizörlüğünde de incelenmiştir. MEK kullanılarak TFBA katalizörlüğünde sentez denemeleri yapıldığında, sentezin gerçekleşmediği, viskozitenin çok hızlı artması nedeni ile TFBA'nın uygun bir katalizör olmadığı sonucuna varılmıştır. Amberlist-15 ya da H_2SO_4 ve MEK ile yapılan BPOL* sentez reaksiyonlarında kullanılan katalizörler ve bileşimleri Tablo

6.7'de listelenmiştir. Amberlist-15 ile yapılan sentezlerde MEK'in çözücü, Amberlist-15'in ise halka açma ajanı olarak davrandığı ve reaksiyonlar neticesinde esnek film yapımına uygun PU sentezi gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Reaksiyonlarda, sıcaklık, 100 °C, reaksiyon süresi, 24 saat ve karıştırma hızı 500 rpm'de sabit tutulmuştur. Reaksiyon sentez düzeneği Şekil 6.6 ve sentez aşamaları Şekil 6.7'de verilmiştir. Tablo 6.7'da BPOL* sentezindeki kimyasal madde bileşimleri verilmiştir. H_2SO_4 yapılan sentez tam olarak istenilen

Tablo 6. 7 BPOL* reaksiyonlarının bileşimleri

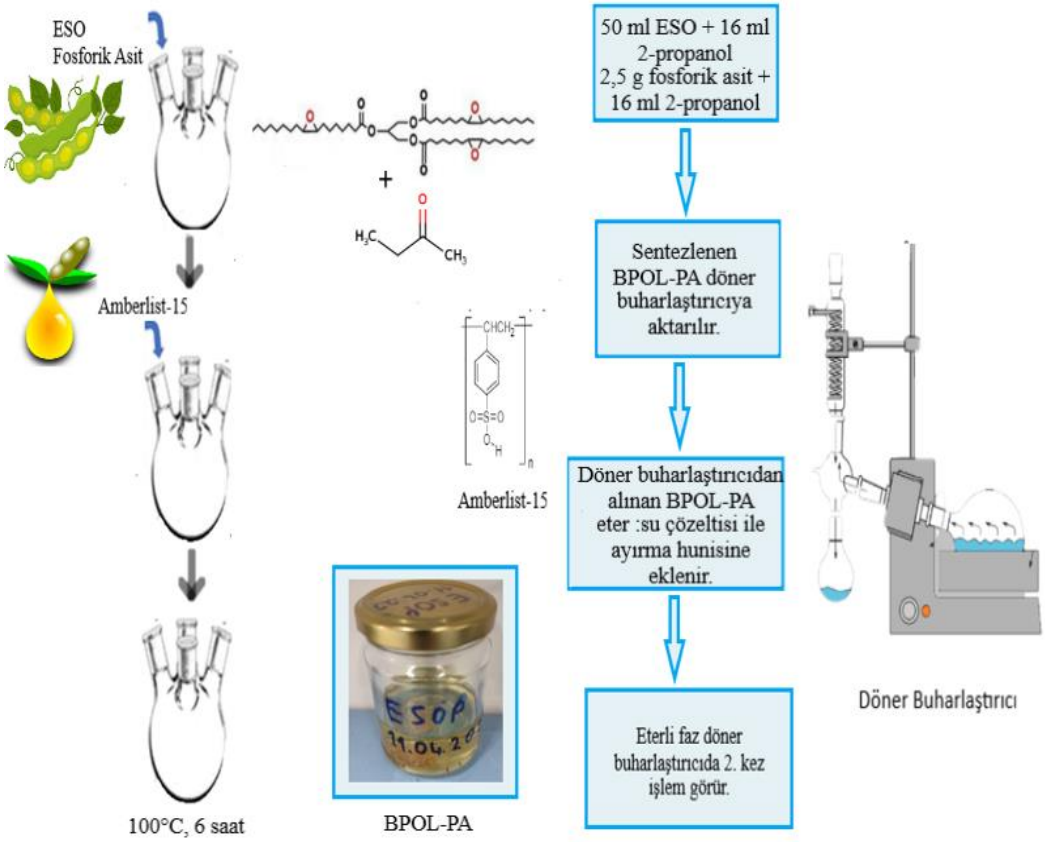
POLIOL	MEK	ESO: MEK mol oranı	Katalizör Miktarı (%ağırlık)	
			H_2SO_4	Amberlist-15
BPOL*	-	1:1	0.1	-
	-	1:2	0.1	-
	-	1:3	0.1	-
	+	1:1	-	0.1
	+	1:2	-	0.1
	+	1:3	-	0.1
	+	1:3		0.1
	+	1:3		0.1
	+	1:3		0.1
	+	1:3		0.1
	+	1:3		0.1
	+	1:3		0.1
	+	1:3		0.1
	+	1:3		0.1

6.4.1.5 BPOL-PA Poliollerinin Sentezi

Fosforik asit (PA) kullanılarak yapılan sentezlerde Amberlist-15 katalizör olarak kullanılmıştır. BPOL-PA poliolünün sentezi sentezlenen diğer poliollerden farklıdır, sentez esnasında çözücü olarak 2-propanol kullanılmıştır. Sentezlerde ağırlıkça 5% PA kullanılarak sentez gerçekleştirilmiştir.Katı halde olan PA'nın reaksiyona dahil olabilmesi için, katı olarak kullanılması uygun olmadığından dolayı çözündürülerek reaksiyon kabına eklenmiştir. İlk aşamada reaksiyon kabına

ilk olarak 50 ml ESO ile 16 ml 2-propanol eklenmiş, ikinci aşamada ise 2,5 g H_3PO_4 16 ml 2-propanol içerisinde çözündürülerek, her 5 dakikada 2 ml karışıma bitinceye kadar ilave edilmiştir. Sıcaklık 100°C'dir, reaksiyon 6 saat sonunda sonlandırılmıştır. Reaksiyon tamamlandığında ısıtıcı kapatılarak karışımın oda sıcaklığına soğuması beklenmiştir. Poliol sentezlendikten sonra, hacminin 2/3'ü kadar eter ve 1/3'ü kadar distile suyla karıştırılarak faz ayrımının olması beklenmiştir. Daha sonra ayırma hunisi kullanılarak alttaki kısım bir behere aktarılmıştır. Üstteki kısım ise döner buharlaştırıcıya aktarılmış ve 1 gün boyunca açık havada döner buharlaştırıcıda bırakılmıştır. Döner buharlaştırıcıdaki işlem sonrası vakum pompası kullanılarak vakum altında, 6 saat süren sıvı azotlu döner buharlaştırıcıda muamele edilerek reaksiyon tamamlanmıştır. Döner buharlaştırıcıdan sonra saflaştırılmış poliol, içinde moleküler elek bulunan bir kavanoza aktarılmıştır. PA'nın kullanıldığında yapılan sentezlerde elde edilen poliollerin renginin sentezlenen diğer poliollere daha sarı olduğu görülmüştür.

BPOL-PA'nın sentez basamakları Şekil 6.8'de verilmiştir.



Şekil 6. 8 BPOL-PA poliol sentez basamakları

Şekil 6.9'da ayırma hunisindeki faz ayrımı görülmektedir.



Şekil 6. 9 BPOL-PA poliolünün döner buharlaştırıcıya konulmadan önceki faz ayrımı

Tablo 6.8'de BPOL-PA sentezindeki kimyasal madde bileşimleri verilmiştir.

Tablo 6. 8 PA ile sentezlenen BPOL-PA'ın reaksiyon bileşimleri

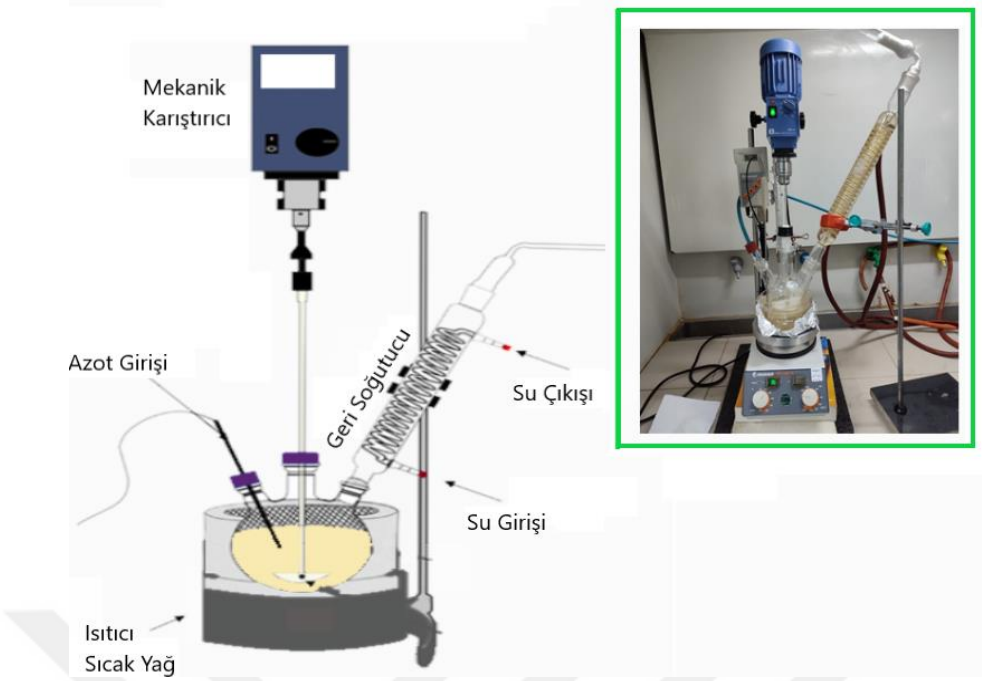
POLIOL	ESO:PA mol oranı	Katalizör Miktarı (%ağırlık)
		Amberlist-15
BPOL-PA	5%	0,1

6.4.2 Biyo Poliüretan Sentezi

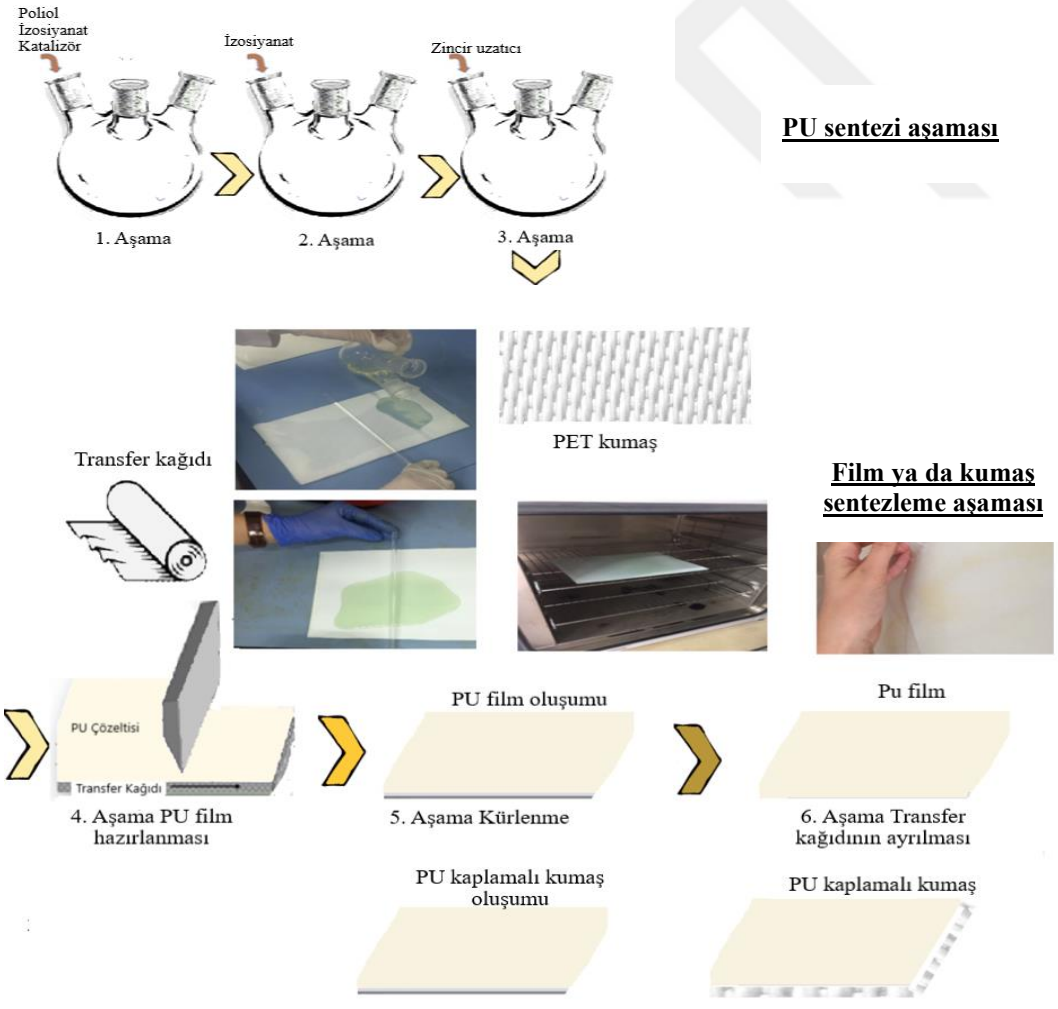
Sentezlenen BPOL'ler kullanılarak Biyo-PU filmlerin sentezi çözelti polimerizasyonu ile yapılmaktadır. Çözelti polimerizasyonu ile monomerler reaksiyona katılmayan inert bir çözücü içerisinde polimerleştirilir. Çözücünün varlığıyla kolay karıştırma sağlanması sayesinde etkin bir ısı transferi gerçekleşir. PU sentezinde çözücü olarak DMF kullanılmıştır. Çözücü kullanılması çapraz bağlanmaya, jelleşmeye ve katılaşmaya engel olmaktadır.

Çalışmanın ilk aşamasında PU sentezi için farklı reaksiyon koşuları (süre, sıcaklık, gerekli çözücü miktarı) denenerek optimum koşullar elde edilmeye çalışılmıştır. Bu aşamada ilk olarak petrokimya temelli polioller kullanılarak reaksiyonun ilerleyişi incelenmiş, daha sonra reaksiyonun optimum koşullarına karar verdikten sonra sentez aşamasına geçilmiştir. PU film sentezinde ilk olarak ısıtıcı açılarak sıcaklık 75°C'ye ayarlanır, sıcaklığın belirtilen değere ulaşması için bir süre beklenir. Karıştırma mekanik olarak gerçekleştirilir, karışma hızı 200 rpm olacak şekilde ayarlanır. Sıcaklık 75°C'ye ulaştıktan sonra ilk olarak reaktöre sentezlenen poliol, eğer hibrit PU sentezi yapılacaksa belirlenen miktarda petrokimyasal temelli poliol, çözücü, katalizör ve stokiyometrik olarak belirlenen miktardaki izosiyanatın yarısı

eklenerek reaksiyon başlatılır. Reaksiyon 2 aşamalı olarak gerçekleştirilir. Farklı süreler denenerek reaksiyonun optimum gerçekleştiği süre belirlenir. Kullanılan poliol cinsine bağlı olarak reaksiyon süresi 4,5-6,0 saat arasında değişiklik gösterir. Reaksiyon süresince inert bir ortam sağlamak için sistemden Azot (N_2) gazı geçirilerek ortamda izosiyanatın yan reaksiyonlarına sebep olabilecek nem uzaklaştırılır. Reaksiyon süresince jelleşme olup olmadığı sürekli gözlemlenerek, reaksiyonun ilerleyişi kontrol edilir. Reaksiyonun 2. aşamasında, 1,5 saat sonra reaksiyon kabına ilk aşamada eklenmeyen izosiyanat ilave edilir, izosiyanatın 2 aşamada eklenmesinin sebebi, jelleşmeyi ve ani katılaşmaları önlemektir. Reaksiyon başlangıcından 3 saat sonra ise oluşan PU zincirlerini uzatmak adına, reaksiyon kabına çok yavaş bir şekilde zincir uzatıcı ilave edilir. 4,5 saat bitiminde reaksiyon sonlandırılır. Isıtıcı kapatılarak reaksiyon karışımı soğumaya bırakılır. Reaksiyon karışımın soğuması beklenir, elde edilen çözelti transfer kağıdına bir baget yardımı ile homojen bir biçimde, topaklanmayı ve gözenek oluşumunu minimize edebilecek şekilde eşit kalınlıklarda dağıtmaya özen göstererek çekilir. Bu aşamada PU'nun transfer kâğıdı üzerinde homojen dağıtılması sağlanırsa test edilmeye elverişli film elde edilmiş olur. Elde edilen PU filmde sentez esnasında kullanılan çözücünün uzaklaşması için, etüvde 120°C'de 24 saat boyunca ısıl işleme tabi tutulur. Bu süre içerisinde PU içerisinde çözücünün uzaklaşarak PU'nun ince bir film haline geldiği gözlemlenmiştir. 24 saat sonunda elde edilen filmin transfer kağıdından ayrılabilirliği kontrol edilir. PU baget yardımı ile transfer kağıdı üzerine sürüldüğünden dolayı bazı filmlerde kağıdın belirli bölümlerinde PU filmin daha kalın olduğu, bazı bölümlerinde PU filmlerde yüzeysel çok ince gözeneklerin olduğu gözlemlenmiştir. Sentezlenen bazı filmlerin ise daha yapışkan yapıda olduğu, transfer kağıdından ya kısmen ayrıldığı ya da tamamen ayrılamadığı görülmüştür, transfer kağıdından ayrılamayan filmlerde, film ayrılmaya çalışıldığında kopmalar meydana gelmiştir, bu sentezler film yapamaya en elverişli formülasyonlar belirlenmiştir. Transfer kağıdından kolayca ayrılabilen, Şekil 6.10'da PU eldesi, Şekil 6.11'de ise PU film ve PU kaplamalı kumaş hazırlama aşamaları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 6. 10 Biyo-PU sentez düzeneği



Şekil 6. 11 Biyo-PU film ve Biyo-PU kumaş hazırlama aşamaları

6.4.2.1 Biyo-PU Sentezi İçin Gerekli Hesaplamalar

PU sentezinde poliol ve izosiyanat eşdeğer ağırlıkları hesaplanması için gerekli eşitlikler eşitlik 6.1, 6.2, 6.3 ve 6.4'te verilmiştir. Gerekli olan izosiyanat ve çözücü miktarını hesaplayabilmek için poliolün OH sayısı ve izosiyanatın NCO% oranı bilinmelidir, bu nedenle sentezlenen bütün poliollerin OH sayılarının belirlenmesi için analiz yapılmıştır.

Eşdeğer ağırlıkların hesaplanması:

- Poliol için eşdeğer ağırlığın hesaplaması:

$$\text{Eşdeğer Ağırlık (poliol)} = \frac{56{,}1 \text{ x } 10000}{\text{OH Sayısı}} \qquad (6.1)$$

- İzosiyanat için eşdeğer ağırlık hesaplanması:

$$\text{Eşdeğer Ağırlık (izosiyanat)} = \frac{4200}{\text{\& NCO}} \qquad (6.2)$$

Gerekli izosiyanat miktarının hesaplanması:

$$\left(\frac{\text{Kullanılan poliol miktarı}}{\text{Eşdeğer ağırlık (poliol)}}\right) \text{x Eşdeğer ağırlık (izosiyanat)x}\left(\frac{\text{NCO}}{\text{OH}} \text{oranı}\right) \qquad (6.3)$$

Bir de fazla poliol kullanıldığında ise gerekli izosiyanat miktarı hesaplaması eşitlik 6.7'e göre yapılmıştır.

Gerekli çözücü miktarının hesaplanması:

$$(\text{Poliol miktarı} + \text{İzosiyanat miktarı}) \text{ x Çözücü oranı (\%)} \qquad (6.4)$$

6.4.2.2 Sentezlenen PU ve Biyo-PU Filmler

Biyo-PU sentezine başlamadan önce farklı petrokimya temelli polioller ve farklı izosiyanatlar belirlenen NCO/OH oranında kullanılarak petrokimya temelli PU'lar sentezlenmiş ve özellikleri Biyo-PU'lar ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen petrokimyasal temelli PU'ların kopma mukavemeti testleri ve FTIR diyagramları sentezlenen Biyo-PU'lar ile kıyaslanmıştır. Biyo-PU film sentezinde biyo-poliol kaynağı olarak farklı OH numaralarına sahip sentezlenen BPOL*, BPOL-PEG, BPOL-D, BPOL-P ve BPOL-PA kullanılmıştır, hibrit PU sentezlemek için gerekli olan petrokimyasal poliol için ise PTMEG 1000, PPG 425, DPG, PPG 2000, PEG 200, ticari polikarbonat polioller olan Oximer HD56 (PC-1) ve Eternacoll (PC-2) kullanılmıştır. Katalizör olarak dibutil tin dilurat (DBTDL), zincir uzatıcı olarak 1,4- bütandiol ve çözücü olarak DMF kullanılmıştır.

Tablo 6.9'da PTMEG 1000, PPG 425, DPG, PPG 2000 ve PEG 200 poliolleri kullanılarak yapılan sentezlerden elde edilen PU'lar, kullanılan izosiyanat ve NCO/OH oranı verilmiştir. Yapılan sentezler Tablo 6.9'da verilmiştir.

Tablo 6. 9 Petrol türevli polioller kullanılarak yapılan sentezler

Poliol Bileşimi		**İzosiyanat**	**NCO/OH Oranı (%)**	**Reaksiyon Süresi, h**	**PU**
Poliol 1	**Oranı (%)**				
PTMEG 1000	100	Mod. MDI	1,5/1,0	**4,5**	**PU-1**
PTMEG 1000	100	Isonate OP-50	1,5/1,0	**3,0**	**PU-2**
PTMEG 1000	100	Isonate OP-50	1,5/1,0	**3,15**	**PU-3**
PTMEG 1000	100	Isonate OP-50	1,5/1,0	**4**	**PU-4**
PTMEG 1000	100	Isonate OP-50	1,5/1,0	**4**	**PU-5**
PTMEG 1000	100	Isonate OP-50	1,5/1,0	**4**	**PU-6**
PTMEG 1000	100	Isonate OP-50	1,5/1,0	**4,5**	**PU-7**
PTMEG 1000	100	H_{12}MDI	1,5/1,0	**4,5**	**PU-8**
PTMEG 1000	100	IPDI	1,5/1,0	**4,5**	**PU-9**
PPG 425	100	H_{12}MDI	2,0/1,0	**4,5**	**PU-10**
PPG 425	100	H_{12}MDI	1,5/1,0	**4,5**	**PU-11**
DPG	100	H_{12}MDI	1,75/1,0	**4,5**	**PU-12**
DPG	100	H_{12}MDI	2,0/1,0	**4,5**	**PU-13**
DPG	100	H_{12}MDI	1,5/1,0	**4,5**	**PU-14**
PPG 2000	100	H_{12}MDI	2,0/1,0	**4,5**	**PU-15**
PPG 2000	100	H_{12}MDI	1,5/1,0	**4,5**	**PU-16**
PEG 200	100	H_{12}MDI	2,0/1,0	**4,5**	**PU-17**
PC-1	100	H_{12}MDI	1,5/1,0	**4,5**	**PU-18**
PPG 425	100	H_{12}MDI	1,5/1,0	**4,5**	**PU-19**
PTMG 1000	100	H_{12}MDI	1,5/1,0	**4,5**	**PU-20**
PC-1 PPG 425	50 50	H_{12}MDI	1,5/1,0	**4,5**	**PU-21**
PC-1 PTMEG 1000	50 50	H_{12}MDI	1,5/1,0	**4,5**	**PU-22**
PPG 425	100	IPDI	1,5/1,0	**4,5**	**PU-23**
PC-1	100	IPDI	1,5/1,0	**4,5**	**PU-24**
PC-1 PPG 425	50 50	IPDI	1,5/1,0	**4,5**	**PU-25**
PC-1 PTMEG 1000	50 50	IPDI	1,5/1,0	**4,5**	**PU-26**
PC-1 PTMEG 100	70 30	IPDI	1,5/1,0	**4,5**	**PU-27**
PC-1 PTMEG 1000	50 50	IPDI/ H_{12}MDI (wt:50/50)	1,5/1,0	**4,5**	**PU-28**

İlk yapılan sentezlerde reaksiyon süresi değişkendir, reaksiyon süresi izosiyanatın tükenme hızına bağlı olarak ölçülmüş, 4,5 saatlik bir süre sonunda FTIR ile ölçüm yapıldığında NCO pikinin tamamen kaybolduğu ve PU sentezinin gerçekleştiği saptanmıştır. Bu nedenle PU-7'den sonra yapılan tüm sentezlerde, NCO'nun

tükenme süresi göz önünde bulundurularak reaksiyon süresi 4,5 saat olarak belirlenmiş ve sentezler 4,5 saat sonunda sonlandırılmıştır. Sentezlerde Mod. MDI, Isonate OP-50, H_{12}MDI ve IPDI olmak üzere farklı tür izosiyanatlar kullanılmıştır. Ayrıca PU-28'in sentezi yapılırken IPDI ve H_{12}MDI (50/50) oranında karıştırılarak birlikte kullanılmıştır.

BPOL* kullanılarak yapılan sentezler Tablo 6.10'da verilmiştir. İlk sentezde NCO/OH oranı 1,1/1,0 alınmış, fakat reaksiyon tam olarak istenilen şekilde gerçekleşmediğinden dolayı diğer sentezlerde NCO/OH oranının 1,5/1,0 olmasına karar verilmiştir. Sentezlerde petrokimyasal temelli poliol kaynağı olarak PTMEG 1000, PC-1, PPG-425, BPOL* farklı oranlarda kullanılarak Biyo-PU sentezleri gerçekleştirilmiştir. Biyo-PU/1 dışında yapılan sentezlerde izosiyanat kaynağı H_{12}MDI kullanılmıştır.

Tablo 6. 10 BPOL* kullanılarak yapılan sentezler

Poliol Bileşimi				**İzosiyanat**	**NCO/ OH Oranı**	**PU**
Petrokimyasal Temelli Poliol		**Biyo-Poliol**				
Poliol 1	**Oranı (%)**	**Biyo-poliol**	**Oranı (%)**			
PTMEG 1000	50	**BPOL***	50	Isonate OP-50	1,1/1,0	**Biyo-PU/1**
	-	**BPOL***	100	H_{12}MDI	1,5/1,0	**Biyo-PU/2**
PC-1	50	**BPOL***	50	H_{12}MDI		**Biyo-PU/3**
PPG 425	50	**BPOL***	50	H_{12}MDI		**Biyo-PU/4**
PC-1	50	**BPOL***	50	H_{12}MDI		**Biyo-PU/5**
PPG 425 PTMEG 1000	25 25	**BPOL***	50	H_{12}MDI		**Biyo-PU/6**
PPG 425	50	**BPOL***	50	IPDI		**Biyo-PU/7**
	-	**BPOL***	100	H_{12}MDI		**Biyo-PU/8**
PTMEG 1000	70	**BPOL***	30	H_{12}MDI		**Biyo-PU/9**
PTMEG 1000	50	**BPOL***	50	H_{12}MDI		**Biyo-PU-10**
PTMEG 1000	30	**BPOL***	70	H_{12}MDI		**Biyo-PU/11**
PPG 425	30	**BPOL***	70	H_{12}MDI		**Biyo-PU/12**
PPG 425	50	**BPOL***	50	H_{12}MDI		**Biyo-PU/13**
PPG 425	70	**BPOL***	30	H_{12}MDI		**Biyo-PU/14**
PC-2	30	**BPOL***	70	H_{12}MDI		**Biyo-PU/15**
PC-2	50	**BPOL***	50	H_{12}MDI		**Biyo-PU/16**
PC-2	70	**BPOL***	30	H_{12}MDI		**Biyo-PU/17**
PTMEG 1000	50	**BPOL***	50	H_{12}MDI		**Biyo-PU/18**
PTMEG 1000	30	**BPOL***	70	H_{12}MDI		**Biyo-PU/19**
PTMEG1000	70	**BPOL***	30	H_{12}MDI		**Biyo-PU/20**
PPG425 PTMEG1000	25 25	**BPOL***	50	H_{12}MDI		**Biyo-PU/21**
PPG 425 PC-2	25 25	**BPOL***	50	H_{12}MDI		**Biyo-PU/22**
PTMEG 1000 PC-2	25 25	**BPOL***	50	H_{12}MDI		**Biyo-PU/23**

BPOL-P kullanılarak yapılan sentezler Tablo 6.11'de verilmiştir. Sentezlerde izosiyanat olarak H_{12}MDI kullanılmış, NCO/OH oranının 1,5/1,0 olarak sabit tutulmuştur.

Tablo 6. 11 BPOL-P kullanılarak yapılan sentezler

Poliol Bileşimi				**İzosiyanat**	**NCO/ OH Oranı**	**PU**
Petrokimyasal Temelli Poliol		**Biyo-Poliol**				
Poliol 1	**Oranı (%)**	**Biyo-poliol**	**Oranı (%)**			
	-	**BPOL-P**	100	H_{12}MDI	1,5/1,0	**Biyo-PU/24**
PTMEG 1000	70	**BPOL-P**	30	H_{12}MDI	1,5/1,0	**Biyo-PU/25**
PTMEG 1000	50	**BPOL-P**	50	H_{12}MDI	1,5/1,0	**Biyo-PU/26**
PTMEG 1000	30	**BPOL-P**	70	H_{12}MDI	1,5/1,0	**Biyo-PU/27**

BPOL-D kullanılarak yapılan sentezler Tablo 6.12'de verilmiştir. Sentezlerde izosiyanat olarak H_{12}MDI kullanılmış, NCO/OH oranı 1,5/1,0 olarak sabit tutulmuştur. Sentezlerde petrokimyasal temelli poliol kaynağı ise PTMEG 1000 kullanılmıştır. BPOL-D oranı, 100%, 70%, 50% ve 30% olarak belirlenmiştir.

Tablo 6. 12 BPOL-P kullanılarak yapılan sentezler

Poliol Bileşimi				**İzosiyanat**	**NCO/ OH Oranı**	**PU**
Petrokimyasal Temelli Poliol		**Biyo-Poliol**				
Poliol 1	**Oranı (%)**	**Biyo-poliol**	**Oranı (%)**			
	-	**BPOL-D**	100	H_{12}MDI	1,5/1,0	**Biyo-PU/28**
PTMEG 1000	70	**BPOL-D**	30	H_{12}MDI	1,5/1,0	**Biyo-PU/29**
PTMEG 1000	50	**BPOL-D**	50	H_{12}MDI	1,5/1,0	**Biyo-PU/30**
PTMEG 1000	30	**BPOL-D**	70	H_{12}MDI	1,5/1,0	**Biyo-PU/31**

BPOL-PA kullanılarak yapılan sentezler Tablo 6.13'te verilmiştir. Sentezlerde izosiyanat olarak farklı NCO/OH oranlarında H_{12}MDI, petrokimyasal poliol kaynağı olarak ise PPG 425, PC-2 ve PTMEG 1000 kullanılmış, farklı NCO/OH oranlarında denemeler yapılarak hibrit PU sentezlenmiştir. Yapılan sentezlerde PA içeriği 30-70 % arasında değişmektedir. Biyo-PU/43 sentezinde petrokimyasal poliol olarak PC-2 ve PTMEG 1000 50/50 karışım şeklinde kullanılarak BPOL-PA ile PU sentezi gerçekleştirilmiştir. PPG-425 kullanıldığında NCO/OH oranı 1,5/1,0

oranında sabit tutulmuş, PC-2 ile yapılan sentezlerde ise 1,0/1,0, 1,1/1,0 ve 1,5/1,0 olmak üzere farklı NCO/OH oranında denemeler yapılmıştır.

Tablo 6. 13 BPOL-PA kullanılarak yapılan sentezler

Poliol Bileşimi				**İzosiyanat**	**NCO/OH Oranı**	**PU**
Petrokimyasal Temelli Poliol		**Biyo-Poliol**				
Poliol 1	**Oranı (%)**	**Biyo-poliol**	**Oranı (%)**			
PPG 425	30	**BPOL-PA**	70	H_{12}MDI	1,5/1,0	**Biyo-PU/32**
PPG 425	50	**BPOL-PA**	50	H_{12}MDI	1,5/1,0	**Biyo-PU/33**
PPG 425	70	**BPOL-PA**	30	H_{12}MDI	1,5/1,0	**Biyo-PU/34**
PC-2	50	**BPOL-PA**	50	H_{12}MDI	1,5 /1,0	**Biyo-PU/35**
PC-2	50	**BPOL-PA**	50	H_{12}MDI	1,1/1,1	**Biyo-PU/36**
PC-2	50	**BPOL-PA**	50	H_{12}MDI	1,1/1,0	**Biyo-PU/37**
PC-2	70	**BPOL-PA**	30	H_{12}MDI	1,5/1,0	**Biyo-PU/38**
PC-2	70	**BPOL-PA**	30	H_{12}MDI	1,1/1,0	**Biyo-PU/39**
PC-2	30	**BPOL-PA**	70	H_{12}MDI	1,0/1,0	**Biyo-PU/40**
PC-2	30	**BPOL-PA**	70	H_{12}MDI	1,0/1,0	**Biyo-PU/41**
PC-2	30	**BPOL-PA**	70	H_{12}MDI	1,0/1,0	**Biyo-PU/42**
PC-2 PTMEG 1000	25 25	**BPOL-PA**	50	H_{12}MDI	1,1/1,0	**Biyo-PU/43**

Son olarak sentezlediğimiz biyo-poliolleri kıyaslama adına COIM, İtalya firmasından temin edilen Larithane ECO B 101 poliolü (BPOL-T) ile PTMEG 1000 ve PPG 1000 petrokimyasal temelli poliolleri kullanılarak PU sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapılan sentezlerde izosiyanat olarak farklı NCO/OH oranlarında H_{12}MDI, farklı NCO/OH oranlarında denemeler yapılarak hibrit PU sentezlenmiştir. Elde edilen PU'ların yapısı, ESO'dan elde edilen biyo-PU'lar kıyaslanmıştır. Yapılan sentezler Tablo 6.14'te verilmiştir.

Tablo 6. 14 BPOL-T kullanılarak yapılan sentezler

Poliol Bileşimi				**İzosiyanat**	**NCO/OH Oranı (%)**	**PU**
Petrokimyasal Temelli Poliol		**Biyo-Poliol**				
Poliol 1	**Oranı (%)**	**Biyo-poliol**	**Oranı (%)**			
	-	**BPOL-T**	100	H_{12}MDI	1,5 /1,0	**Biyo-PU/44**
PTMEG 1000	50	**BPOL-T**	50		1,5 /1,0	**Biyo-PU/45**
PPG 1000	50	**BPOL-T**	50		1,5 /1,0	**Biyo-PU/46**
PTMEG 1000	75	**BPOL-T**	25		1,5 /1,0	**Biyo-PU/47**

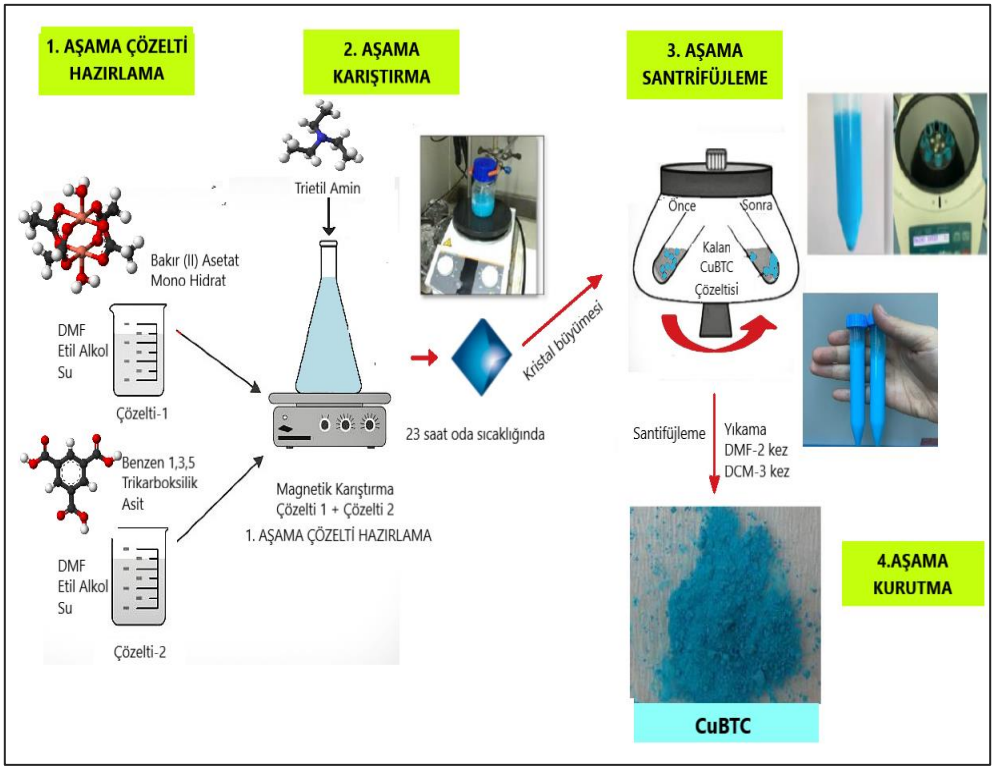
İlk sentezde BPOL-T tek başına kullanılmış, sonraki sentezlerde PTMEG 1000 ile yapılan sentezlerde 25 % ve 50 % oranlarında, PPG 1000 ile yapılan sentezde ise 50 % oranında kullanılmıştır.

6.4.3 MOF ve ZIF-8 Nanokristallerinin Sentezi

6.4.3.1 CuBTC Sentezi

CuBTC sentezinde metal kaynağı olarak bakır asetat ve organik bağlayıcı kaynağı olarak ise benzentrikarboksilik asit (BTC) kullanılmıştır. CuBTC sentezinde ilk aşamada biri metal kaynağı diğeri ise organik bağlayıcı içeren iki farklı çözelti hazırlanmıştır. İlk çözeltide BTC, içerisinde hacimce 1:1:1 oranında DMF:etanol:saf su içeren çözücü karışımında çözülmüş, ikinci çözeltide ise bakır asetat hacimce aynı şekilde hazırlanan çözelti içerisinde çözülmüştür. İkinci aşamada hazırlanan iki çözelti karıştırılmış ve karışıma katalizör olarak trietilamin (TEA) ilave edilmiştir, elde edilen çözelti 23 saat boyunca oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen reaksiyon karışımı ilk olarak DMF ve daha sonra kloroform ile 3 kez yıkanmış ve santrifüjlenerek, CuBTC elde edilmiştir. Elde edilen mavi CuBTC kristalleri kurutularak muhafaza edilmiştir.

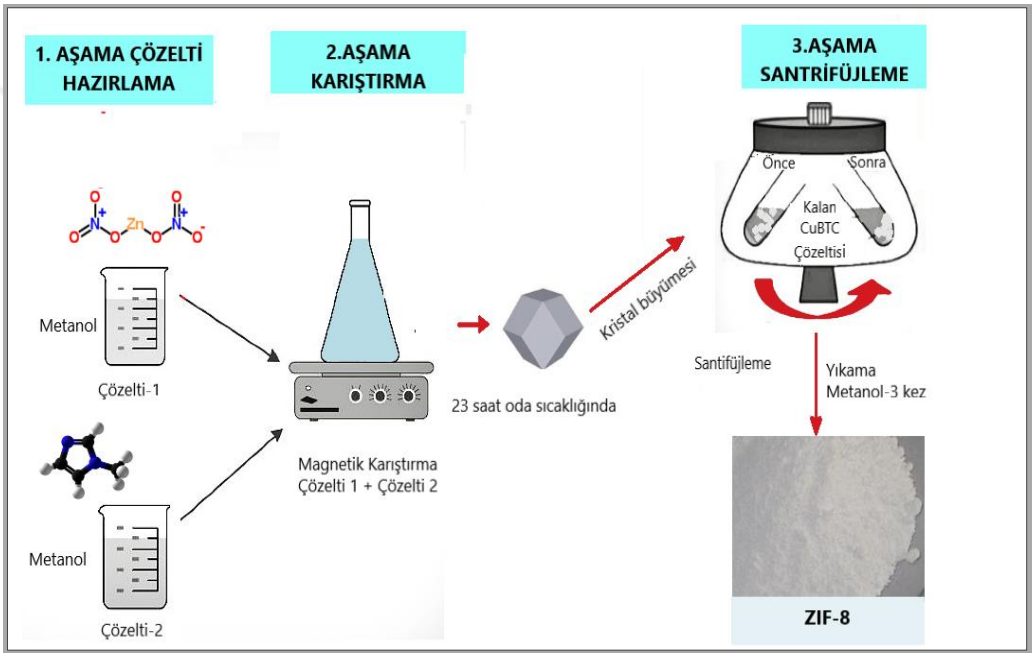
CuBTC eldesi Şekil 6.12'de verilmiştir.



Şekil 6. 12 CuBTC sentezi

6.4.3.2 ZIF-8 Sentezi

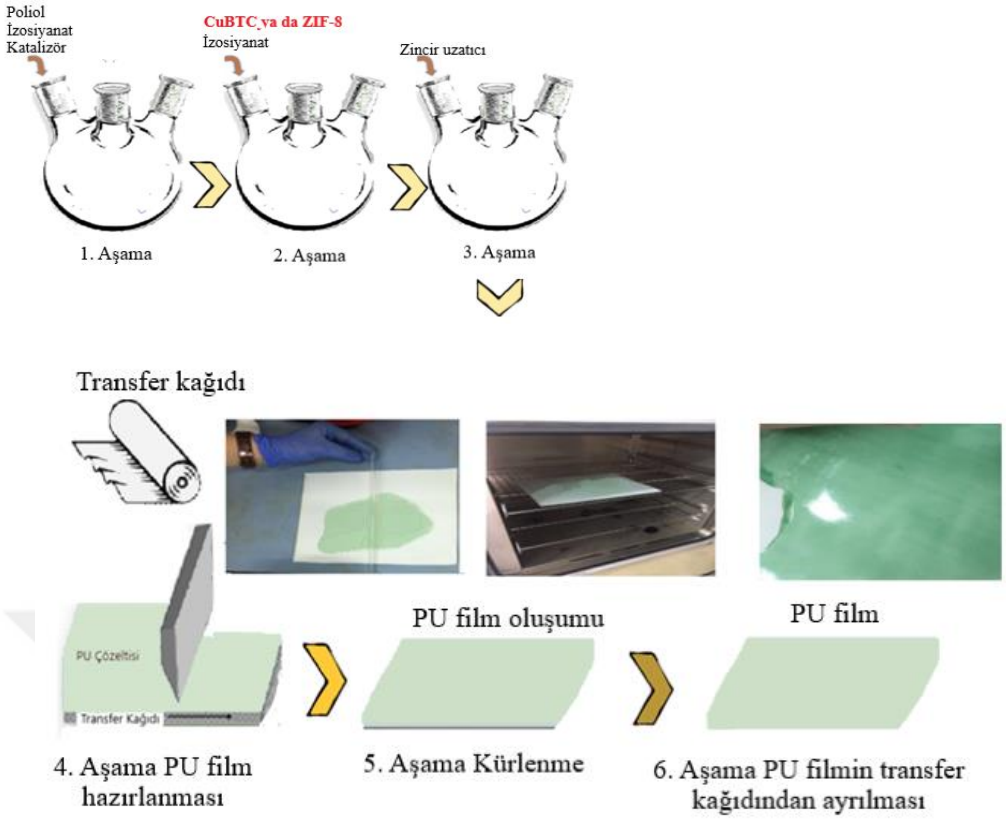
ZIF-8 sentezinde ilk aşamada CuBTC sentezinde olduğu gibi iki farklı çözelti hazırlanmıştır. İlk çözelti 1,23 mmol çinko nitrat ve 616 mmol metanol içermektedir, ikinci çözelti ise 9,88 mmol 2-metil imidazol ve 616 mmol metanol içermektedir. İkinci aşamada, hazırlanan ikinci çözelti ilk çözeltiye eklenmiştir. Elde edilen çözelti 1 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Son aşamada elde edilen reaksiyon karışımı santrifüjlenmiş, 3 kez metanol ile yıkanmış ve kullanılıncaya kadar metanol içerisinde bekletilmiştir. ZIF-8 kullanılacağı zaman etüvde kurutulmuştur. ZIF-8 eldesi Şekil 6.13'te verilmiştir.



Şekil 6. 13 ZIF-8 Sentezi

6.4.4 Biyo-PU-CuBTC Nanokompozit Filmlerin Sentezi

Bölüm 6.3.2'de anlatıldığı gibi PU ve Biyo-PU sentezi gerçekleştirilmiş, zincir uzatıcı ilave edilmeden önce CuBTC ve ZIF-8 ilave edilerek PU/CuBTC ve PU/ZIF-8 sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez sonrası elde edilen PU/CuBTC ve PU/ZIF-8 kullanılarak, PU/CuBTC ve PU/ZIF-8 filmleri sentezlenmiş, ayrıca PET kumaş kullanılarak PU-CuBTC/PET ve PU-ZIF-8/PET kaplamalı kumaşlarının üretilebilirliği incelenmiştir. Sentez rotası Şekil 6.14'te verilmiştir.



Şekil 6. 14 PU/CuBTC ve PU/ZIF-8 filmlerinin hazırlanma aşamaları

PU/CuBTC ve PU/ZIF-8 sentezi, reaksiyon koşulları ve hammadde bileşimleri Tablo 6.15'te verilmiştir. İlk sentezlerde sadece PTMEG 1000 kullanılmış, bu aşamada izosiyanat olarak Isonate OP-50 kullanılmıştır. BPOL* ile yapılan sentezlerde ise petrokimyasal poliol olarak PTMEG 1000 ve izosiyanat olarak H_{12}MDI kullanılmıştır. Yapılan tüm sentezlerde NCO/OH oranı 1,5/1,0 oranında sabit tutulmuştur.

Tablo 6. 15 Sentezlenen PU/CuBTC ve PU/ZIF-8 PU nanokompozitlerinin bileşimi

Poliol Bileşimi				İzosiyanat	**NCO/OH**	**MOF (%)**	**PU**
Petrokimya temelli poliol	**Oran (%)**	**Biyo-poliol**	**Oran (%)**				
PTMEG 1000	100	-		Isonate OP-50	1,5 / 1,0	3	**PU/CuBTC-1**
PTMEG 1000	100	-				1	**PU/CuBTC-2**
PTMEG 1000	100	-				0,5	**PU/CuBTC-3**
PTMEG 1000	70	BPOL*	30	H_{12}MDI		1	**Biyo-PU/CuBTC-1**
PTMEG 1000	50	BPOL*	50			1	**Biyo-PU/CuBTC-2**
PTMEG 1000	30	BPOL*	70			1	**Biyo-PU/CuBTC-3**
PTMEG 1000	50	BPOL*	50			1	**Biyo-PU/ZIF-8/1**
PTMEG 1000	30	BPOL*	70				**Biyo-PU/ZIF-8/2**

6.4.5 PU-CuBTC ve PU-ZIF-8 Nanokompozit Filmlerin Hazırlanması

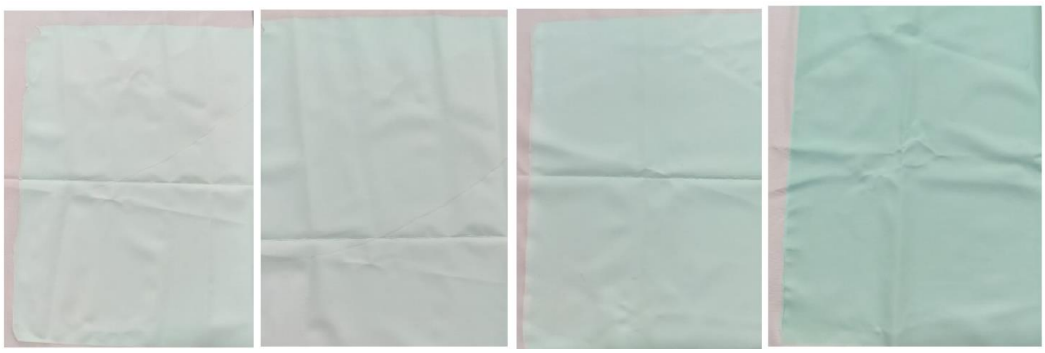
CuBTC ve ZIF-8 kullanılarak transfer kaplama metoduna göre PU-CuBTC/PET ve PU-ZIF-8/PET kumaşları hazırlanması için ilk aşamada ticari olarak temin edilen PU'lar olan Laripur 075/88 ve Larithane CS038 kullanılarak, 1, 2, 5 ve 10% MOF içeren, PU-CuBTC ve PU-ZIF-8 çözeltilerinin hazırlanmasıdır. CuBTC ve ZIF-8'in PU içerisinde karışması çok zor olduğundan ve homojen dağıtılamadığından dolayı, nihai üründe 1, 2, 5 ve 10 % MOF içeriğini elde edecek miktardaki MOF, DMF içerisinde disperse edilmiştir. Dispersiyo işlemi manyetik karıştırıcıda, 500 rpm'de 24 saat gerçekleştirilmiştir, elde edilen CuBTC/DMF ve ZIF-8/DMF çözeltileri PU içerisine karıştırılarak PU-CuBTC ve PU-ZIF-8 nanokompozitleri oluşturulmuştur. Kaplama prosesine benzemesi açısından ilk 2 katı aynı bileşimde olmak üzere, 3 kat PU kullanılarak yapılmıştır. PU film sentezinde ilk aşamada Laripur 075/88 kullanılarak hazırlanan çözelti transfer kağıdı üzerine kaplama ağırlığı 30 gr/m^2 olacak şekilde dökülmüş, etüvde 1 dakika 150 °C'de ısıl işleme tabi tatulmuş, elde edilen film üzerine tekrar aynı çözelti dökülmüş, aynı işlemler tekrarlanmıştır. Son aşamada ise Larithane CS038 kullanılarak hazırlanan çözelti, elde edilen film üzerine kaplama ağırlığı 35 g/m^2 olacak şekilde dökülmüş, etüvde 1 dakika 150 °C'de ısıl işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen PU-CuBTC ve PU-ZIF-8 filmleri transfer kağıdından ayrılarak oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır.

6.4.6 PU-CuBTC/PET ve PU-ZIF-8/PET Kaplamalı Kumaşların Hazırlanması

6.4.6.1 PU-CuBTC/PET Kumaş Hazırlanması

1, 2, 5 ve 10 % oranlarında CuBTC içeren PU-CuBTC/PET hazırlama prosesi son aşama dışında PU/CuBTC film hazırlama ile aynıdır. Son aşamada daha yapışkan özelliğe sahip bir PU kullanıldığından dolayı, bu aşamada PU transfer kağıdında bulunan PU film üzerine döküldükten sonra 105 g/m^2 ağırlığa sahip PET kumaş yapıştırılmış, 150 °C'de 1,5 dakika ısıl işleme tabi tutulmuş, oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış ve soğuduktan sonra transfer kağıdından ayrılmıştır. Elde edilen kaplamalı kumaşın ağırlığı ve gramajı ölçülmüştür, elde edilen kumaş 202 g/m^2 ağırlığında ve kalınlığı 0,385 mm'dir. PU-CuBTC ile hazırlanan kumaşların rengi, CuBTC'den dolayı rengi mavi tonlarındadır. Farklı oranlarda CuBTC içeren

kumaşların içerdikleri CuBTC %'sine göre renk değişimleri Şekil 6.15'te verilmiştir.



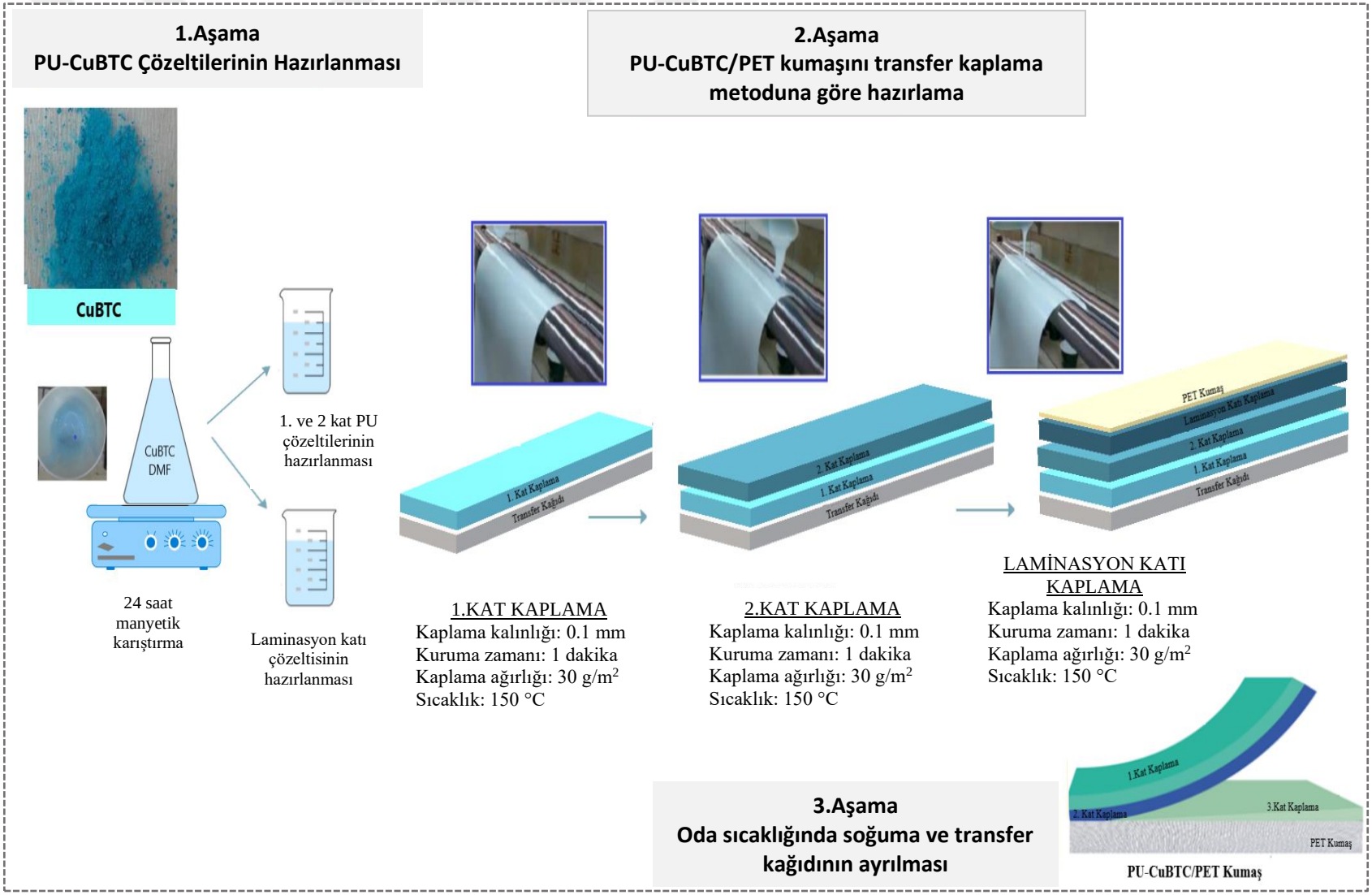
1% CuBTC 2% CuBTC 5% CuBTC 10% CuBTC

Şekil 6. 15 CuBTC % içeriğine göre elde edilen PU-CuBTC/PET kumşaların görünümü

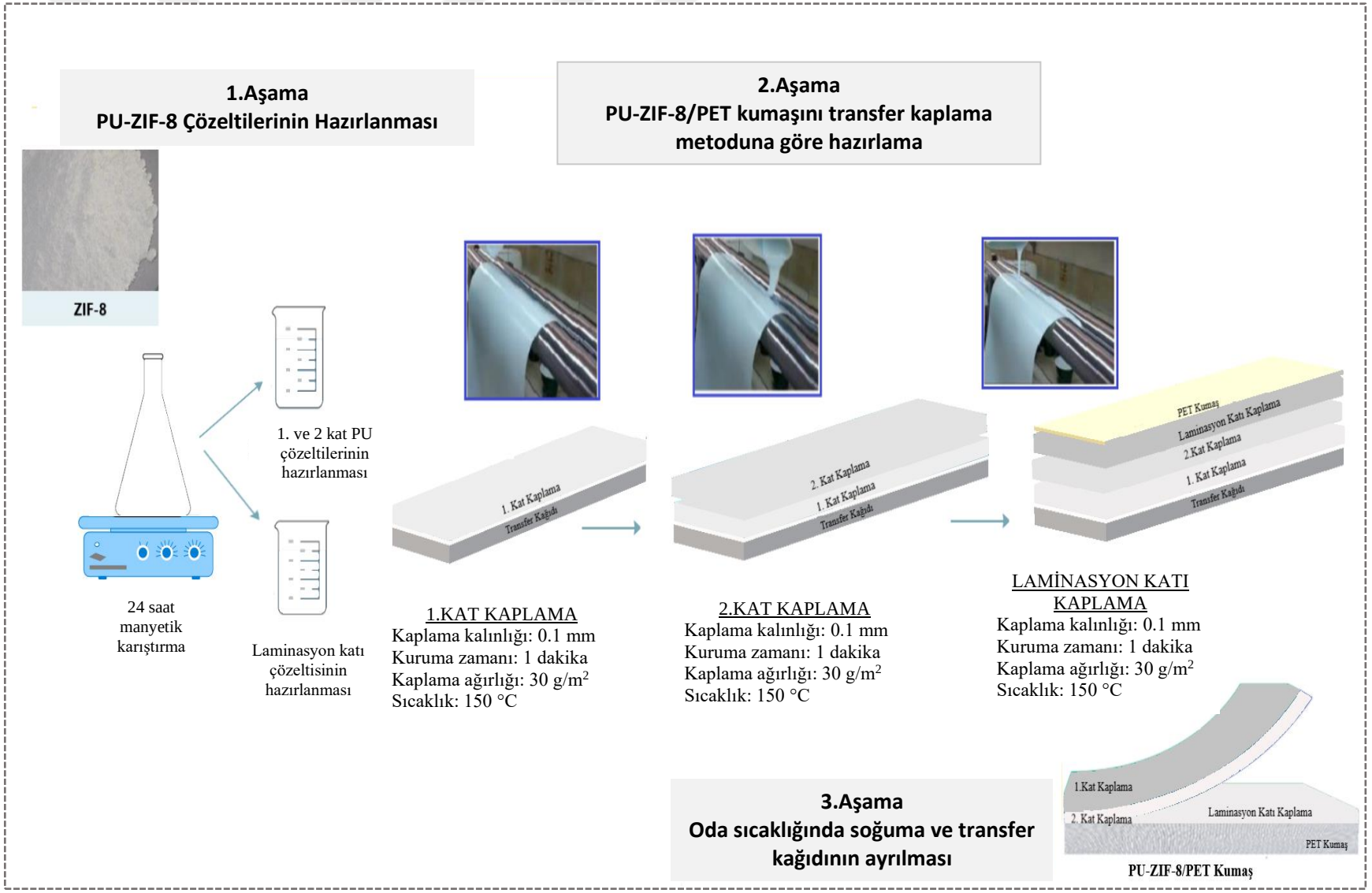
Şekil 6.15'te görüldüğü gibi CuBTC % içeriğinin artması ile birlikte kumaşın rengi maviye dönmektedir. 10% CuBTC içeren PU-CuBTC/PET kumaşının rengi diğerlerine kıyasla oldukça koyudur. Amacımız medikal sektöründe kullanıma yönelik kumaş üretimi olduğundan dolayı, PU'nun içerisine pigment katılmadan sadece CuBTC kullanımı ile mavi kumaş üretilebilir, bu durumda pigment için ekstra maliyet gerekliliği ortadan kalkmış olur.

6.4.6.2. PU-ZIF-8/PET Kumaş Hazırlanması

1 % oranlarında ZIF-8 içeren PU-ZIF-8/PET hazırlama prosesi son aşama dışında PU/ZIF-8 film hazırlama ile aynıdır. Son aşamada daha yapışkan özelliğe sahip bir PU kullanıldığından dolayı, bu aşamada PU transfer kağıdında bulunan PU film üzerine döküldükten sonra 105 g/m^2 ağırlığa sahip PET kumaş yapıştırılmış, 150 °C'de 1,5 dakika ısıl işleme tabi tutulmuş, oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış ve soğuduktan sonra transfer kağıdından ayrılmıştır. Elde edilen kaplamalı kumaşın ağırlığı ve gramajı ölçülmüştür, elde edilen kumaş 203 g/m^2 ağırlığında ve kalınlığı 0,389 mm'dir. ZIF-8 beyaz renkli olduğundan dolayı elde edilen PU-CIF-8/PET kumaşının rengi beyazdır. PU-CuBTC/PET kumaşlarının transfer kaplama metoduna göre hazırlanışı Şekil 6.16'da, PU-ZIF-8/PET kumaşlarının transfer kaplama metoduna göre hazırlanışı ise Şekil 6.17'de verilmiştir. Sentezlerde CuBTC ve ZIF-8'in homojen dağılmasını sağlamak nihai üründe istenmeyen MOF birikmesini engeller. Ayrıca PU içerisinde MOF'un homojen dağılımı, antibakteriyel özelliğin her yerde eşit olmasını sağlar.



Şekil 6. 16 Transfer kaplama metodu ile PU-CuBTC/PET kumaş hazırlanması

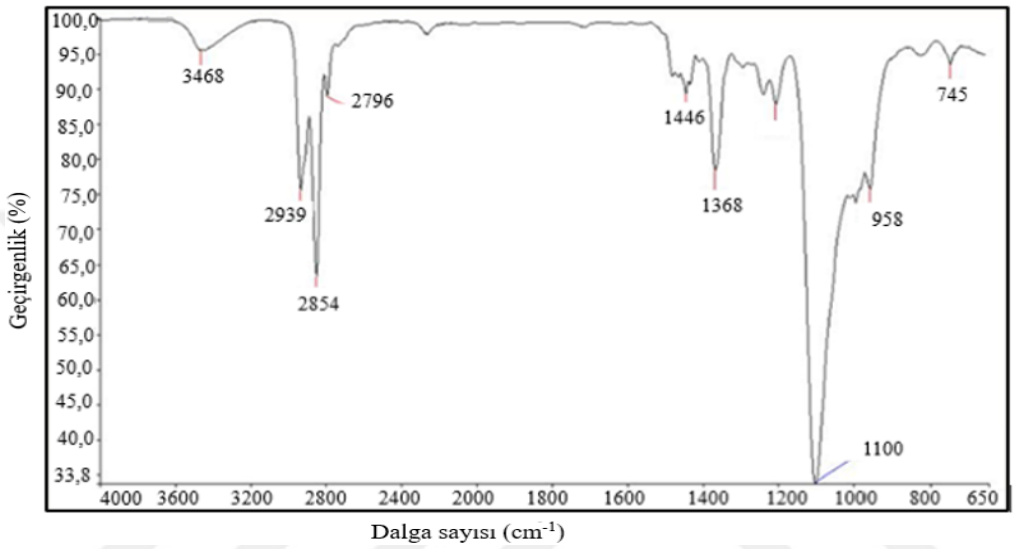


Şekil 6. 17 Transfer kaplama metodu ile PU-ZIF-8/PET kumaş hazırlanması

7
BULGULAR VE TARTIŞMA

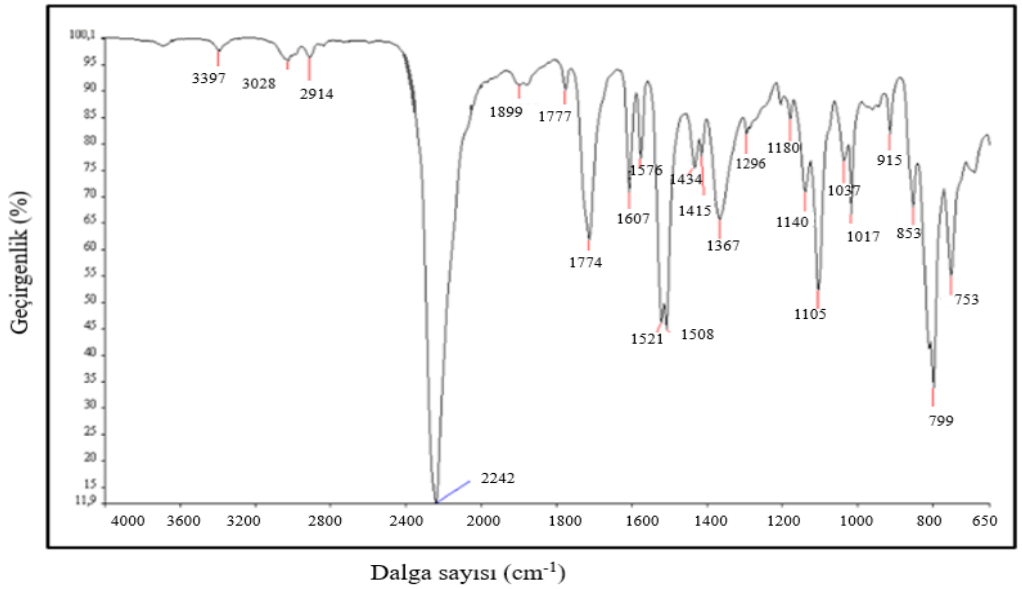
7.1 Kullanılan Hammaddelerin FTIR Analizleri

Bu bölümde sentezlerde kullanılan hammaddelerin FTIR analizleri verilmiştir. PTMG 1000'nin FTIR analizi Şekil 7.1'de verilmiştir.



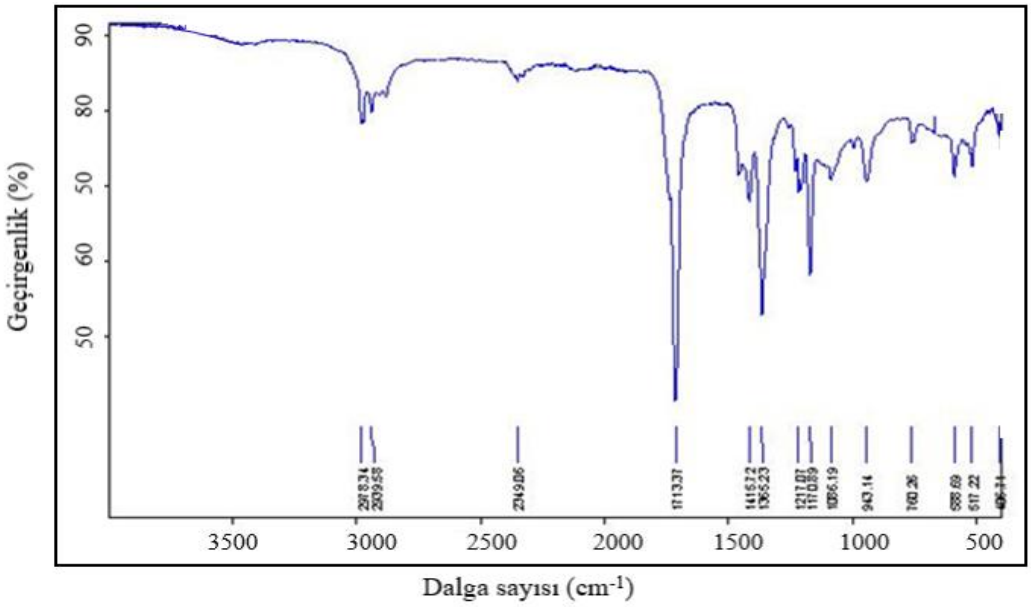
Şekil 7. 1 PTMG 1000'in FTIR spektrumu

H_{12}MDI'nin FTIR analizi Şekil 7.2'de verilmiştir.



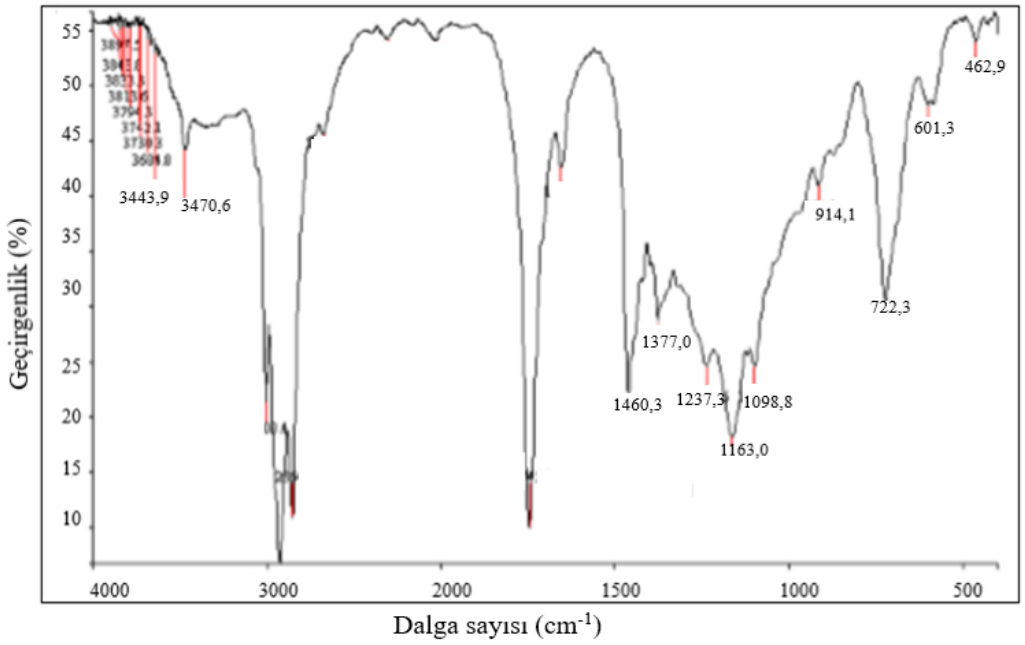
Şekil 7. 2 H_{12}MDI'ın FTIR spektrumu

MEK'in FTIR analizi FTIR analizi Şekil 7.3'te verilmiştir.



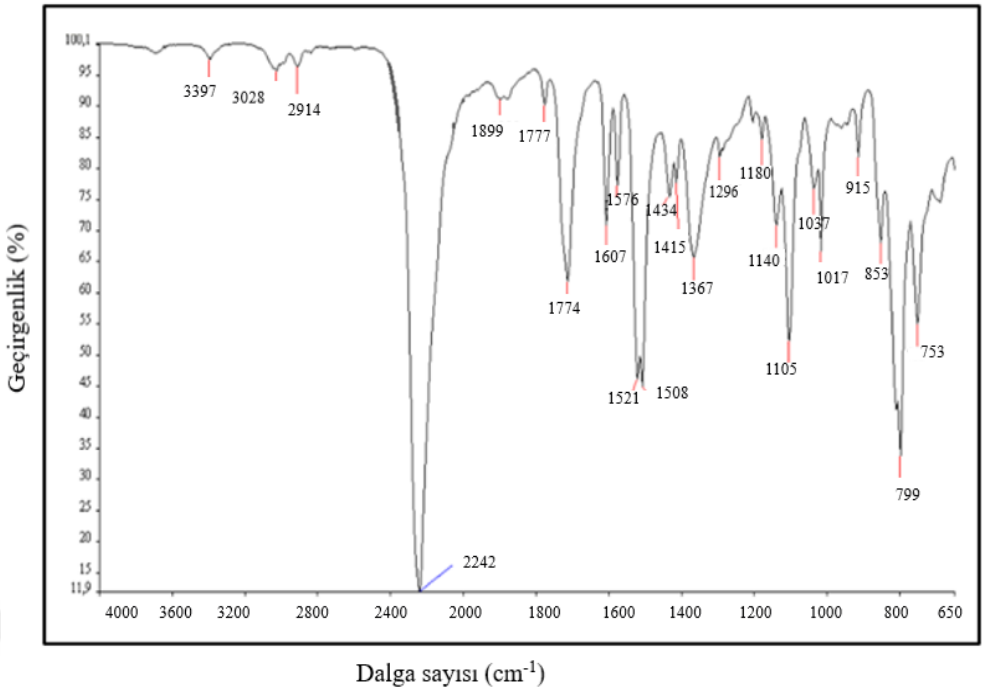
Şekil 7. 3 MEK'in FTIR spektrumu

ESO'nun FTIR analizi FTIR analizi Şekil 7.4'te verilmiştir. ESO'nun FTIR spektrumu incelendiğinde epoksi piklerinin varlığı görülmektedir, bu kullanılan ESO'nun poliol sentezine uygun olduğunu göstermektedir.



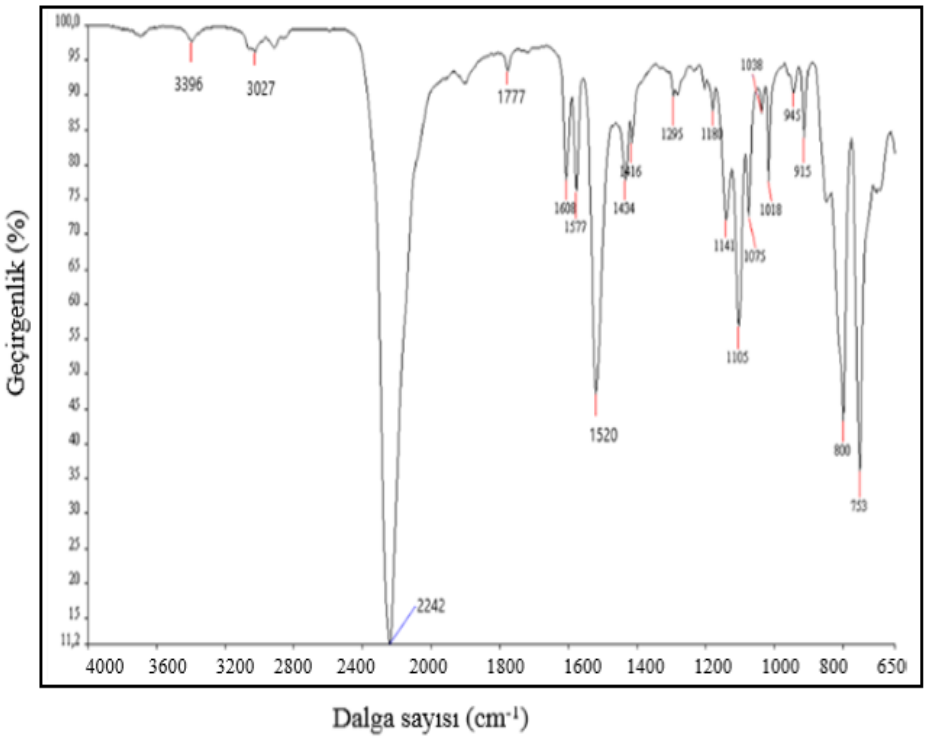
Şekil 7. 4 ESO'nun FTIR spektrumu

Modifiye MDI'ın FTIR spektrumu Şekil 7.5'te verilmiştir.



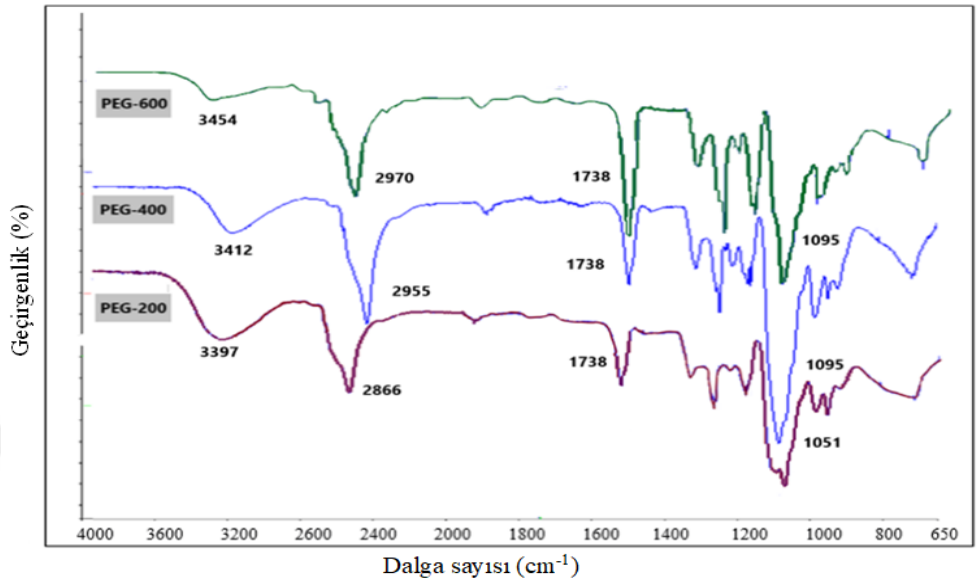
Şekil 7. 5 Modifiye MDI'ın FTIR spektrumu

MDI'ın (Isonate OP-50) FTIR spektrumu Şekil 7.6'da verilmiştir.



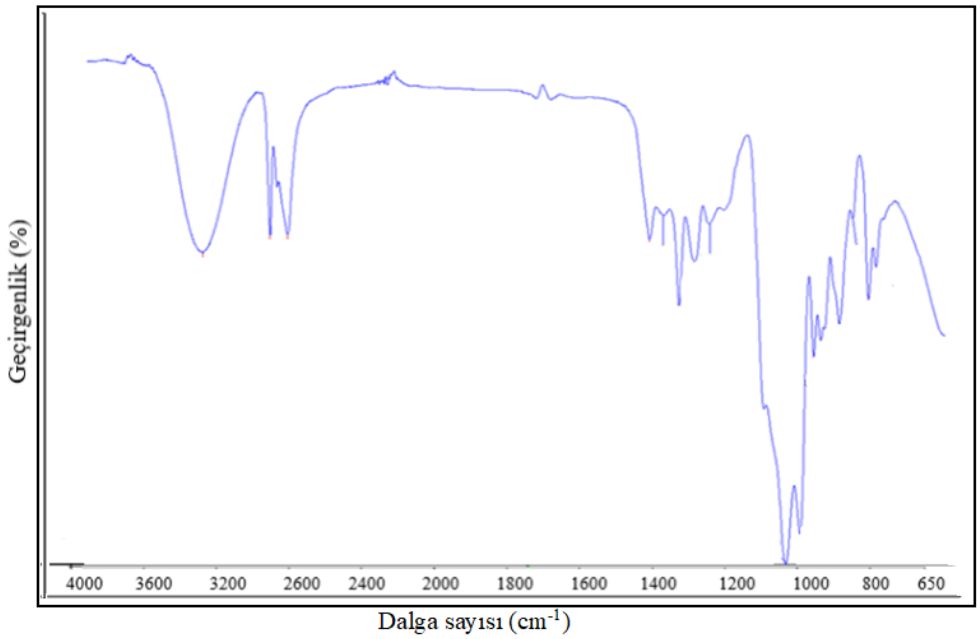
Şekil 7. 6 MDI'ın (Isonate OP-50) FTIR spektrumu

PEG200, PEG400 ve PEG600'ün FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 7.7'de verilmiştir. Şekilde verilen FTIR analizleri incelendiğinde, PEG-200, PEG-400 ve PEG-600 poliollerinin birbirlerine çok benzediği görülmüştür.



Şekil 7. 7 PEG200, PEG400 ve PEG600'ün FTIR spektrumları

DPG'nin FTIR spektrumu Şekil 7.8'de verilmiştir.

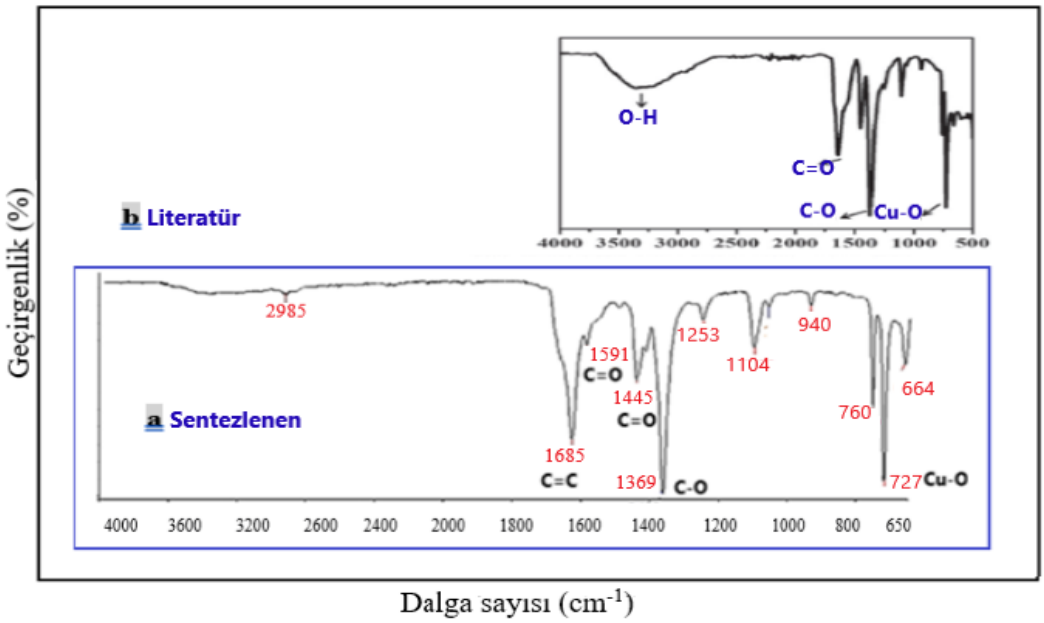


Şekil 7. 8 DPG'nin FTIR spektrumu

7.2 CuBTC'nin Karakterizasyonu

7.2.1 CuBTC'nin FTIR Analizi

Sentezlenen CuBTC'nin FTIR spektrumu Şekil 7.9'da verilmiştir. Şekil 7.9'da görüldüğü üzere CuBTC'nin FTIR analizi literatürde verilen CuBTC FTIR analizleri ile benzerlik göstermektedir. FTIR analizi incelendiğinde, 1369 cm^{-1}'in altında kalan alan piklerin sentezde bağlayıcı olarak görev yapan BTC'nin titreşimlerine atanabilecek çeşitli bant aralıklarından oluştuğudur. Şekil 7.9'da görüldüğü üzere, 1658 cm-1 ve 1591 cm-1'de görülen pikler BTC'nin karboksilat ligantlarından kaynaklanan asimetrik gerilim titreşimlerini göstermektedir. 1145 cm^{-1} ve 1369 cm^{-1}'de görülen pikler karboksilat ligantlarındaki simetrik gerilimlerini göstermektedir [207]. 664 cm^{-1} ve 940 cm^{-1} aralığında C-H titreşimlerini gösteren pikler mevcuttur. Bunlara ilave olarak 940 cm^{-1} 'teki küçük pik fonksiyonel grup dışındaki O-H gerilimine işaret eder [208, 209, 210]. 727 cm^{-1} civarında görülen keskin piklerin Cu grubundan ileri geldiği gözlemlenirken, 1104 cm^{-1}'de görülen pikin C-O-Cu geriliminden kaynaklandığı ön görülmektedir.

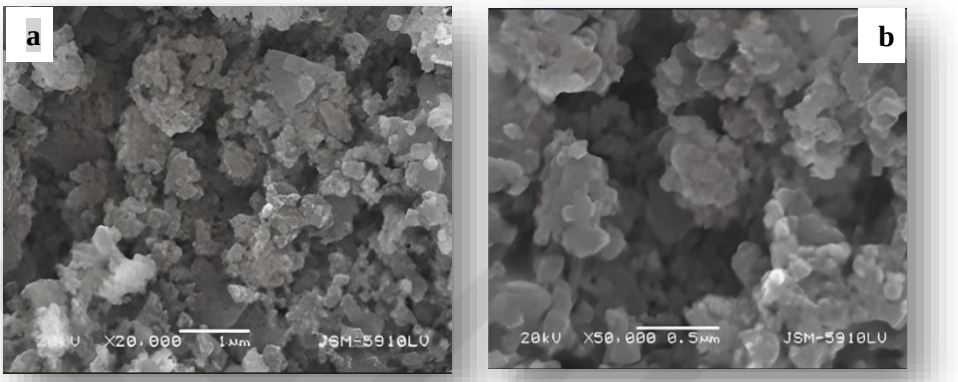


Şekil 7. 9 CuBTC'nin FTIR spektrumu: a-Sentezlenen b-Literatür [207]

7.2.2 CuBTC'nin SEM Analizi

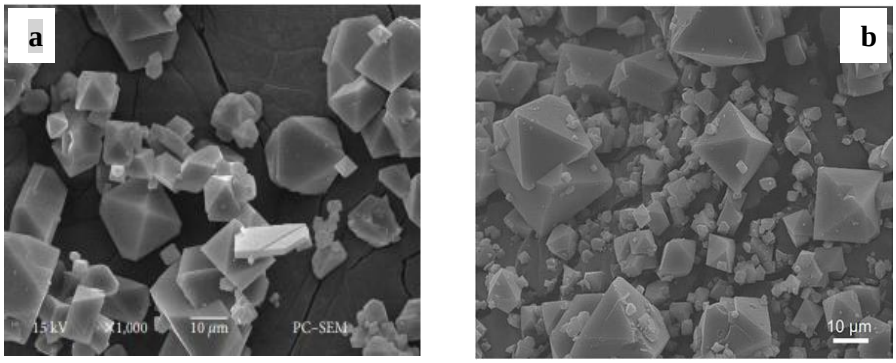
Sentezlenen CuBTC'nin SEM analizi Şekil 7.10'da verilmiştir. SEM analizinde sırasıyla 20.000 ve 50.000 büyütmeler kullanılmıştır. SEM analizi incelendiğinde

CuBTC'nin sentez sırasında meydana gelmiş olabilecek aglomerasyonlardan kaynaklanan farklı morfolojide olduğu görülmektedir, CuBTC'nin bir kısmı daha kübik yapıda olmasına rağmen bir kısmı ise daha küresel olarak görülmektedir. Literatürde genel olarak CuBTC'nin oktahedral yapıya [207,208] sahip olduğu görülmesine rağmen bazı çalışmalarda sentezlenen düzgün yüzeyli CuBTC'nin kare düzlemsel üçgen bipiramidal yapıda olduğu bulunmuştur [209].



Şekil 7. 10 Sentezlenen CuBTC'nin SEM görüntüsü a-20.000 büyütme b-50.000 büyütme

Şekil 7.11'de literatürde yer alan CuBTC SEM görüntüleri verilmiştir.

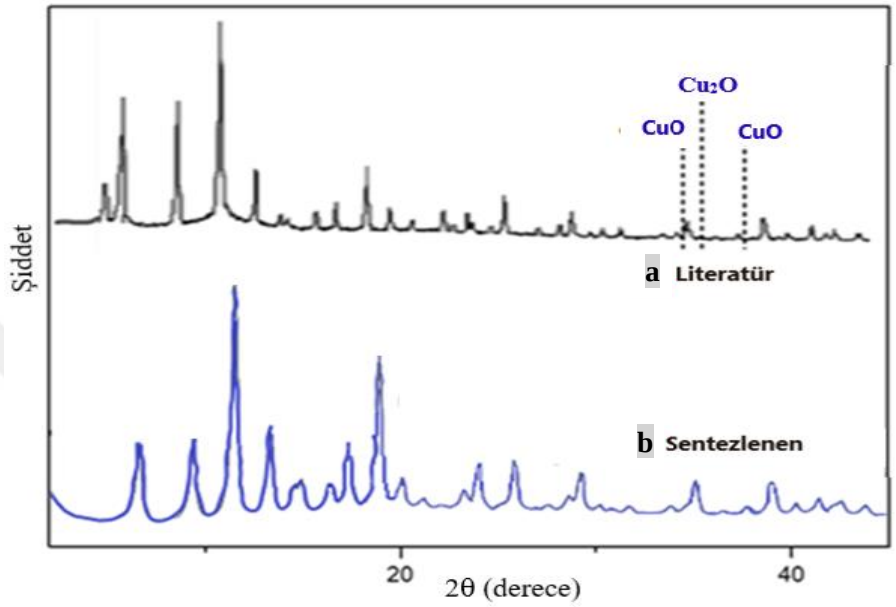


Şekil 7. 11 CuBTC'nin SEM analizi literatür sonuçları a- [210] b- [211]

7.2.3 CuBTC'nin XRD Analizi

Sentezlenen CuBTC'nin XRD analizi Şekil 7.12'de literatürle karşılaştırılmalı olarak verilmiştir [212]. Sentezlenen CuBTC'nin Nabor ve ark. tarafından yapılan çalışmada elde edilen XRD analizi ile hemen hemen aynı olduğu görülmüştür [212]. Sentezlenen CuBTC çok küçük miktarda CuO ve Cu_2O safsızlıkları içermektedir. Cu ve Cu_2O ile CuO içeren bileşikler potansiyel antimikrobiyal

ajanlardır. Hans ve ark. CuO ve Cu_2O'nun güçlü antibakteriyel etkiye sahip olduğu raporlanmıştır [213]. Literatürde yapılan araştırmalara göre CuBTC 2θ=6,7°, 9,5°, 11,5°, 13,5°, 19,3° ve 26°'de keskin pikler göstermektedir. Ayrıca düşük miktarda bulunan CuO 2θ=35,5, 38,7'da ve Cu_2O 2θ=36,43°'de pik olarak görülmektedir, bu pikler sentezlenen CuBTC ile benzerdir [214].



Şekil 7. 12 CuBTC'nin XRD analizi: a) Sentezlenen CuBTC, b) Literatür [212]

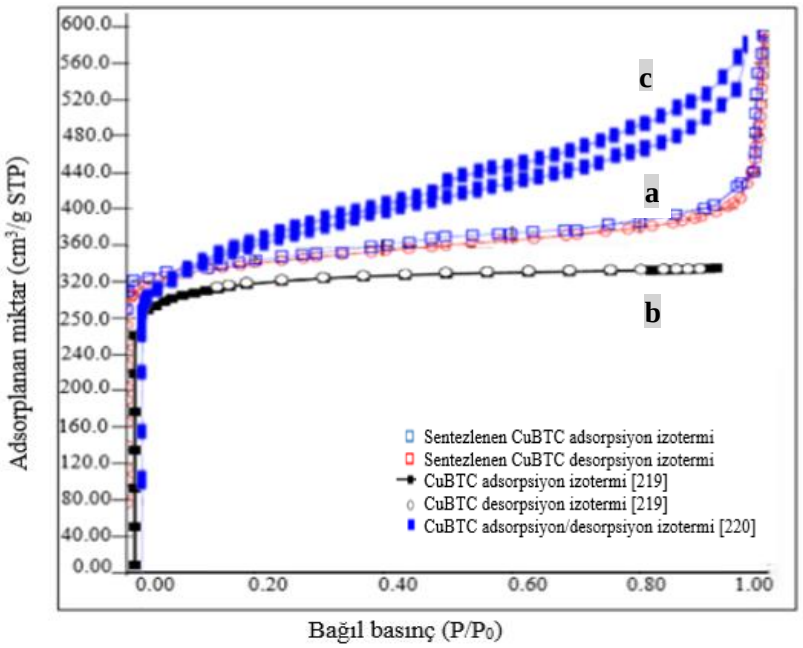
7.2.4 CuBTC'nin BET Analizi

Sentezlenen CuBTC'nin Brunauer, Emmett ve Teller (BET) yüzey alanı, 77 K sıcaklıkta inert N_2 atmosferinde incelenmiş ve ısı uygulanarak N_2 adsorpsiyon izotermi oluşturulmuştur. Sentezlenen CuBTC'nin BET yüzey alanı ve literatür ile karşılaştırılmaları Tablo 7.1'de verilmiştir. Sentez sonucu elde edilen CuBTC'nin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi literatürden elde edilen sonuçlara yakındır, özellikle Brinda ve ark. tarafından yapılan sentez sonucu elde edilen sonuçlarla hemen hemen aynıdır [215]. Literatürden elde edilen sonuçlar BET yüzey alanı için 945-1.324 m^2g^{-1} aralığında değişmektedir. Gözenek hacmi ise 0,4040-0,9543 cm^3g^{-1} aralığında değişlik göstermektedir. Sentezlediğim CuBTC'de ise BET yüzey alanı 1.031,11 m^2g^{-1} ve gözenek hacmi 0,9180 cm^3g^{-1}'dir.

Tablo 7. 1 Sentezlenen ve literatürden elde edilen CuBTC'nin BET yüzey alanının karşılaştırılması.

BET yüzey alanı (m^2g^{-1})	Gözenek hacmi (cm^3g^{-1})	Referans
1031,11	0,9180	Sentezlenen
950.13	0,9543	[215]
1.323,00	0,4900	[216]
945,00	0,4040	[217]
1.482,00	0,8280	[218]

Sentezlenen CuBTC'nin adsorpsiyon izotermi Şekil 7.13'te verilmiştir. İçerisinde çok miktarda mikro gözenek bulunması nedeni ile CuBTC'nin N_2 adsorpsiyon hacmi, düşük bağıl basınçta önemli ölçüde artmaktadır, bu durumla literatürde yapılan çalışmalar ile uyum göstermektedir. Elde edilen N_2 izotermi incelendiğinde tip I'e daha çok benzediği görülmektedir [219].



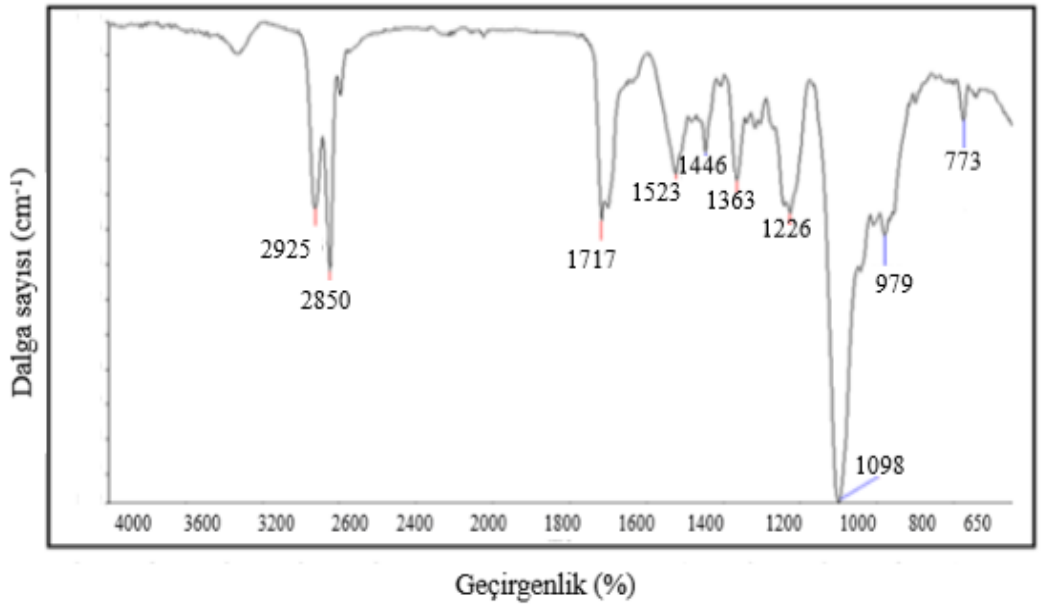
Şekil 7. 13 CuBTC'nin adsorpsiyon izotermi: a- Sentezlenen b- [219] c- [220]

7.3 PU-CuBTC Nanokompozit Filmlerin Karakterizasyonu

Ticari PU'lar kullanılarak % CuBTC içeriklerine göre PU-CuBTC/1, PU-CuBTC/2, PU-CuBTC-5 ve PU-CuBTC/10 filmleri hazırlanarak bu filmlerin karakterizasyonları incelenmiştir. Adlandırma PU-CuBTC/1, PU-CuBTC/2, PU-CuBTC-5 ve PU-CuBTC/10 sırası ile 1%, 2%, 5% ve 10% CuBTC içermektedir.

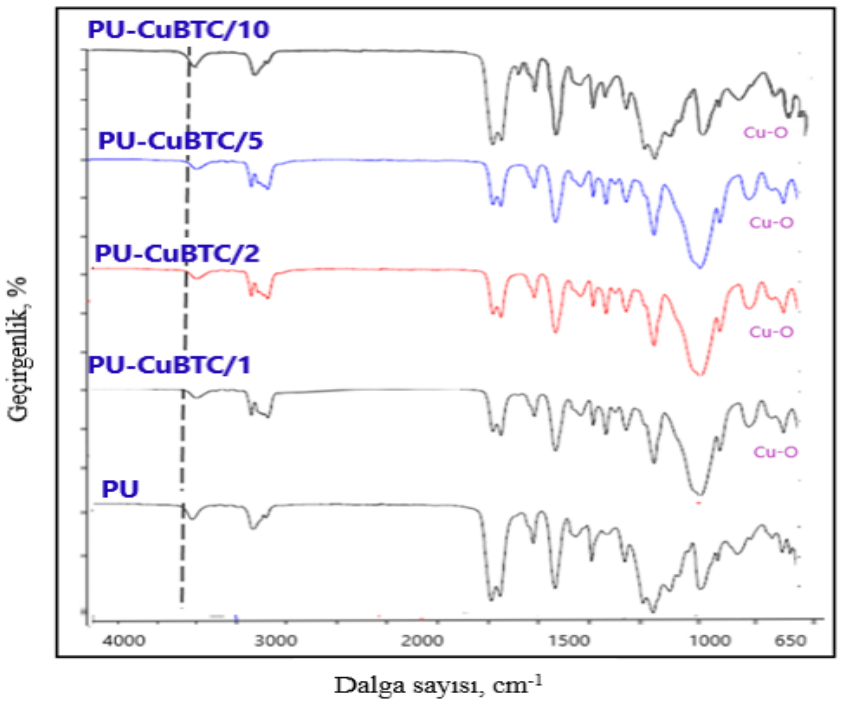
7.3.1 PU-CuBTC Filmlerinin FTIR Analizi

PU-CuBTC/1 filminin FTIR analizi Şekil 7.14'te verilmiştir. Elde edilen grafiğe göre 2925 cm^{-1}, 2850 cm^{-1}, 1446 cm^{-1} ve 1098 cm^{-1}'de yer alan pikler H-C-H ve C-O-C gerilimlerini göstermektedir. 1717 cm^{-1}, 1365 cm^{-1} ve 773 cm^{-1}'de yer alan pikler ise CuBTC partiküllerinin PU ile etkileşime geçtiğini ve dolayısı ile karakteristik piklerinin görüldüğünü göstermektedir. 3300 cm^{-1} 'de görülen pik N-H grubunun olduğunu, üretanın varlığını göstermektedir,



Şekil 7. 14 PU/CuBTC-1 'in FTIR analizi

Şekil 7.15'te ise PU, PU-CuBTC/1, PU-CuBTC/2, PU-CuBTC-5 ve PU-CuBTC/10 filmlerinin FTIR analizleri görülmektedir. CuBTC kullanılmadan hazırlanan filmde CuBTC'den kaynaklanan karakteristik pikler mevcut değildir, bu durum CuBTC'nin PU içerisine düzgün bir şekilde entegre edildiğini göstermektedir. PU, PU/CuBTC/1, PU-CuBTC/2, PU-CuBTC-5 ve PU-CuBTC/10 filmlerinin FTIR analizleri incelendiğinde, pik dağılımlarının birbirine çok yakın olduğu, CuBTC'den kaynaklanan karakteristik CuO pikinin 725-727 cm^{-1} aralığında tüm PU/CuBTC sentezlerinde var olduğu görülmektedir [208, 209, 210]. Elde edilen tüm numunelerin FTIR analizleri karşılaştırıldığında, CuBTC'nin karakteristik piklerinde herhangi bir kayma meydana gelmemiştir, bu durum CuBTC'nin PU'nun kimyasal yapısında herhangi bir değişiklik meydana getirmediği gözlenmiştir. Ayrıca tüm numunelerde 3300 cm^{-1}'de görülen pik N-H grubunun olduğunu, üretanın varlığını göstermektedir,

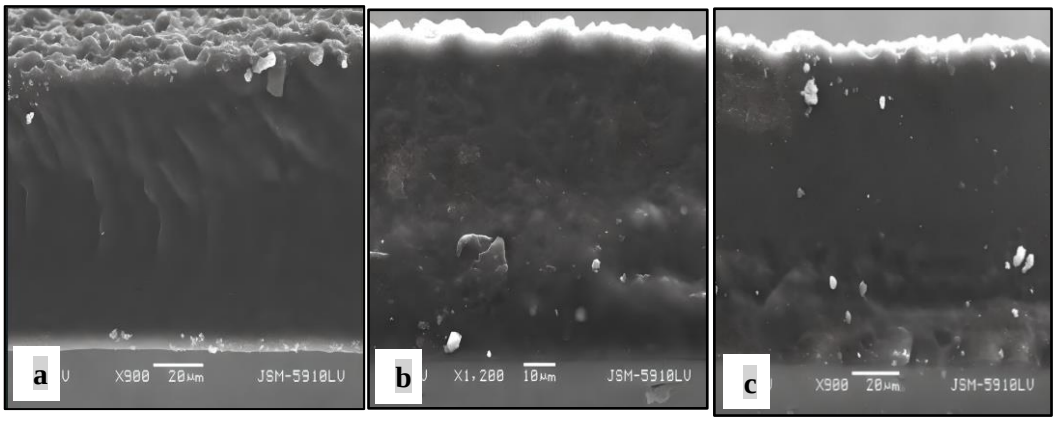


Şekil 7. 15 PU-CuBTC filmlerin FTIR analizleri

7.3.2 PU-CuBTC Filmlerinin SEM Analizi

Şekil 7.16'da PUCuBTC-1, PU-CuBTC/1, PU-CuBTC/2, PU-CuBTC-5 ve PU-CuBTC/10 filmlerinin SEM analizleri verilmiştir. CuBTC'nin PU içerisinde dağıldığı görülmektedir. PU/CuBTC filmlerinin SEM analizleri incelendiğinde düzensiz dağılmış CuBTC kristalleri görülmektedir. CuBTC'nin bazı yerlerde homojen dağılım göstermediği, kısmen aglomere olduğu göze çarpmaktadır. Aglomerasyonu engellemek için, CuBTC'nin DMF içerisindeki dağılımının daha iyi olmasını sağlamak gerekmektedir, bunun için karıştırma süresi ya da karıştırma hızı artırılabilir. CuBTC'nin DMF içerindeki dispersiyonu homojen hale getirilerek, homojen dağılımlı film edilmesi antibakteriyel aktivitenin de sentezlenen film ya da kumaşın her yerinde aynı olmasını sağlayacaktır.

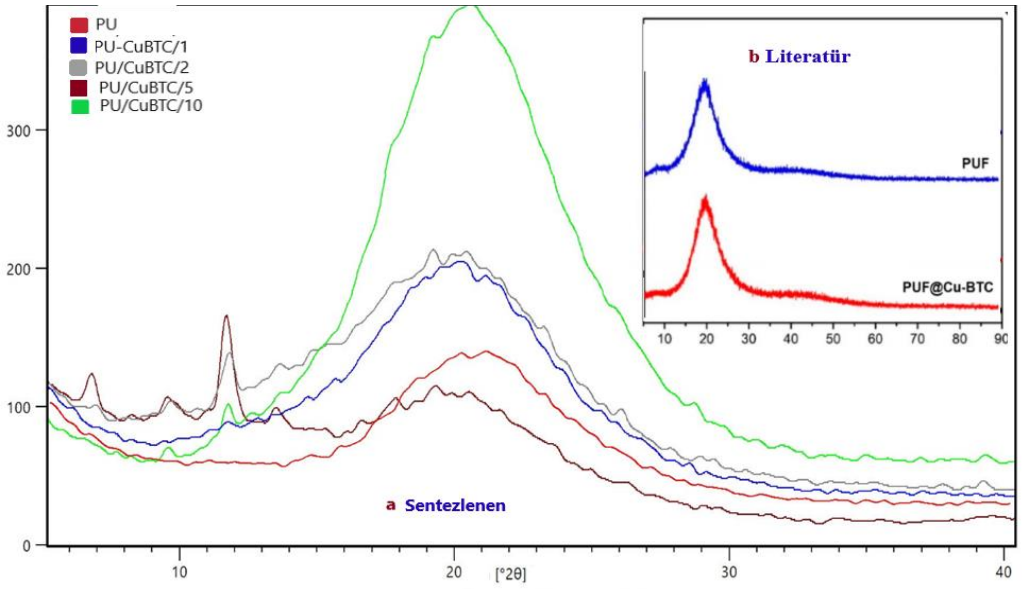
CuBTC'nin daha iyi karışmasını sağlamak adına diğer bir yolda granül formda PU kullanarak, PU'nun DMF ile çözünmesi esnasında CuBTC'yi karışıma ekleyerek PU içerisine entegre olmasını sağlayabilmektir. Bu durumda CuBTC granül PU'nun çözülmesi sırasında ekleneceğinden dolayı ilave bir karıştırma işlemine gerek duyulmayacaktır.



Şekil 7. 16 a- PU-CuBTC/1 b-PU-CuBTC/5 c-PU-CuBTC/10 filmlerinin SEM görüntüleri

7.3.3 PU-CuBTC Filmlerin XRD Analizi

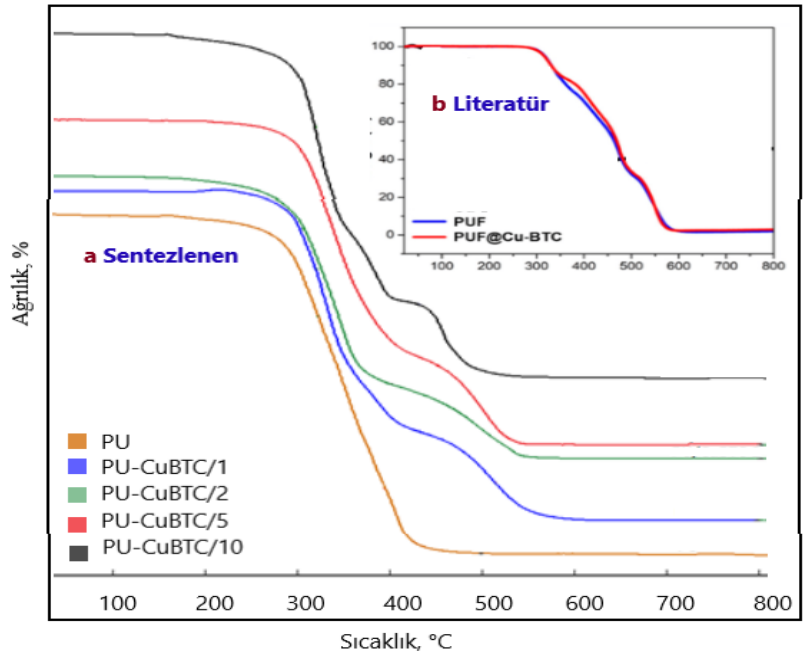
Şekil 7.17'de PU, PU-CuBTC/1, PU-CuBTC/2, PU-CuBTC/5 ve PU-CuBTC/10 filmlerinin karakteristik pikleri görülmektedir. PU-CuBTC filmlerinin XRD diyagramları incelendiğinde CuBTC'den kaynaklanan 2θ=6,7°, 9,5°, 11,5°, 13,5°, 19,3°'de pikler bazıları daha az bazıları daha şiddetli olmakla birlikte görülmektedir [100]. PU-CuBTC/1 filminde CuBTC'nin kırınım zirvesi diğer CuBTC oranlarına göre daha düşük seviyede görülmekte ve kırınım zirvesinin yoğunluğu CuBTC içeriği arttıkça güçlenmektedir. Ayrıca PU'dan kaynaklanan 2θ=19,5° piki hazırlanan bütün filmlerde görünmektedir ve literatür ile uyumludur, Lee ve ark. tarafından yapılan çalışmaya göre CuBTC ilavesi ile PU'dan kaynaklanan 2θ'nın yeri değişmemekte, 20'de pik vermektedir [17].



Şekil 7. 17 PU-CuBTC filmlerin XRD analizleri a-Sentezlenen b-Literatür [111]

7.3.4 PU-CuBTC Filmlerin TGA Analizi

Şekil 7.18'de PU-CuBTC filmlerin TGA analizleri verilmiştir. PU, PU-CuBTC/1, PU-CuBTC/2, PU-CuBTC/5 ve PU-CuBTC/10 filmlerinin TGA analizleri incelendiğinde, ağırlık kayıplarının birbirlerine yakın sıcaklıklarda meydana geldiği görülmektedir. TGA diyagramından elde edilen sonuçlara göre sentezlenen bütün filmler 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ağırlık kaybetmeye başlamaktadır. 300-400 °C arasında çok fazla ağırlık kaybı meydana gelmektedir. CuBTC ilave termal bozunmayı yavaşlatma eğilimindedir. % CuBTC oranı yükseldikçe ağırlık kaybında dalgalanmalar meydana gelmektedir. 500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ağırlık kaybı oldukça azalmıştır. Lee ve ark. tarafından yapılan çalışmasın TGA analizi de Şekil 7.18'de verilmiştir, elde edilen TGA analizleri literatür ile uyumludur.



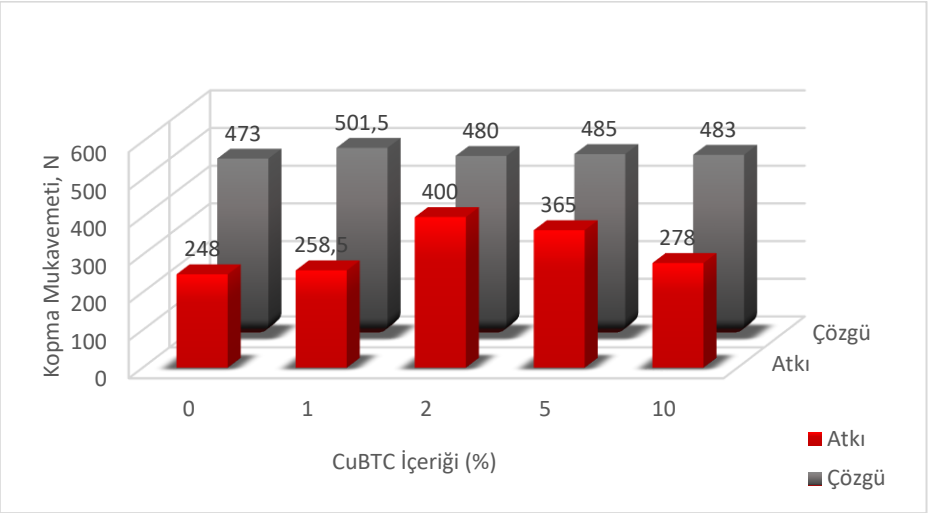
Şekil 7. 18 PU-CuBTC filmlerin TGA analizleri a-Sentezlenen b-Literatür [17]

7.4 PU-CuBTC/PET Kumaşlarının Mekanik Özellikleri

7.4.1 PU-CuBTC/PET'in Kopma Mukavemeti ve Uzama (%) Testi

PU-CuBTC/PET'in kopma mukavemeti test sonuçları Şekil 7.19'da verilmiştir. CuBTC eklenmesinin kaplamalı kumaşın kopma mukavemetini çok fazla

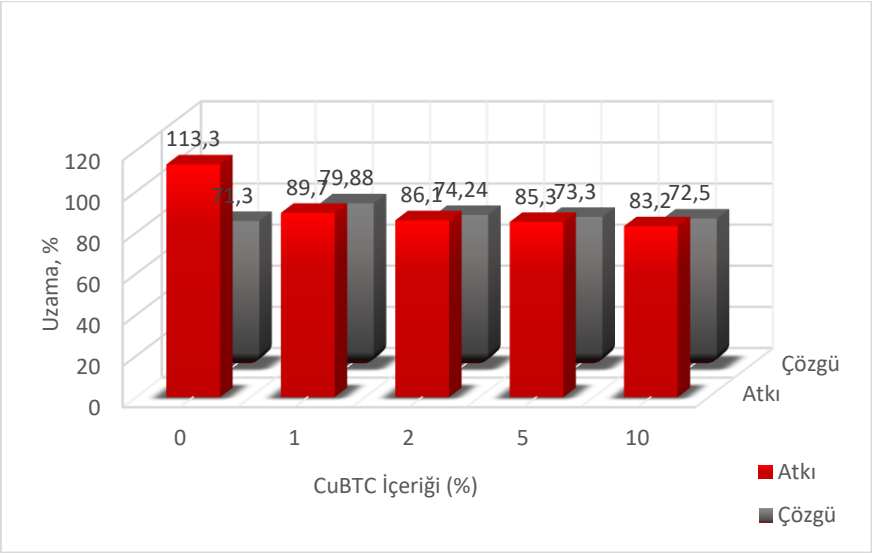
etkilemediği, kopma mukavemetinin ve uzama (%) değerinin destek materyali olarak kullanılan PET kumaşın özelliklerine benzerlik gösterdiği görülmüştür.



Şekil 7. 19 PU-CuBTC/PET'in kopma mukavemeti test sonuçları

Şekil 7.19 incelendiğinde, 1% CuBTC eklenmesi ile kopma mukavemeti atkı yönünde 5,68 %, çözgü yönünde ise 4,24% oranında artış göstermiştir. 10% CuBTC eklenmesi ile atkı yönünde 2,11%, çözgü yönünde ise 7,01% oranında artış göstermiştir.

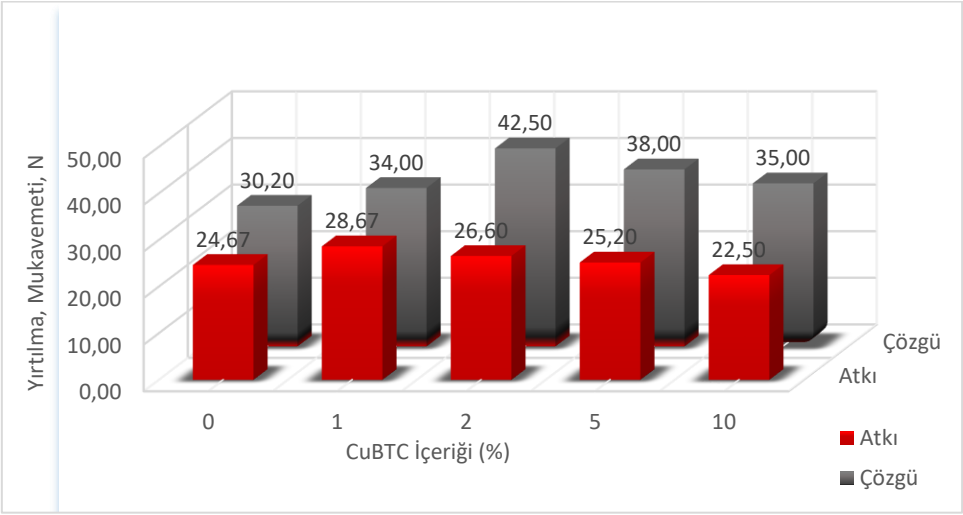
PU-CuBTC/PET'in uzama (%) test sonuçları Şekil 7.20'de verilmiştir. CuBTC eklenmesinin kaplamalı kumaşın kopma mukavemetini çok fazla etkilemediği, kopma mukavemetinin ve uzama (%) değerinin destek materyali olarak kullanılan PET kumaşın özelliklerine benzerlik gösterdiği görülmüştür. 1% CuBTC eklenmesi ile kopma mukavemeti atkı yönünde 26,61 %, çözgü yönünde ise 12,04% oranında artış göstermiştir. 10% CuBTC eklenmesi ile atkı yönünde 26,37% bir azalış meydana gelirken, çözgü yönünde ise 1,65% oranında bir artış göstermiştir. CuBTC ilavesinin kaplamalı kumaşın uzama (%) değeri üzerinde olumsuz bir etkisi görülmemiştir, meydana gelen varyasyonların kumaş içerisindeki gramaj dağılımın düzgün olmamasından da kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bazı durumlarda uygun fikse yapılmaması ya da örme konstrüksiyonundaki uygun olmayan dağılımlar nedeni ile uzama (%) değerleri kumaş içerisinde farklılıklar gösterebilmektedir. Daha yüksek mukavemetli kumaş elde etmek ya da esnekliği daha yüksek kumaş hazırlamak için kumaşın bileşimini, gramajını ya da konstrüksiyonunu değiştirmek gerekmektedir.



Şekil 7. 20 PU-CuBTC/PET'in uzama (%) test sonuçları

7.4.2 PU-CuBTC/PET'in Yırtılma Mukavemeti Testi

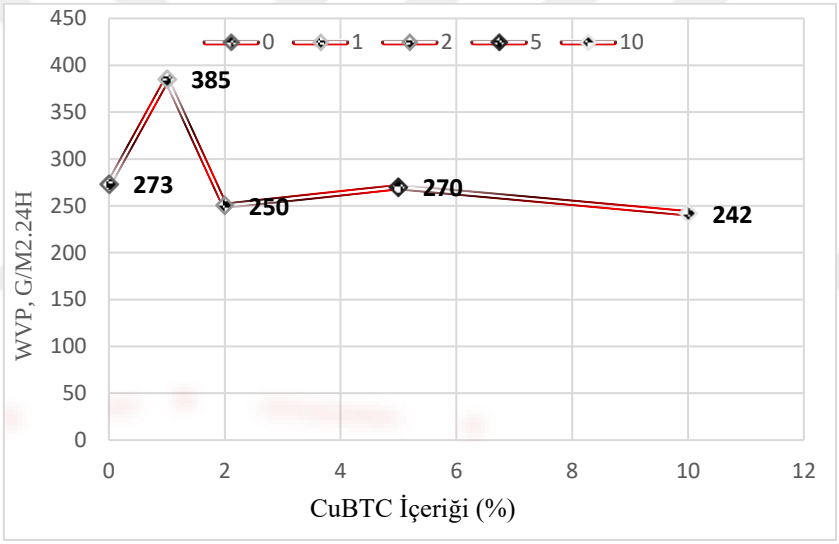
PU-CuBTC/PET'in yırtılma mukavemeti test sonuçları Şekil 7.21'de verilmiştir. CuBTC ilavesi ile birlikte yırtılma mukavemetinin artış gösterdiği görülmüştür. Yırtılma mukavemetinin yüksek olmasının nedenlerinden birinin CuBTC'nin kumaşın sertleşmesine ve dolayısı ile yırtılmasının yükselmesine sebep olduğu sonucuna varılmıştır. En yüksek yırtılma mukavemeti atkı yönünde 26,60 N ve çözgü yönünde 42,50 N olmak üzere 2 % CuBTC içeren kumaşta görülmüştür. Atkı yönünde en düşük yırtılma mukavemeti değeri 10% CuBTC içeren kumaşta, çözgü yönünde en düşük yırtılma mukavemeti değeri ise 1% CuBTC içeren kumaşta görülmüştür.



Şekil 7. 21 PU-CuBTC/PET'in yırtılma mukavemeti test sonuçları

7.4.3 PU-CuBTC/PET'in Su Buharı Geçirgenliği

ASTM E-96 Invert Cub metot B'ye göre PU-CuBTC/PET'in su buharı geçirgenliği test sonuçları Şekil 7.22'de verilmiştir. Su buharı geçirgenliğinin (WVP) 1% CuBTC kullanıldığında artış göstermesine rağmen, 10% CuBTC ilave edildiğinde azalmıştır, bu nedenle CuBTC'nin su buharı geçirgenliğinin önemli olduğu özellikle insan vücudu ile temas eden ürünlerle kullanılması durumunda konsantrasyonun sınırlı tutulması önerilmektedir. Elde edilen en yüksek WVP değeri 385 g/m^2.24 h olmakla birlikte bu değer CuBTC kullanılmayan PU/PET kumaştan oldukça fazladır. CuBTC'nin gözenekli yapısından dolayı WVP'nin arttığı fakat CuBTC içeriğinin belli bir noktadan sonra artışının WVP'yi az bir miktarda olsa azalttığı görülmektedir. Bu azalma 10% CuBTC içeren PU-CuBTC/PET kumaşta 11,35% olmakla birlikte en yüksek azalma değeridir.



Şekil 7. 22 PU-CuBTC/PET'in su buharı geçirgenliği test sonuçları

Elde edilen fiziksel test sonuçlarına 1% CuBTC içeren PU-CuBTC/PET'in kopma mukavemeti (N), %uzama değeri ve yırtılma değerinin nihai ürün performansını etkileyecek şekilde azalmadığı, WVP değerinin ise artış gösterdiği bulunmuştur, bu nedenle antibakteriyel aktivite için 1% CuBTC içeren PU-CuBTC/PET kumaşı kullanılmıştır.

7.4.4 PU-CuBTC/PET'in Antibakteriyel Aktivitesi

PU-CuBTC/PET'in antibakteriyel aktivitesi ISO 22196:2011 test metoduna göre yapılmıştır, test için kullanılan bakteri ve inkübasyon şartları Tablo 7.2'de

verilmiştir. PU-CuBTC/PET'in antibakteriyel aktivite test sonucu ve ticari PU kaplamalı kumaşlar ile karşılaştırılması Tablo 7.3 ve 7.4'te verilmiştir. Ticari antibakteriyel malzeme olarak 5 farklı kimyasal malzeme kullanılmıştır, kullanılan malzemelerin aktif bileşenleri Tablo 7.3 ve Tablo 7.4'te görülmektedir.

Tablo 7. 2 Antibakteriyel aktivite test koşulları

Test koşulları	
Kullanılan bakteri	*S. Aureus*
Numune ebatı, ml	40 x 40
İnkubasyon şartları Zaman, saat Bağıl Nem, % Sıcaklık,	 35 90 24

Tablo 7. 3 PU-CuBTC/PET ve ticari PU kaplamalı kumaşlar için U_t ve A_t değerleri

Antibakteriyel Kimyasal Kullanım oranı: 1%	**Inokulum yoğunluğu (cfu/ml)**	**Inokulum hacmi (ml)**	**U_t (cfu/cm^2)**	**A_t (cfu/cm^2)**
CuBTC	**1,98x10^5**	**0,3**	**1,15 x10^6**	**1,85 x 10^2**
Ticari ürün (Aktif bileşen: Dimetiloktadesil[3-(trimetoksisilil)propil]amonyum klorür (50-100 %))	6,80 x 10^5	0,4	3,77 x 10^5	3,27 x 10^2
Ticari ürün (Aktif bileşen: Tiazolil benzimidazol (15%) ve 1-hidroksi-2 (H)-pridintionato-O, S) -(T-4) çinko (15%))	2,73 x 10^5	0,3	1,60 x 10^6	5,78 x10^1
Ticari ürün (Aktif bileşen 3-Iodo-2-propinil butilkarbamat(97%))	1,10 x 10^5	0,3	1,12 x 10^6	2,56 x10^1
N9 (Aktif bileşen: Partikül formda gümüş elementi (<0,0055%), polivinil prolidin (<5,5%), trisodyum sitrat (< 0,1 %))	9,70 x 10^4	0,3	3,70 x 10^6	16,00 x10^3
Ticari ürün (Aktif bileşen: Gümüş nitrat (0,2%))	3,90 x 10^5	0,2	5,04 x 10^7	2,00 x10^2

ISO 22196:2011 metoduna göre antibakteriyel aktivite hesaplamaları eşitlik 7.1 ve eşitlik 7.2'ye göre yapılmıştır.

$$R = (logU_t - logU_0) - (logA_t - logU_0) = logU_t - logA_t \qquad (7.1)$$

$$\%R = ((U_t - A_t)/U_t)*100 \qquad (7.2)$$

U_t: 24 saatlik temas süresi sonunda kontrol numunelerinde canlı hücrelerinin sayısı

A_t: 24 saatlik temas süresi sonunda test numunelerinde canlı hücrelerinin sayısı

$logU_t$: 24 saatlik temas süresi sonunda kontrol numunelerinde canlı hücrelerinin sayısının logaritması

$logA_t$: 24 saatlik temas süresi sonunda test numunelerinde canlı hücrelerinin sayısının logaritması

ISO 22916 metoduna göre bir ürünün antibakteriyel aktivite gösterebilmesi için R değerinin 2'den büyük olması gerekmektedir. R değerinin 2'den küçük olduğu durumlarda test edilen numunenin antibakteriyel etkinlik göstermemektedir. %R değeri ise antibakteriyel etkinliğin % olarak ölçümünü sembolize etmektedir, % değerinin yüksek olması test edilen numunenin antibakteriyel etkinliğinin çok iyi olduğunu göstermektedir.

Tablo 7. 4 PU-CuBTC/PET ve ticari PU kaplamalı kumaşlar için $logU_t$, $logA_t$, R ve R (%) değerleri

Antibakteriyel Kimyasal	Log (U_t)	Log (A_t)	R	R (%)
CuBTC	**6,061**	**2,267**	**3,794**	**99,9839**
Ticari ürün (Aktif bileşen: Dimetiloktadesil[3-(trimetoksisilil)propil]amonyum klorür (50-100 %))	5,576	2,515	3,061	99,9133
Ticari ürün (Aktif bileşen: Tiazolil benzimidazol (15%) ve 1-hidroksi-2 (H)-pridintionato-O,S)-(T-4) çinko (15%))	6,204	1,762	4,442	99,9964
Ticari ürün (Aktif bileşen 3-Iodo-2-propinil butilkarbamat(97%))	6,049	1,408	4,641	99,9977
N9 (Aktif bileşen: Partikül formda gümüş elementi (<0,0055%), polivinil prolidin (<5,5%), trisodyum sitrat (< 0,1 %))	6,568	4,204	2,364	99,5676
Ticari ürün (Aktif bileşen: Gümüş nitrat (0,2%))	7,702	2,301	5,401	99,9996

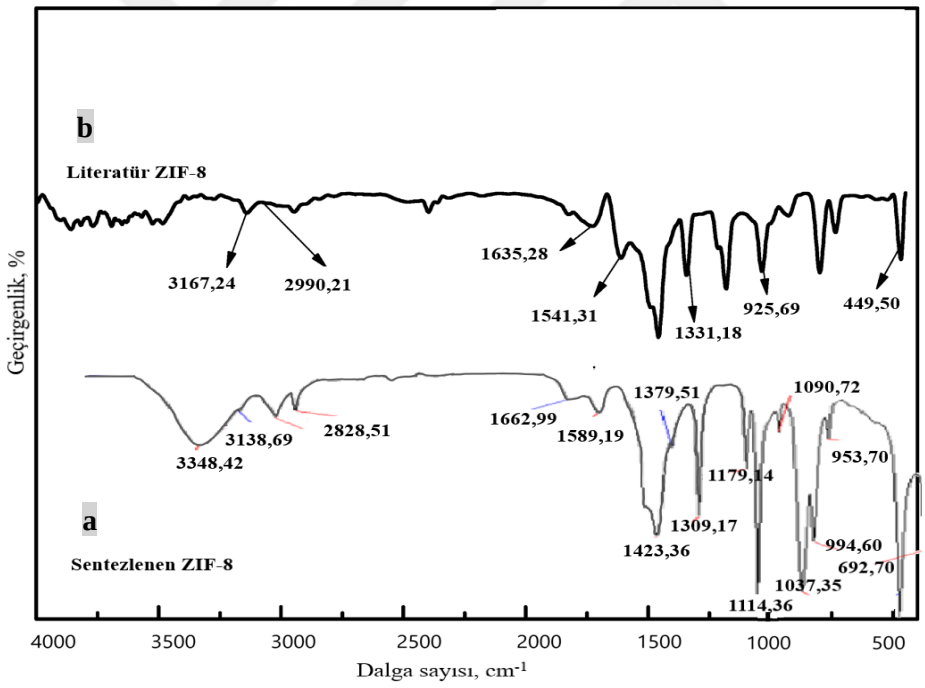
1% oranında CuBTC kullanıldığında PU/CuBTC-PET kaplamalı kumaşın *S. Aureus* kullanıldığında R değeri 3,794 olarak bulunmuştur, elde edilen sonuçlar ticari antibakteriyel malzemelerin 1% oranında kullanıldığı durumlar ile karşılaştırıldığında yakın sonuçlar elde edildiği görülmüştür, bu 1% CuBTC'nin antibakteriyel aktivite gösterdiği bulunmuştur. 1% CuBTC kullanıldığında % antibakteriyel aktivite değeri 99,9839%'dir. Elde edilen sonuçlara göre CuBTC literatürle uyumlu olarak çok düşük konsantrasyonlarda bile antibakteriyel aktivite göstermiştir.

7.5 ZIF-8'in Karakterizasyonu

CuBTC'de 1% içeren PU-CuBTC/PET'in antibakteriyel özelliği olduğu saptandığı için ZIF-8 1% oranında ilave edilerek PU-ZIF-8/PET kumaşı hazırlanmıştır, kullanılan hammaddelerin maliyetleri göz önüne alındığında maliyetinin yüksek olacağı düşünülerek 2%, 5% ve 10% ZIF-8 içeren PU-ZIF-8/PET kumaşı hazırlanmamıştır. 1% hazırlanmasının temel nedenlerinden biri antibakteriyel aktivitenin iyi olması, diğer nedeni ise fazla miktarda ZIF-8 kullanmanın fiziksel özelliklerini olumsuz etkileyebileceği yönündedir, ayrıca ZIF-8'in PU-ZIF-8/PET içerisindeki oranı azaltılarak nihai ürün birim fiyatının da düşürülebileceği ön görülmektedir.

7.5.1 ZIF-8'in FTIR Analizi

Sentezlenen ZIF-8'in FTIR analizi Şekil 7.23'te verilmiştir. Sentezlenen ZIF-8'in FTIR analizi incelendiğinde literatürle uyumlu olduğu görülmüştür.

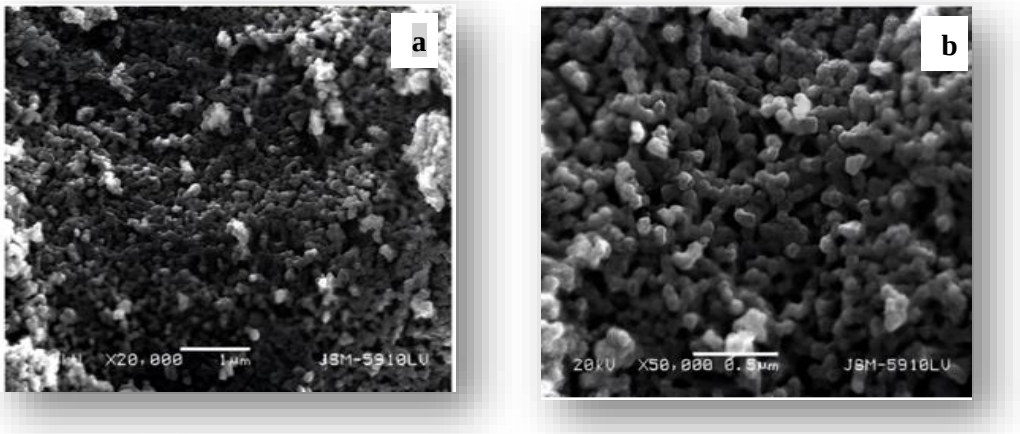


Şekil 7. 23 ZIF-8'in FTIR analizi a-Sentezlenen b-Literatür [221]

Şekil 7.23'te elde edilen FTIR analizi sonuçlarına göre 3138,89-2828,51 cm^{-1}'de görülen sırası ile aromatik ve alifatik C-H bandını göstermektedir [221, 222, 223]. 1589,19 cm^{-1}'de görülen pik C=N bandını göstermektedir. 1114,36 ve 994,60 cm^{-1} pikleri ise imidazol halkasındaki titreşimleri göstermektedir [224, 225].

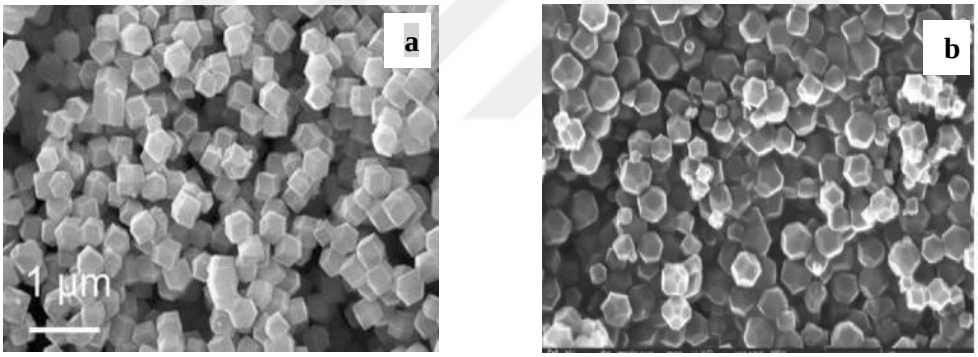
7.5.2 ZIF-8'nin SEM Analizi

Sentezlenen ZIF-8'in SEM görüntüsü Şekil 7.24'te verilmiştir. SEM görüntüleri 20.000 ve 50.000 büyütülerek elde edilmiştir.



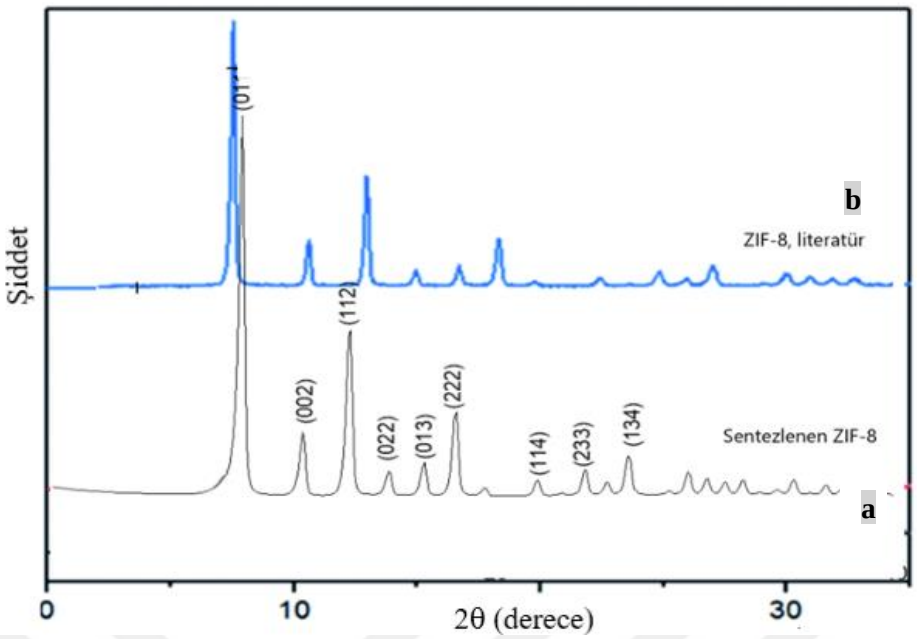
Şekil 7. 24 ZIF-8'in SEM görüntüsü

Literatür araştırmalarından elde edilen ZIF-8'lerin SEM görüntüleri Şekil 7.25'te verilmiştir. Sentezlenen ZIF-8'in SEM görüntüsü literatür ile uyumludur.



Şekil 7. 25 ZIF-8'nin SEM analizi literatür sonuçları a- [226] b- [227]

Şekil 7.26'da ZIF-8'in XRD sonucu verilmiştir. Sentezlenen ZIF-8'in XRD sonucu literatür ile uyumludur [112] [113]. Şekil 7.26'da verilen ZIF-8'in XRD sonuçlarına göre 2θ sonuçlarına karşılık gelen (011), (002), (0112), (022), (013), (222), (114), (233) ve (134) düzlemlerinde keskin pikler görülmektedir, pikler literatür sonuçları ile uyum göstermektedir. 2θ = 7.32'de keskin pik görülmesi sentezlenen ZIF-8'in iyi bir kristal yapıya sahip olduğunun kanıtıdır [228, 229].



Şekil 7. 26 ZIF-8'in XRD analizi a-Sentezlenen b-Literatür [228]

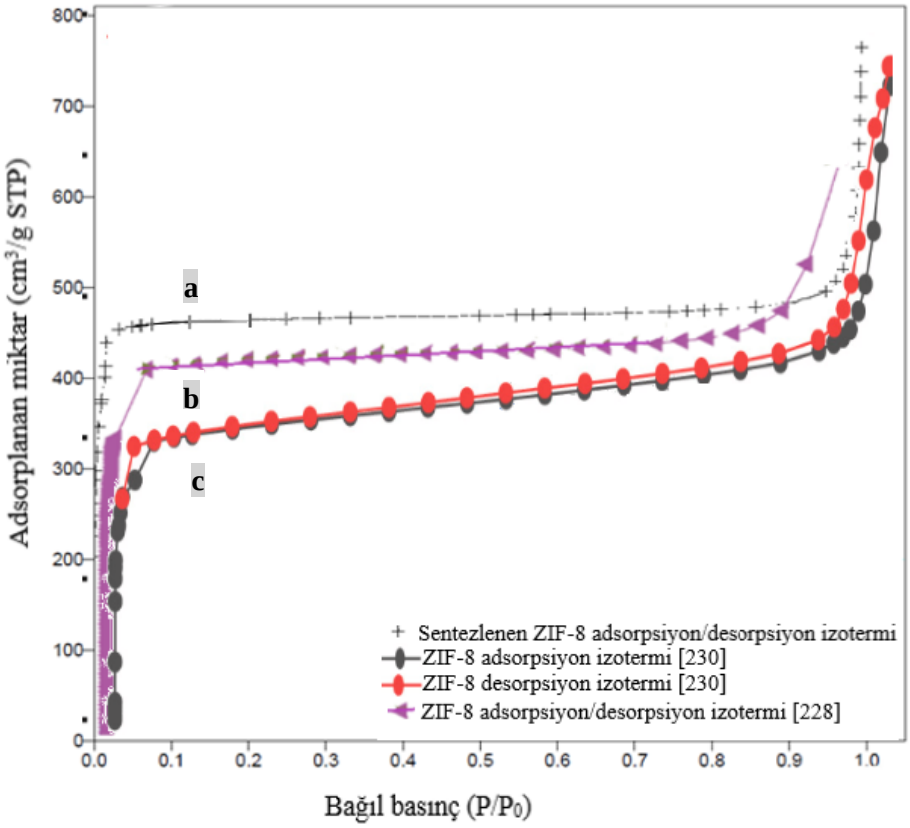
7.5.3 ZIF-8'nin BET Analizi

Sentezlenen ZIF-8'nin Brunauer, Emmett ve Teller (BET) yüzey alanı, 77 K sıcaklıkta inert N_2 atmosferinde incelenmiş ve ısı uygulanarak N_2 adsorpsiyon izotermi oluşturulmuştur. Sentezlenen ZIF-8'in BET yüzey alanı 1.412,7876 m^2/g ve gözenek hacmi 1,183143 cm^3/g olarak bulunmuştur. Sentezlenen ve literatürden elde edilen ZIF-8'in BET yüzey alanının karşılaştırılması Tablo 7.5'te verilmiştir.

Tablo 7. 5 Sentezlenen ve literatürden elde edilen ZIF'-8'in BET yüzey alanının karşılaştırılması

BET yüzey alanı (m^2g^{-1})	Gözenek hacmi (cm^3g^{-1})	Referans
1.412,7876	1,183143	Sentezlenen
1.228,0000	0,585000	[228]
1.092,0000	0,650000	[229]
1.674,1690	0,981000	[230]
1.703,0000	0,640000	[231]
1.340,0000	0,660000	[232]

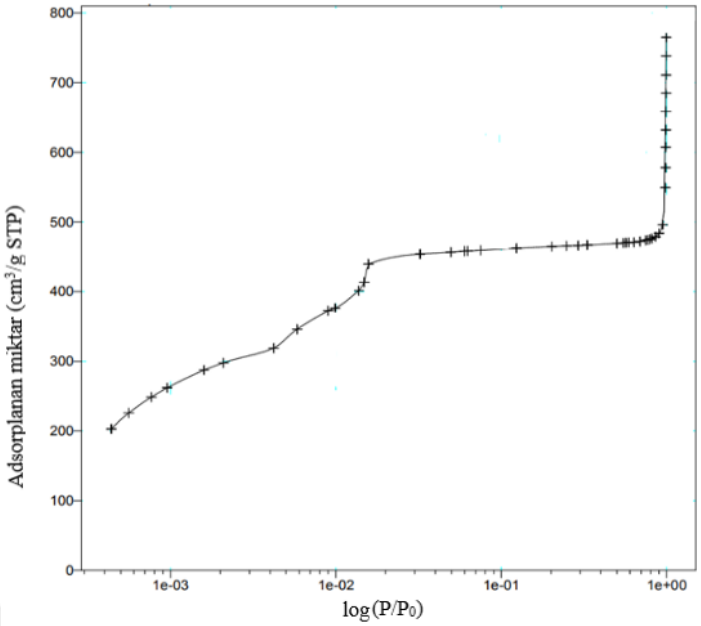
ZIF-8'in N_2 adsorsiyon izotermi Şekil 7.27'de verilmiştir. Elde edilen ZIF-8 N_2 adsorpsiyon izotermi sonuçlarının literatürle uyum sağladığı görülmektedir, ZIF-8 tersinir tipik tip 1 izotermi ile uyum sağlamaktadır [228, 233].



Şekil 7. 27 ZIF-8'in N_2 adsorpsiyon izotermi ve literatür karşılaştırması a-Sentezlenen b-Literatür, [228] c-Literatür, [230]

Grafiğe göre düşük basınçlarda (P/P0 <0,08) sentezlenen ZIF-8 tarafından adsorbe edilen nitrojen miktarı hızlı bir şekilde artış göstermiştir, bu durum mikro gözeneklerin varlığını düşündürmektedir. Adsorplanan N_2 miktarı yaklaşık olarak 450 cm^3 /g STP olarak görülmüştür.

Şekil 7.28'de N_2 adsorpsiyon izotermi yarı logaritmik skalada verilmiştir. Elde edilen grafiğe göre ZIF-8'in adsorpsiyon izotermi iki adım göstermektedir. İlk adım, ZIF yapısı ile güçlü elektrostatik etkileşimlerin neden olduğu N_2 moleküllerinin yeniden düzenlenmesine atfedilebilirken, ikinci adım, imidazolat bağlayıcıların basınç üzerine gazla indüklenen dönüşüne, yani ikinci kapı açma etkisine atfedilebilir.

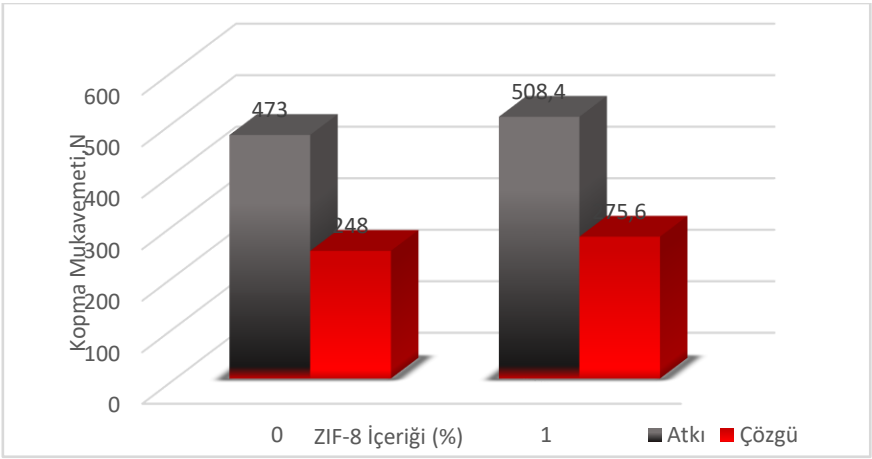


Şekil 7. 28 ZIF-8'in yarı logaritmik N_2 adsorpsiyon izotermi

7.6 PU-ZIF-8/PET Kumaşlarının Mekanik Özellikleri

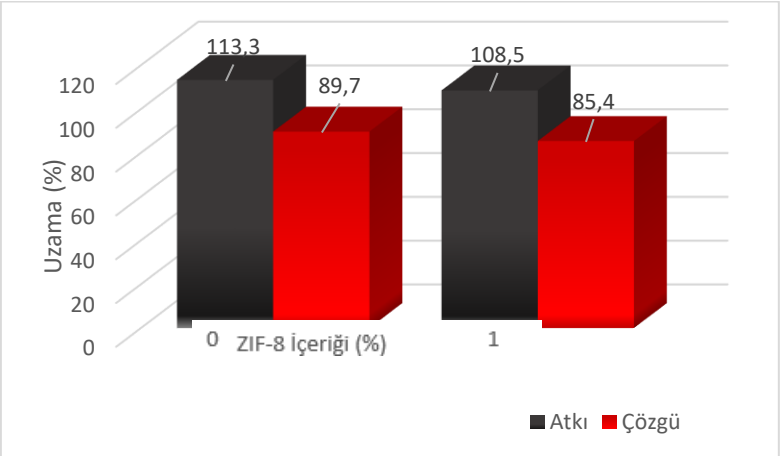
7.6.1 PU-ZIF-8/PET'in Kopma Mukavemeti ve Uzama (%) Özellikleri

1% ZIF-8 içeren PU-ZIF-8/PET kumaşının kopma mukavemeti test sonuçları Şekil 7.29'da verilmiştir. PU içerisine ZIF-8 eklenmesi ile kaplamalı kumaşın kopma mukavemetinde önemli bir değişiklik olmakla birlikte atkı yönünde 7,48 %, çözgü yönünde 11,13 % oranında bir artış meydana gelmiştir. Bu artış önemli bir miktar olmadığından kumaş yapısındaki farklılık ya da homojen olmayan gramaj dağılımından kaynaklanmış olabileceği öngörülmektedir.



Şekil 7. 29 PU-ZIF-8/PET'in kopma mukavemeti test sonuçları

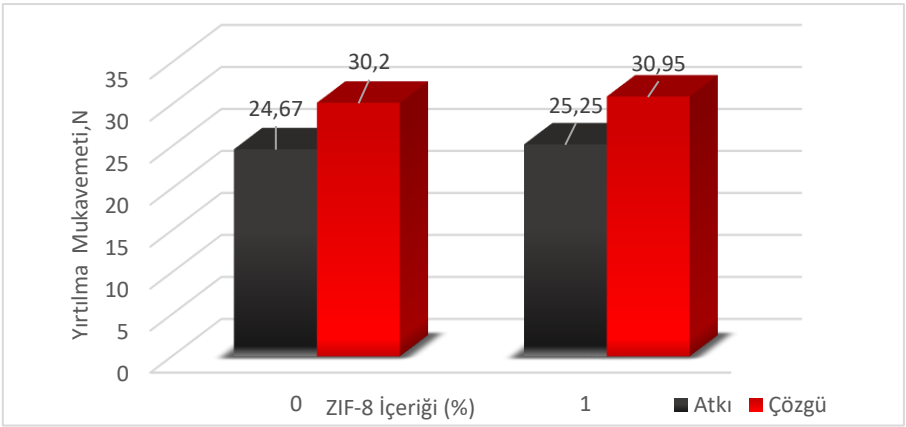
1% ZIF-8 içeren PU-ZIF-8/PET kumaşının uzama% değerleri test sonuçları Şekil 7.30'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre % uzama değeri atkı yönünde 4,33%, çözgü yönünde ise 4,79 % azalış göstermiştir, % uzama değerinde önemli bir değişim gözlenmemesi değişimin ZIF-8 eklenmesinden değil kumaş yapısından kaynaklandığını düşündürmektedir.



Şekil 7. 30 PU-ZIF-8/PET'in uzama (%) test sonuçları

7.6.2 PU-ZIF-8/PET'in Kumaşın Yırtılma Mukavemeti Testi

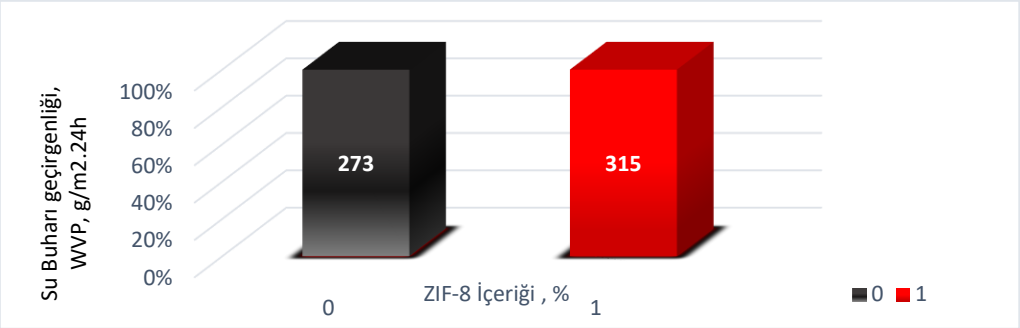
%1 ZIF-8 içeren PU-ZIF-8/PET yırtılma mukavemeti test sonuçları şekil 7.31'de verilmiştir. Yırtılma mukavemeti test sonuçları göre PU'ya %1 ZIF-8 ilave edilmesi ile yırtılma mukavemeti atkı yönünde 4,58% ve çözgü yönünde 4,30 % artış göstermiştir. ZIF-8 eklenmesinin yırtılma mukavemetini az miktarda değiştirdiği fakat olumsuz bir etki göstermemiştir.



Şekil 7. 31 PU-ZIF-8/PET'in yırtılma mukavemeti test sonuçları

7.6.3 PU-ZIF-8/PET'in Su Buharı Geçirgenliği

1% ZIF-8 içeren PU-ZIF-8/PET kumaşının su buharı geçirgenliği test sonuçları Şekil 7.32'de verilmiştir.



Şekil 7. 32 PU-ZIF-8/PET'in su buharı geçirgenliği test sonuçları

7.6.4 PU-ZIF-8/PET'in Antibakteriyel Aktivitesi

PU-ZIF-8/PET'in antibakteriyel aktivite test sonucu ve ticari PU kaplamalı kumaşlar ile karşılaştırılması Tablo 7.7 ve Tablo 7.8'de verilmiştir. Ticari antibakteriyel malzeme olarak 5 farklı kimyasal malzeme kullanılmıştır, kullanılan malzemelerin aktif bileşenleri Tablo 7.6'da görülmektedir.

Tablo 7. 6 Antibakteriyel aktivite test koşulları

Test koşulları	
Kullanılan bakteri	*S.Aureus*
Numune ebatı, ml	40 x 40
İnkubasyon şartları Zaman, saat Bağıl Nem, % Sıcaklık,	 35 90 24

Antibakteriyel aktivite hesaplamaları eşitlik 7.1 ve eşitlik 7.2'ye göre yapılmıştır. ISO 22916 metoduna göre bir ürünün antibakteriyel aktivite gösterebilmesi için R değerinin 2'den büyük olması gerekmektedir.

Tablo 7. 7 PU-ZIF-8/PET ve ticari PU kaplamalı kumaşlar için U_t ve A_t değerleri

Antibakteriyel Kimyasal Kullanım oranı :1 %	**Inokulum yoğunluğu (cfu/ml)**	**Inokulum hacmi (ml)**	**U_t (cfu/cm^2)**	**A_t (cfu/cm^2)**
ZIF-8	**2,73 x 10^5**	**0,3**	**1,60 x10^6**	**8,06 x 10^1**
Ticari ürün (Aktif bileşen: Dimetiloktadesil[3-(trimetoksisilil) propil]amonyum klorür (50-100 %))	6,80 x 10^5	0,4	3,77 x 10^5	3,27 x 10^2
Ticari ürün (Aktif bileşen: Tiazolil benzimidazol (15%) ve 1-hidroksi-2 (H)-pridintionato-O, S) -(T-4) çinko (15%))	2,73 x 10^5	0,3	1,60 x 10^6	5,78 x10^1
Ticari ürün (Aktif bileşen 3-Iodo-2-propinil butilkarbamat (97%))	1,10 x 10^5	0,3	1,12 x 10^6	2,56 x10^1
N9 (Aktif bileşen: Partikül formda gümüş elementi (<0,0055%), polivinil prolidin (<5,5%), trisodyum sitrat (<0,1 %))	9,70 x 10^4	0,3	3,70 x 10^6	16,00 x10^3
Ticari ürün (Aktif bileşen: Gümüş nitrat (0,2%))	3,90 x 10^5	0,2	5,04 x 10^7	2,00 x10^2

Tablo 7. 8 PU-ZIF-8/PET ve ticari PU kaplamalı kumaşlar için logU_t, logA_t, R ve R (%) değerleri

Antibakteriyel Kimyasal	**Log (U_t)**	**Log (A_t)**	**R**	**R (%)**
ZIF-8	**6,204**	**1,906**	**4,298**	**99,9950**
Ticari ürün (Aktif bileşen: Dimetiloktadesil[3-(trimetoksisilil) propil]amonyum klorür (50-100 %))	5,576	2,515	3,061	99,9133
Ticari ürün (Aktif bileşen: Tiazolil benzimidazol (15%) ve 1-hidroksi-2 (H)-pridintionato-O, S)-(T-4) çinko (15%))	6,204	1,762	4,442	99,9964
Ticari ürün (Aktif bileşen 3-Iodo-2-propinil butilkarbamat (97%))	6,049	1,408	4,641	99,9977
N9 (Aktif bileşen: Partikül formda gümüş elementi (<0,0055%), polivinil prolidin (<5,5%), trisodyum sitrat (< 0,1 %))	6,568	4,204	2,364	99,5676
Ticari ürün (Aktif bileşen: Gümüş nitrat (0,2%))	7,702	2,301	5,401	99,9996

Bu bağlamda, 1% oranında ZIF-8 içeren PU/ZIF-8-PET kaplamalı kumaşın *S. Aureus* bakterisi kullanıldığında antibakteriyel aktivitesinin, R değeri 4,298 olarak bulunmuştur, 1% ZIF-8 kullanıldığında % antibakteriyel aktivite değeri 99,9950%

olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, literatürde yer alan ZIF-8 ile ilgili antibakteriyel aktivite çalışmaları ile uyumlu bir şekilde bulunmuştur.

7.7 Biyo-poliollerin Karakterizasyonu

7.7.1 Biyo-Poliollerin OH Sayıları, Nem İçeriği ve Asitlik Değeri Sonuçları

Tablo 7.9'da PEG, TFBA ve Amberlist-15 kullanıldığında yapılan poliol sentezinin bileşimi, OH sayıları, nem (%) değerleri ve asitlik (%) değerleri verilmiştir. Tablo 7.9 incelendiğinde halka açma ajanın değişmesi ile birlikte OH sayısının önemli ölçüde değişti görülmüştür.

Tablo 7. 9 ESO, PEG200, PEG400 ve PEG600 ile farklı katalizörler kullanılarak elde edilen poliollerin OH sayısı, nem içeriği ve asit değeri

POLIOL	Halka Açma			ESO: PEG Oranı	Katalizör		Analiz Sonuçları		
	PEG200	PEG400	PEG600		TFBA	Amberlist-15	OH sayısı (mg KOH/g)	Nem içeriği (ppm)	Asit değeri (mg KOH/g)
BPOL-PEG	+			1:1	+	-	237	0.72	5.35
	+			1:2	+	-	320	0.55	3.66
	+			1:3	+	-	319	0.56	2.36
	+			1:1	-	+	207	0.65	0.566
	+			1:2	-	+	277	1.20	0.597
	+			1:3	-	+	157	0.97	0.186
		+		1:1	+	-	216	0.69	4.32
		+		1:2	+	-	215	0.49	1.88
		+		1:3	+	-	207	0.54	1.63
		+		1:1	-	+	320	2.1	0.331
		+		1:2	-	+	132	0.95	0.236
		+		1:3	-	+	302	1.21	0.259
			+	1:1	+	-	196	0.74	6.37
			+	1:1	+	-	168	0.25	3.94
			+	1:1	+	-	189	0.42	2.58
			+	1:1	-	+	145	3.12	0.101
			+	1:1	-	+	145	4.49	0.231
			+	1:1	-	+	147	1.9	0.142

PEG200, PEG400 ve PEG600 ile yapılan poliol sentezlerinde elde edilen sonuçlar incelendiğinde OH sayısının 132 ve 320 arasında değişim gösterdiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlarda asit değerinin yüksek olduğu, bu nedenle nötralleşme yapıldığı, fakat bununda yetersiz kaldığı görülmektedir. Chen ve ark. tarafından yapılan çalışmaya göre poliollerin OH sayısının artmasıyla birlikte PU'ların çapraz bağlanma yoğunluğunda, cam geçiş sıcaklığında (Tg), gerilme mukavemetinde ve Young modülünde bir artış ve uzama ile tokluk özelliklerinde ise bir azalma görülmektedir [106].

Poliolün kullanım yerinin belirlenmesinde OH sayısı çok önemlidir, yumuşak köpükler için OH sayısının genellikle28-160 mg KOH gibi düşük bir değer olması istenmektedir. OH değerinin 250-1.000 gibi daha yüksek değerlerde olması durumunda köpük rijit olma eğilimindedir [234]. Film sentezi gerçekleştirebilmek için de yumuşak köpük de olduğu gibi daha düşük KOH sayısına sahip poliollerin kullanılması gerekmektedir. Ayrıca nem değeri ve asitlik değeri de düşük olmalıdır. Nem değerinin düşük olmasını sağlamak amacı ile denemelere başlamadan sistemden azot gazı geçirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Elde edilen poliol sentez sonuçları incelendiğinde Amberlist-15 kullanımında elde edilen OH sayılarının film yapımına uygunluğu ve düşük asitlik değeri dikkate alındığında, bu katalizörün kullanımının daha iyi sonuçlar elde edilmesine olanak tanıyacağı öngörülmüştür.

Tablo 7.10'da DPG, H_2SO_4, TFBA ve Amberlist-15 kullanıldığında yapılan poliol sentezinin bileşimi ve OH sayıları, nem içerikleri ve asitlik değerleri verilmiştir. Amberlist-15 kullanıldığında elde edilen poliolün OH sayısı, H_2SO_4 ve TFBA kullanıldığında elde edilen poliollere göre çok daha yüksektir, bundan dolayı sentezlenen polioller film yapımında ziyade köpük yapımına uygundur. Yapılan poliol sentezlerinde elde edilen poliollerin rengi TFBA ve H_2SO_4'te oldukça koyudur. Tablo 7.10'da verilen sonuçlara göre elde edilen poliollerin OH sayıları ayrıca OH sayıları 309 ile 592 mg KOH/g aralığında değişmektedir, bundan dolayı elde edilen poliol film yapımından ziyade rijit köpük yapımına uygundur. Ayrıca poliol TFBA ve H_2SO_4 yerine katalizör olarak Amberlist-15 kullanımının daha uygun olacağı sonucuna varılmıştır. Nem içerikleri incelendiğinde yapılan

sentezlerin bazılarında nemin fazla olduğu görülmüştür, sentezlerde yan reaksiyonların engellenmesi için nem içeriği düşürülmelidir, bunun için yapılan sentezlerde kullanılan ekipmanlar etüvde kurutularak kullanılmış, ayrıca N_2 gazının sentez boyunca reaktöre beslenmiştir. Bu şekilde nem içeriğinin düşük olduğu polioller elde edilebilmiştir.

Tablo 7. 10 ESO, DPG ile farklı katalizörler kullanılarak yapılan poliol sentezleri ve elde edilen poliollerin OH sayısı, nem içerikleri ve asit değerleri

POLIOL	Halka Açma Ajanı	ESO: DPG mol oranı	Katalizör			Analiz Sonuçları		
	DPG		TFBA	H_2SO_4	Amberlist-15	OH sayısı (mg KOH/g)	Nem içeriği (%)	Asit değeri (mg KOH/g)
BPOL-D	+	1:1	+	-	-	309	0.79	4.12
	+	1:2	+	-	-	361	1.13	4.8
	+	1:3	+	-	-	393	0.89	4.2
	+	1:1	-	+	-	435	1.23	3.41
	+	1:1	-	-	+	588	0.10	0.51
	+	1:2			+	342	0,918	7,67
	+	1:3	-	-	+	592	0.04	0.43
	+	1:1	-	-	+	585	0.05	0.63
	+	1:3			+	527	1,321	9,49

DPG ile yapılan sentezlerde elde edilen poliollerin asit değerlerinin düşük olmasına rağmen OH sayılarının yüksek olmasından dolayı film yapımına uygun olmadığı öngörülmüştür, film yapımı için uygun olmayan polioller rijit ya da esnek PU köpük yapımında değerlendirilebileceği öngörülmektedir.

PPG425 ve Amberlist-15 kullanıldığında yapılan poliol sentezinin bileşimi ve sonuçları Tablo 7.11'de verilmiştir. PPG 425 kullanıldığında elde edilen filmin OH sayısının 261 mg KOH/g olduğu bulunmuştur.

Tablo 7. 11 ESO, PPG425 ve Amerberlist-15 kullanılarak yapılan poliol sentezi ve elde edilen poliolün OH sayısı, nem içeriği ve asit değeri

POLIOL	Halka Açma Ajanı	ESO: PPG425 Oran	Katalizör Amberlist-15	OH sayısı (mg KOH/g)	Nem içeriği (%)	Asit değeri (mg KOH/g)
	PPG 425					
BPOL-P	+	1:1	+	261	0,225	0,58

Tablo 7.12'de MEK, H_2SO_4 ve Amberlist-15 kullanıldığında yapılan poliol sentezinin bileşimi, ayrıca OH sayıları, nem içerikleri ve asit değerleri verilmiştir.

Tablo 7. 12 MEK ile farklı katalizörler kullanılarak yapılan poliol sentezleri ve elde edilen poliollerin OH sayısı, nem içerikleri ve asit değerleri

POLIOL	Halka Açma Ajanı	ESO: MEK Oranı	Katalizör		Analiz Sonuçları		
	MEK		H_2SO_4	Amberlist-15	OH sayısı (mg KOH/g)	Nem içeriği (%)	Asit değeri (mg KOH/g)
BPOL*	+	1:1	+	-	28.83	0.13	0,37
	+	1:2	+	-	48.31	0.23	0,52
	+	1:3	+	-	65.45	0.21	1,47
	+	1:1	-	+	460,00	0.55	0,24
	+	1:2	-	+	460,00	0.53	0,25
	+	1:3		+	455,00	0.54	0,12

MEK ve Amberlist-15 kullanılarak yapılan poliol sentezleri ve elde edilen poliollerin OH sayısı, nem içerikleri ve asit değerleri Tablo 7.13'te verilmiştir. Sentezde MEK çözücü, Amberlist-15'in ise halka açma ajanı olarak davrandığı öngörülmüştür.

Tablo 7. 13 ESO, MEK ile Amberlist-15 kullanılarak yapılan poliol sentezleri ve elde edilen poliollerin OH sayısı, nem içerikleri ve asit değerleri

POLIOL	Halka Açma Ajanı	ESO: MEK Oranı	Çözü	Analiz Sonuçları		
	Amberlist-15		MEK	OH sayısı (mg KOH/g)	Nem değeri (%)	Asit değeri (mg KOH/g)
BPOL*	+	1:3	+	102,5	0,142	
	+	1:3	+	97	0,01	0,62
	+	1:3	+	112	0,20	
	+	1:3	-	125	0,10	0,24
	+	1:3	-	136	0,04	0,29
	+	1:3		138	0,305	0,35

Tablo 7.13'te MEK ve Amberlist-15 kullanıldığında yapılan poliol sentezinin bileşimi, ayrıca OH sayıları, nem (%) değerleri ve asitlik (%) değerleri verilmiştir. MEK 1:3 oranında kullanıldığında sentezlene poliollerin OH sayıları genel olarak 100 KOH/g civarındadır, bu da poliollerin esnek film yapımına uygun olduğunu göstermektedir.

Tablo 7.14'te PU film sentezi için fosforik asit ve Amberlist-15 kullanıldığında yapılan poliol sentezinin bileşimi ve sonuçları verilmiştir.

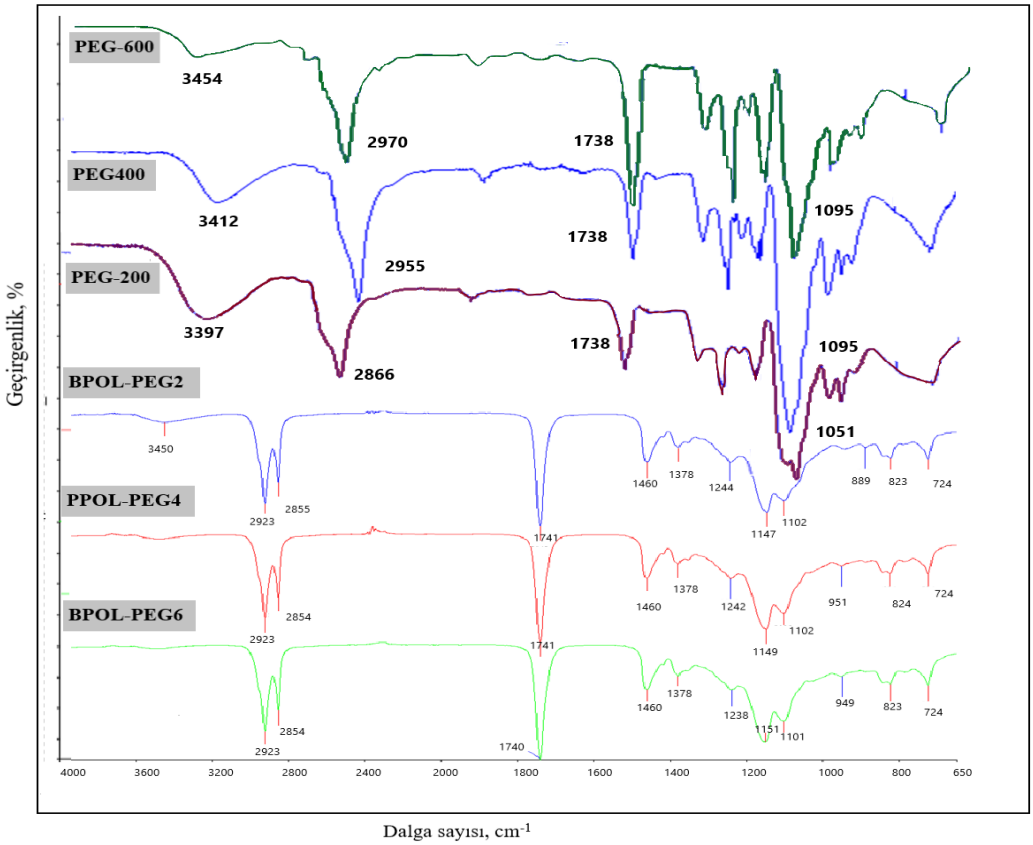
Tablo 7. 14 ESO, fosforik asit ile Amberlist-15 kullanılarak yapılan poliol sentezi ve elde edilen poliolün OH sayısı, nem içeriği ve asit değeri

POLIOL	Halka Açma Ajanı	ESO: PA Oranı (%)	Kataliz ör	Analiz Sonuçları		
	PA		Amberlist-15	OH sayısı (mg KOH/g)	Nem değeri (%)	Asit değeri (mg KOH/g)
BPOL-PA	+	5	+	193	1,86	0,84

7.7.2 Biyo-Poliollerin FTIR Analizleri

ESO ile PEG-200, PEG-400, PEG-600 ve Amberlist-15 katalizörlüğünde bunlar kullanılarak sentezlenen BPOL-PEG2, BPOL-PEG4 ve BPOL-PEG6'nın FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 7.33'te verilmiştir. BPOL-PEG2, BPOL-

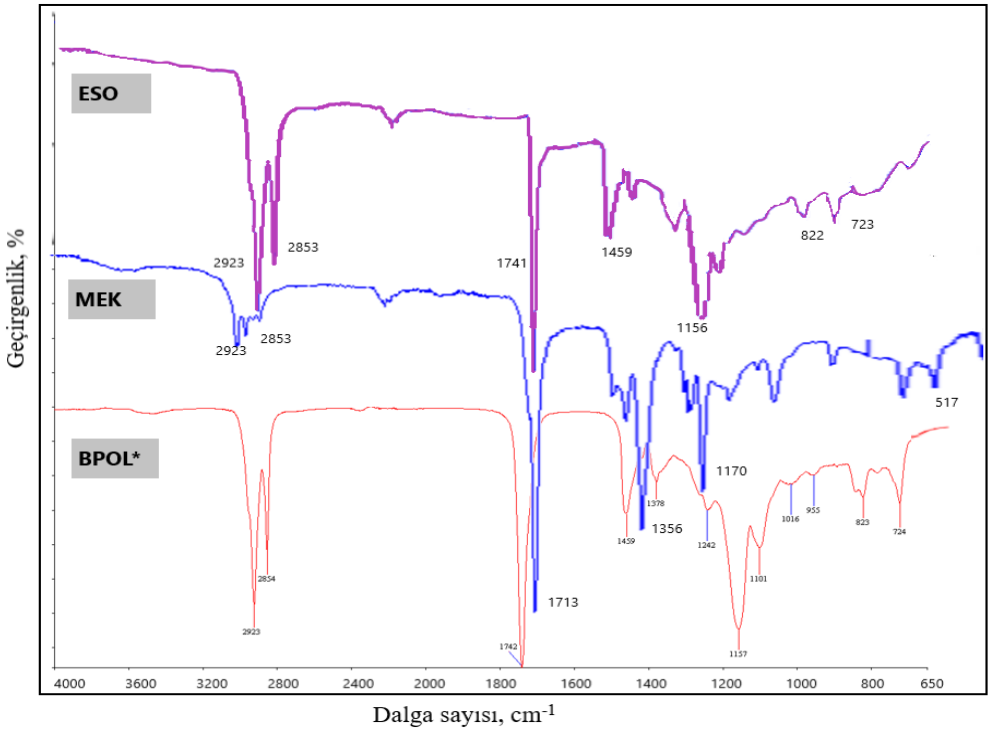
PEG4 ve BPOL-PEG6'nın FTIR spektrumları incelendiğinde, ESO'dan kaynaklanan epoksi pikleri sırası ile BPOL-PEG2 için 823 cm^{-1}, 724 cm^{-1} ve 1244 cm^{-1}, BPOL-PEG4 için 824 cm^{-1}, 724 cm^{-1} ve 1242 cm^{-1}, BPOL-PEG6 için ise 823 cm^{-1}, 724 cm^{-1} ve 1238 cm^{-1}'de yer almaktadır [235, 236, 237, 238]. BPOL-PEG2, BPOL-PEG4 ve BPOL-PEG6 için -C-O titreşiminden kaynaklanan pikler sırası ile BPOL-PEG2 için 1102 cm^{-1}, 1147 cm^{-1}, BPOL-PEG4 için 1102 cm^{-1}, 1149 cm^{-1}, BPOL-PEG6 için ise 1101 cm^{-1}, 1151 cm^{-1}'de bulunmaktadır. Uzun zincirleri doymuş yağ asitlerinden kaynaklanan $–CH_2$ ve $–CH_3$'ün sebep olduğu absorpsiyon pikleri sırası ile BPOL-PEG2 için 2885 cm^{-1} ve 2923 cm^{-1}, BPOL-PEG4 için 2854 cm^{-1} ve 2923 cm^{-1}, BPOL-PEG6 için 2854 cm^{-1} ve 2923 cm^{-1}'de bulunmaktadır. Ayrıca –C-O'dan kaynaklanan esneme titreşimi BPOL-PEG2, BPOL-PEG4 ve BPOL-PEG6 için sırası ile 1741 cm^{-1}, 1741 cm^{-1} ve 1740 cm^{-1}'dir. C-O- bağının piki ise 1100-1200 cm^{-1}'de yer almaktadır, bu pik hammaddelerin hidroksi grupları oluşturduğu ve bazı hidroksil gruplarının eter bağına dönüştüğünü göstermektedir. 3420 cm^{-1}'de görülen hidroksil absorpsiyon piki ise ESO'daki çift bağ halka açılmasının başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin kanıtıdır.



Şekil 7. 33 PEG-200, PEG-400, PEG-600, BPOL-PEG2, BPOL-PEG4 ve BPOL-PEG6'nın FTIR spektrumları

Şekil 7.33 incelendiğinde 3450 cm^{-1}'de hidroksil absorpsiyon pikinin görüldüğü bu nedenle BPOL-PEG2'de çift bağların açıldığı ve sentezlenen poliolün PU sentezine elverişli olduğunu göstermektedir. BPOL-PEG4 ve BPOL-PEG6'da ise hidroksil piki oluşmasına rağmen çok belirgin değildir.

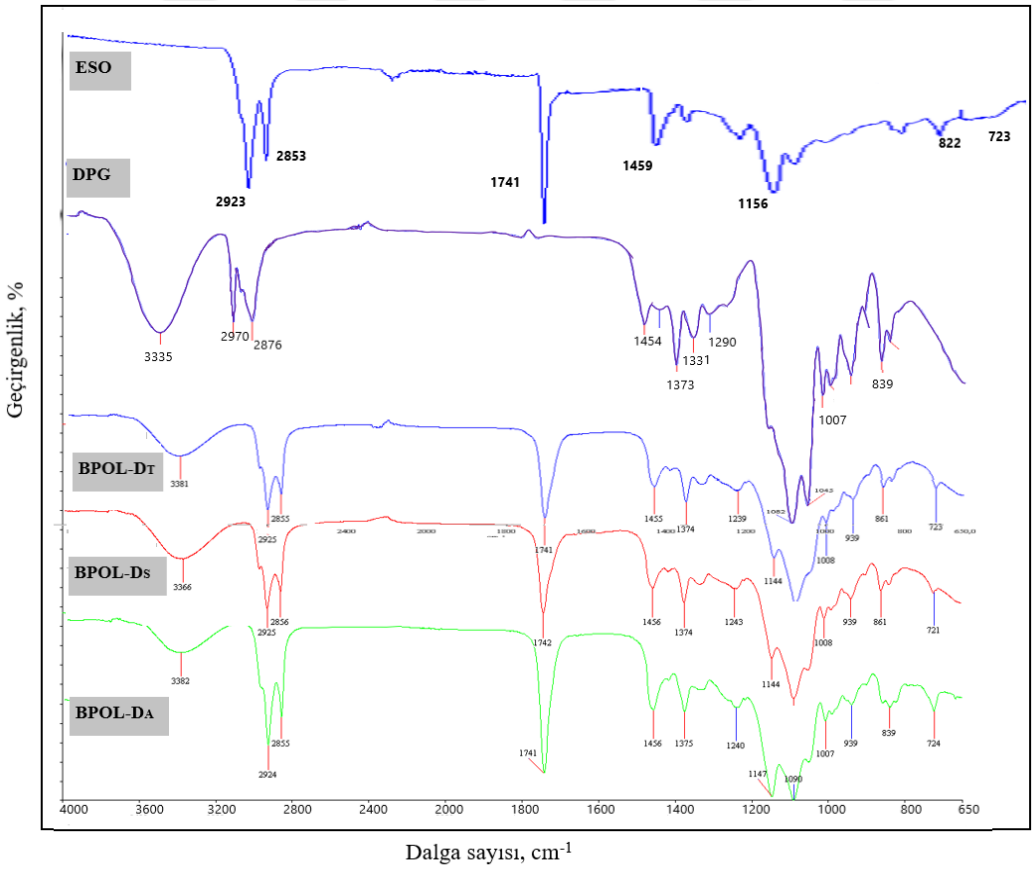
ESO, Amberlist-15 ve MEK ile sentezlenen BPOL*'nin FTIR spektrumu Şekil 7.34'te verilmiştir. BPOL*'da ESO'dan kaynaklanan epoksi pikleri sırası ile 823 cm^{-1}, 724 cm^{-1}, -C-O titreşiminden kaynaklanan pikler 1102 cm^{-1} ve 1149 cm^{-1}'de yer almaktadır, Uzun zincirleri doymuş yağ asitlerinden kaynaklanan -CH_2 ve -CH_3'ün sebep olduğu absorpsiyon pikleri sırası ile BPOL* için 2854 cm^{-1} ve 2923 cm^{-1}'de bulunmaktadır. Ayrıca –C-O'dan kaynaklanan esneme titreşimi için sırası ile 1713 cm^{-1} ve 1741 cm^{-1}'de yer almaktadır. -C-O- bağının piki ise 1100-1200 cm^{-1}'de yer almaktadır, bu pik hammaddelerin hidroksi grupları oluşturduğu ve bazı hidroksil gruplarının eter bağına dönüştüğünü göstermektedir. 3400 cm^{-1}'lerde görülen ama keskin olmayan hidroksil absorpsiyon piki ise ESO'daki çift bağ halka açılmasının başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin kanıtıdır.



Şekil 7. 34 ESO, MEK ve BPOL*'ın FTIR spektrumları

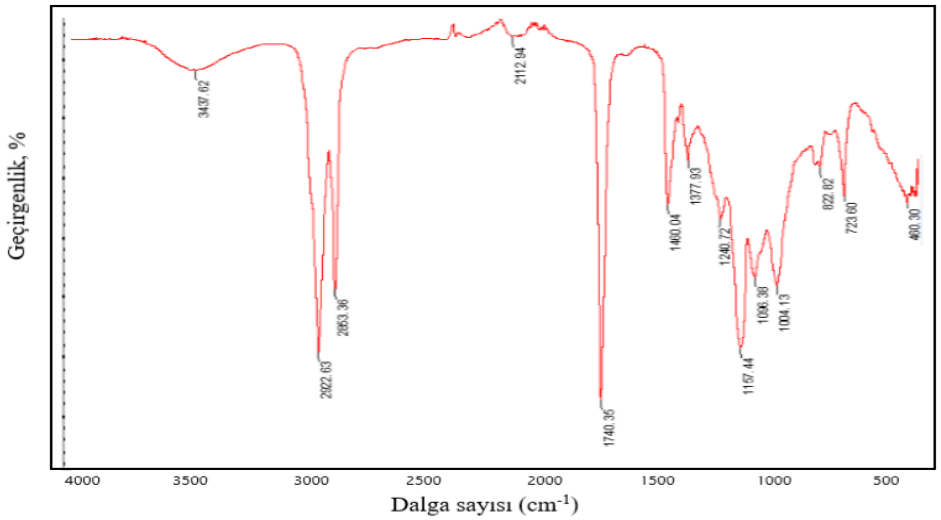
ESO ile DPG kullanılarak H_2SO_4, TFBA ve Amberlist-15 katalizörlüğünde sentezlenen BPOL-D_T, BPOL-D_S ve BPOL-D_A FTIR spektrumu Şekil 7.35'te

verilmiştir. FTIR spektrumları incelendiğinde ESO'dan kaynaklanan epoksi pikleri sırası ile BPOL-D_T için 862 cm^{-1}, 723 cm^{-1} ve 1239 cm^{-1}, BPOL-D_S için 861 cm^{-1}, 723 cm^{-1} ve 1243 cm^{-1}, BPOL-D_A için ise 823 cm^{-1}, 724 cm^{-1} ve 1240 cm^{-1}'de yer almaktadır. BPOL-D_T, BPOL-D_S ve BPOL-D_A için -C-O titreşiminden kaynaklanan pikler sırası ile BPOL-D_T için 1144 cm^{-1}, 1229 cm^{-1}, BPOL-D_S için 1144 cm^{-1}, 1223 cm^{-1}, BPOL-D_A için ise 1147 cm^{-1}, 1240 cm^{-1}'de bulunmaktadır. Uzun zincirleri doymuş yağ asitlerinden kaynaklanan $–CH_2$ ve $–CH_3$'ün sebep olduğu absorpsiyon pikleri sırası ile BPOL-D_T için 2885 cm^{-1} ve 2925 cm^{-1}, BPOL-D_S için 2856 cm^{-1} ve 2925 cm^{-1}, BPOL-D_A için 2855 cm^{-1} ve 2924 cm^{-1}'de bulunmaktadır. Ayrıca –C-O'dan kaynaklanan esneme titreşimi BPOL-D_T BPOL-D_S ve BPOL-D_A için sırası ile 1741 cm^{-1}, 1741 cm^{-1} ve 1742 cm^{-1}'dir. C-O- bağının piki ise 1100-1200 cm^{-1}'de yer almaktadır, bu pik hammaddelerin hidroksi grupları oluşturduğu göstermektedir. Şekil 7.35 incelendiğinde 3361, 3356, 3382 cm^{-1}'de hidroksil absorpsiyon pikinin görüldüğü bu nedenle BPOL-D_T, BPOL-D_S ve BPOL-D_A'nın çift bağların açıldığı ve sentezlenen poliolün PU sentezine elverişli olduğunu göstermektedir.



Şekil 7. 35 ESO, DPG, BPOL-D_T, BPOL-D_S ve BPOL-D_A'nın FTIR spektrumları

ESO ile H_3PO_4 kullanılarak Amberlist-15 katalizörlüğünde sentezlenen BPOL-PA'nın FTIR spektrumu Şekil 7.36'da verilmiştir. BPOL-PA'nın ESO'dan kaynaklanan epoksi pikleri sırası ile 823 cm^{-1}, 723 ve 1240 cm^{-1}, -C-O titreşiminden kaynaklanan pikler 1093 cm^{-1} ve 1157 cm^{-1}'de yer almaktadır, Uzun zincirleri doymuş yağ asitlerinden kaynaklanan $–CH_2$ ve $–CH_3$'ün sebep olduğu absorpsiyon pikleri sırası ile BPOL-PA için 2853 cm^{-1} ve 2922 cm^{-1}'de bulunmaktadır. Ayrıca –C-O'dan kaynaklanan esneme titreşimi için sırası ile 1713 cm^{-1} ve 1740 cm^{-1}'de yer almaktadır. -C-O- bağının piki ise 1100-1200 cm^{-1}'de yer almaktadır, bu pik hammaddelerin hidroksi grupları oluşturduğu ve bazı hidroksil gruplarının eter bağına dönüştüğünü göstermektedir. 3437 cm^{-1}'lerde görülen hidroksil absorpsiyon piki ise ESO'daki çift bağ halka açılmasının başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin kanıtıdır.

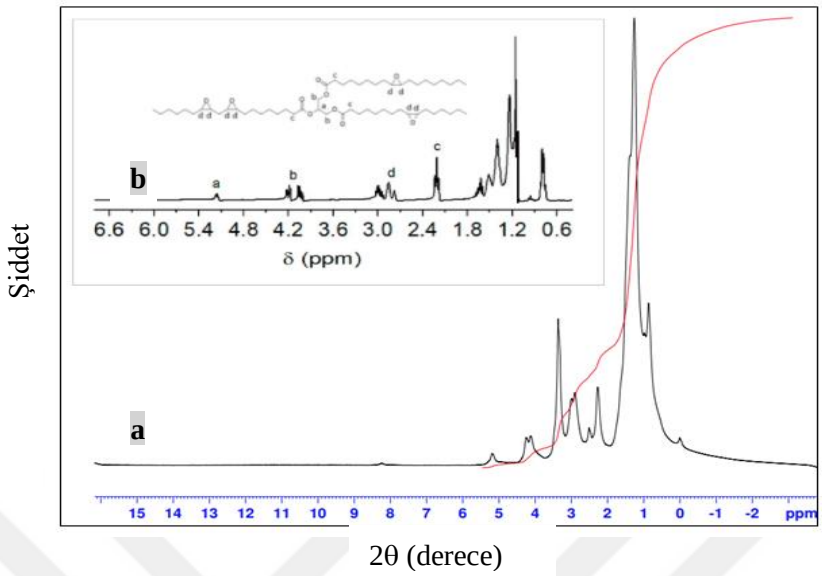


Şekil 7. 36 BPOL-PA FTIR spektrumu

7.7.3 Biyo-Poliollerin H^+ NMR Analizleri

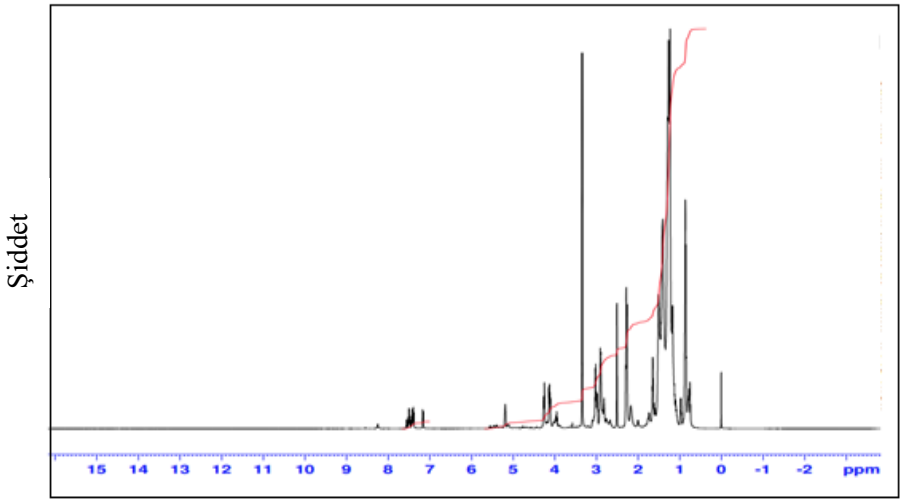
ESO'nun H^+ NMR Spektrumu Şekil 7.37'de verilmiştir. Şekil 7.37 incelendiğinde 2,8-3,2 ppm bölgesinde ESO'nun epoksi gruplarına olan karakteristik pikleri görülmektedir. 5.4 ppm bölgesinde SO'dan kaynaklanan pikin hemen hemen

kaybolduğu görülmekte, bu da epoksidasyonun başarılı olduğunu göstermektedir. Ayrıca CH_3, CH_2 ve $-CH_2-CH_2$ pikleri de yer almaktadır [239, 240].



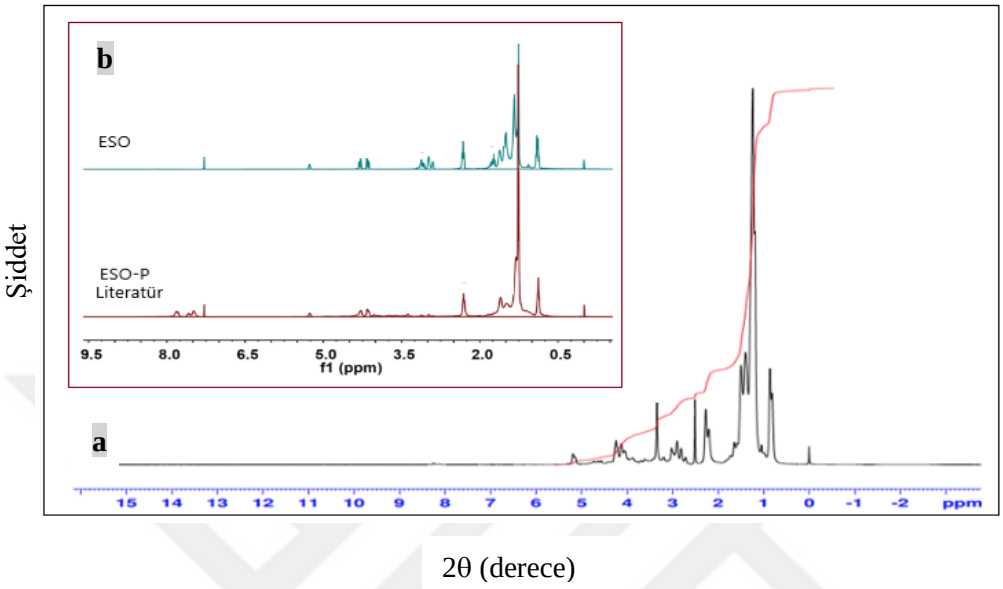
Şekil 7. 37 ESO'nun H^+ NMR spektrumu a- Sentezlenen b- [240]

BPOL*'ın H^+ NMR spektrumu Şekil 7.38'de verilmiştir. Şekil 7.38 incelendiğinde 3,10-2,80 ppm bölgesinde ESO'nun epoksi gruplarına olan karakteristik hidrojen pikleri görülmektedir, bu durum halka açılmasının tam olarak gerçekleşmediğini göstermektedir. 5.1-5.2 bölgesinde -CH2-CH-CH2 pikleri görülmektedir [239, 240].



Şekil 7. 38 BPOL* H^+ NMR spektrumu

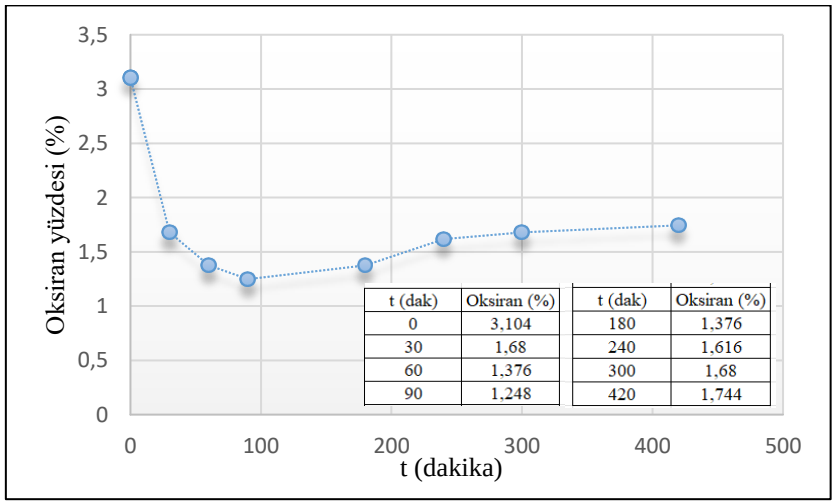
BPOL-PA'nın H^+NMR spektrumu Şekil 7.39'da verilmiştir. Şekil 7.39 incelendiğinde, 3,10-2,80 ppm bölgesinde ESO'nun epoksi gruplarına olan karakteristik hidrojen piklerinin kaybolduğu dolayısı ile PA ile halka açılmasının başarılı olduğu görülmüştür [241].



Şekil 7. 39 BPOL-PA'nın H^+ NMR spektrumu a-Sentezlenen b- 241

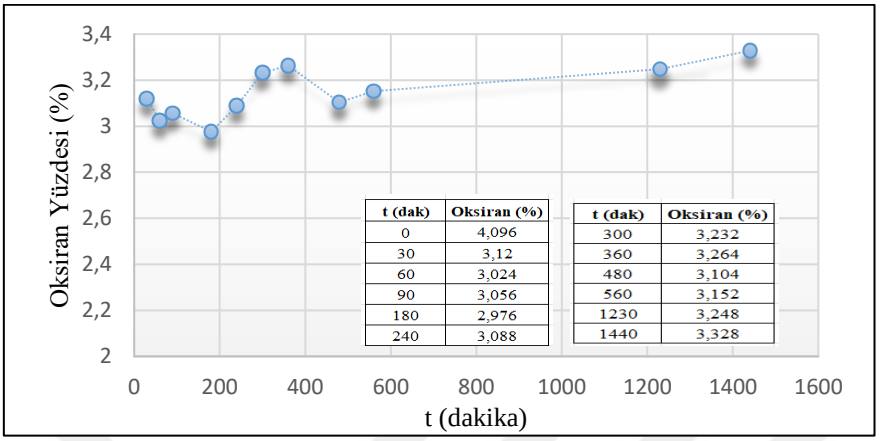
7.7.4 Biyo-Poliollerin Oksiran Analizi Sonuçları

Sentezlenen 2 poliole oksiran analizi sonuçları incelenmiştir. Sentezlenen BPOL-PA'nın oksiran analizi sonuçları Şekil 7.40'ta verilmiştir. Oksiran içeriğinin azalması PA kullanıldığında halka açılmasının gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 7. 40 BPOL-PA'nın oksiran analizi

Sentezlenen BPOL*'ın oksiran analizi sonuçları Şekil 7.41'da verilmiştir. BPOL* sentezinde oksiran yüzdesi ilk olarak azalıp, sonra başlangıç seviyesine geldiğinden dolayı halka açılmasının tam olarak gerçekleşmediği ön görülmektedir.



t (dak)	Oksiran (%)
0	4,096
30	3,12
60	3,024
90	3,056
180	2,976
240	3,088

t (dak)	Oksiran (%)
300	3,232
360	3,264
480	3,104
560	3,152
1230	3,248
1440	3,328

Şekil 7. 41 BPOL*'ın oksiran analizi

7.8 Poliüretan ve Biyo-Poliüretan Filmlerinin Karakterizasyonu

7.8.1 Poliüretan Sentezi Reaksiyon Koşullarının İncelenmesi

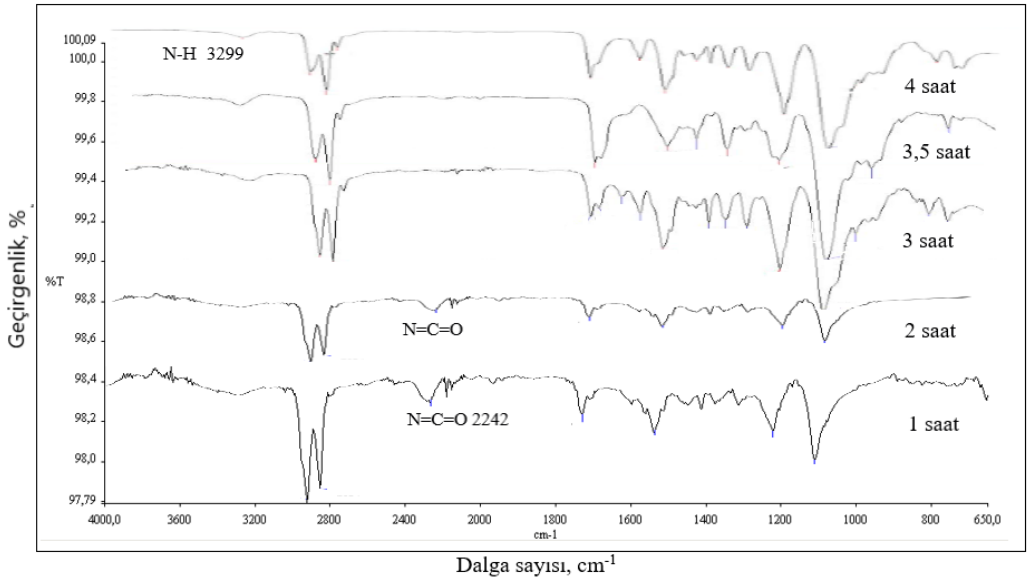
PU sentezi incelenirken reaksiyon koşullarını belirlemek adına, farklı yapıdaki izosiyanatlar ve petrokimyasal temelli polioller kullanılmış. Reaksiyon süresi, sıcaklık, NCO/OH oranı, hammaddelerin eklenme gibi reaksiyon koşullarını doğrudan etkileyen parametreler incelenerek optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Kullanılan poliolün OH sayısı ve kullanılan izosiyanatın %NCO içeriği kullanılarak eşdeğer OH ve eşdeğer NCO hesaplanmıştır. Poliol olarak PTMEG1000 kullanıldığında yapılan deneyler ve elde edilen sonuçlar Tablo 7.15'te verilmiştir. Reaksiyonlarda çözücü olarak DMF kullanılmıştır. 14 ve 15. Denemelerde sıcaklık etkisini incelemek için 14. ve 15. Denemelerde sıcaklık ilk önce 75°C'de başlamış, daha sonra 80 °C'ye yükseltilmiş, yapılan bu sıcaklık yükselmesinin etkileri gözlemlenmiştir.

Tablo 7. 15 PTMEG 1000 ve farklı izosiyanatlarla yapılan PU denemeleri

Deney No	Poliol	İzosiyanat	NCO/ OH	DMF, ml	Sıcaklık, °C	Süre, h
1	PTMEG 1000	Mod. MDI	1,0 / 1,0	22	65	3
2			1,2 / 1,0	74	65	3
3			1,1 /1,0	45	65	3
4		OP50 MDI	1,1 /1	34,5	65	3
5			1,1 /1	45	75	3
6			1,1 /1	40,3	75	3
7			1,1 /1	35	75	3
8			1,1 /1	35	75	3
9			1,5/1	52,3	75	3
10			1,5 /1	48,50	75	3
11			1,5 /1	45	75	3
12			1,5 /1	45	75	3,15
13			1,5 /1	45	75	4
14			1,5 /1	40	75 (son 1 saat 85)	4
15			1,5 /1	40	75 (son 1 saat 85)	4
16			1,5 /1	40	75	4,5
17			1,5 /1	40	75	4,5
18			1,5 /1	50	75	6
19			1,5 /1	45	75	4,15
20	PTMEG 1000 & Oxymer (w/w: 50/50)		1,5 /1	40	75	5
21	PTMEG 1000		1,5 /1	40	75	4,5
22			1,5 /1	35	75	5
23			1,5 /1	30	75	5
24			1,5 /1	44	75	5
25			1,5 /1	30	75	6
26			1,5 /1	30	75	5,5
27			1,5 /1	30	75	5,5

Tablo 7.15'te elde edilen sonuçlara göre NCO/OH oranı 1,0/1,0 1,2/1,0 ve 1,1/1,0 olduğu durumlarda düzgün film oluşumu gözlemlenmemiştir.

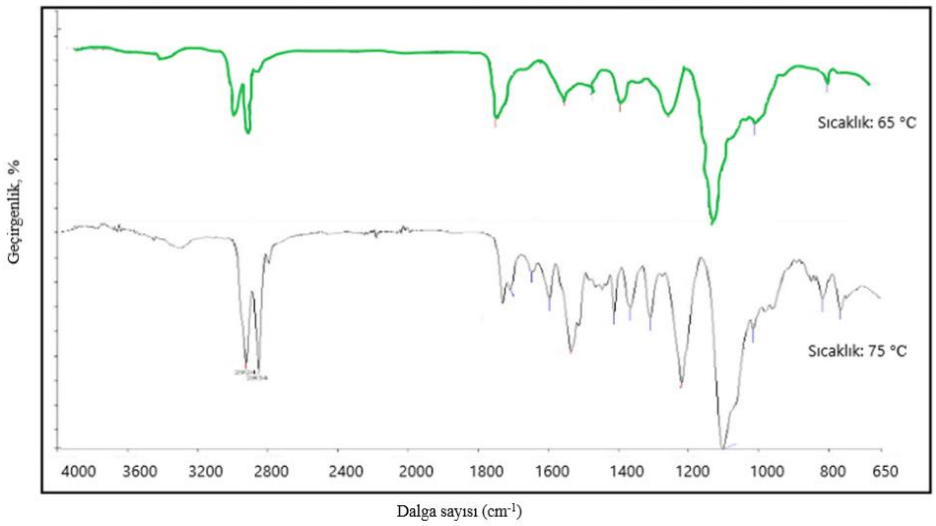
Şekil 7.42'de deney 10 baz alınarak reaksiyon başladıktan 1, 2, 3, 3,5 ve 4 saat sonra FTIR analizi yapılarak N=C=O pikinin değişimi izlenmiştir. 1 ve 2 saatlik süre sonunda 2242 cm^{-1}'de olan N=C=O pikinin keskin bir şekilde görüldüğü, 3 saat sonra yapılan FTIR analizi incelendiğinde ise N=C=O pikinin tamamen kaybolduğu ve 3200-3300 cm^{-1}'de olan N=C=O pikinin oluşmaya başladığı, dolayısı ile sentezin gerçekleştiği görülmüştür. Bu nedenle reaksiyon süresi 4,5 saat olarak belirlenmiştir, bu süre zarfında reaksiyon karışımının içerisinde bulunan tamamen tükendiği görülmüştür.



Şekil 7. 42 PU sentezinde reaksiyon süresinin etkisini belirlemek için FTIR analizi (Deney 10)

İlk 9 deneyde film oluşumu gözlenmemiştir, film oluşmamasının nedenleri irdelendiğinde DMF'in içerisinde nem bulunduğu tespit edilmiş ve moleküler elek kullanılarak DMF içerisinde izosiyanatın yan reaksiyonlara girmesine sebep olan nem giderilmiştir. İlk 9 deneyde izosiyanat ilavesi tek aşamalı olarak gerçekleştirilmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmemiştir. 10.deney ile PU sentezi literatürde veriler ışığında iki basamaklı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada poliol, çözücü, katalizör, izosiyanatın yarısı ilave edilmiş, ikinci aşamada 1 saat sonra kalan izosiyanat reaksiyon karışımına ilave edilmiştir. Son aşamada kalan çözücü ile, zincir uzatıcı reaksiyon karışımına ilave edilerek 3 saat sonunda sentez sonlandırılmış, elde edilen film 120°C'de 24 saat etüvde kürlenmiştir. Bu deneyde reaksiyonun gidişatı FTIR analizi yapılarak izlenmiştir.

Reaksiyon sıcaklığını belirlemek üzere reaksiyon sıcaklıkları 65°C ve 75°C'de tutularak denemeler yapılmıştır. Yapılan denemelerde NCO/OH oranı, çözücü miktarı ve süre sabit tutulmuş sıcaklığının reaksiyonun gidişatı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Şekil 7.43'te reaksiyon sıcaklığının reaksiyonun gidişatı üzerindeki etkisini incelemek adına yapılan FTIR analizi verilmiştir. FTIR analizi incelendiğinde, 65°C ve 75°C'de elde edilen grafiklerdeki piklerin birbiri ile benzer özellikler gönderdiği sonucuna varılmıştır, fakat oluşan filmin yapısının daha dayanıklı olmasından dolayı PU sentezine 75°C sıcaklıkta devam edilmesine karar verilmiştir.



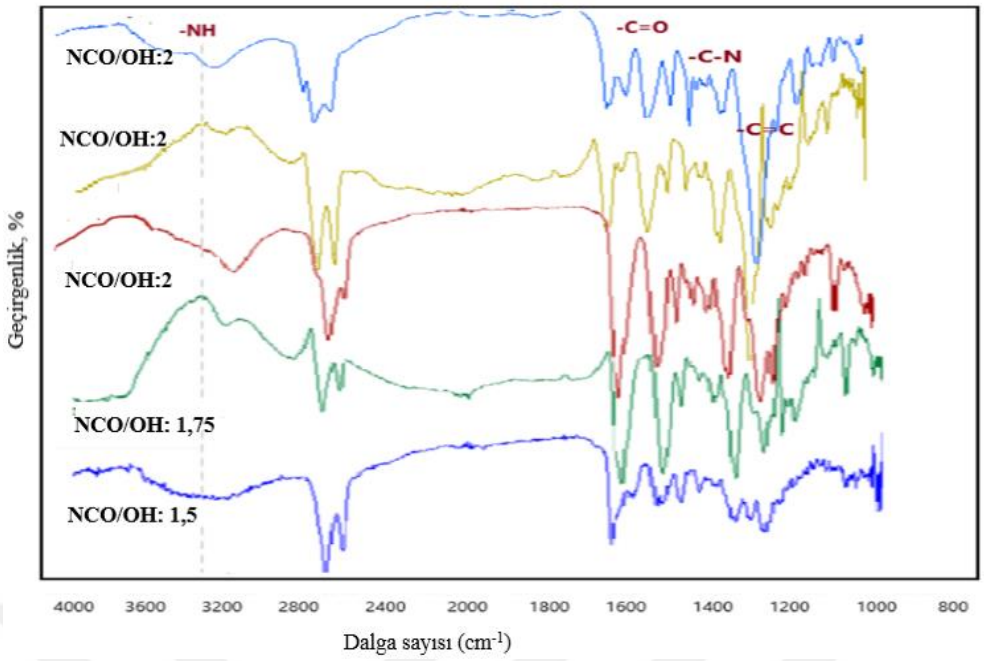
Şekil 7. 43 PU sentezinde reaksiyon sıcaklığının etkisini belirlemek için FTIR analizi

NCO/OH oranı incelemek adına Tablo 7.16'da verilen denemeler yapılmış, izosiyanat miktarının değişmesi ile FTIR analizinde önemli bir değişiklik meydana gelmediği fakat elde edilen PU'nun NCO/OH = 2 olduğunda oldukça katı olduğu bu nedenle film yapımına elverişli olmadığı sonucuna varılmıştır.

Tablo 7. 16 Farklı NCO/OH oranlarında yapılan denemeler

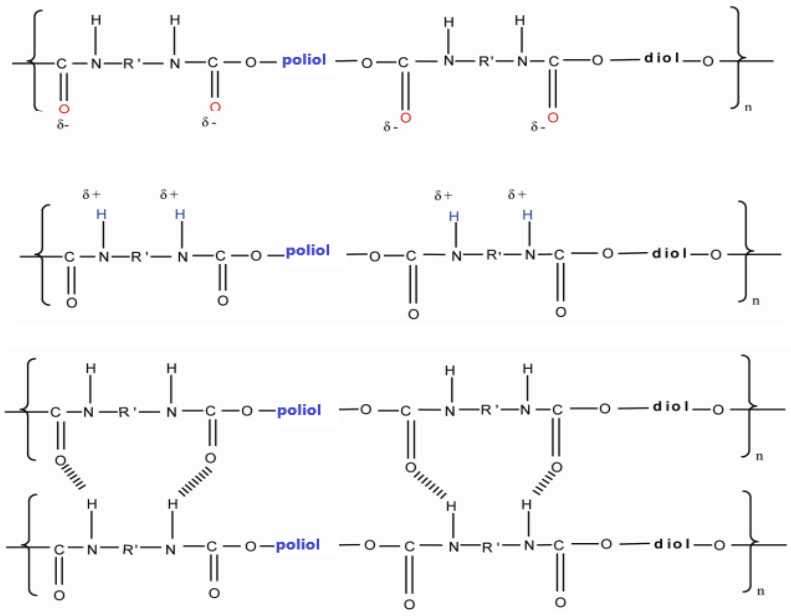
Deney Numarası	Kullanılan Poliol	Kullanılan İzosiyanat	NCO: OH orası	Film Özelliği
28	PTMEG 100	H_{12}MDI	1,5 /1,0	Film kırılgandır.
29		IPDI	1,5 /1,0	Film kırılgandır.
30	PPG 425	H_{12}MDI	1,5 /1,0	Esnek film sentezlenmiştir.
31			2,0/1,0	Film sentezi başarılı olmuş ama kırılgandır.
32	DPG		1,5/1,0	Esnek film sentezlenmiştir.
33	DPG		1,75/1,0	Film sentezi başarılı olmuş ama kırılgandır.
34	DPG		2,0 /1,0	Film sentezi başarılı olmuş ama çok kırılgandır.
35	PPG200		1,5/1,0	Esnek film sentezlenmiştir.
36			2,0/1,0	Film sentezi başarılı olmuş ama çok kırılgandır.
37	PEG200		2,0/1,0	Film sentezi başarılı olmuş ama çok kırılgandır.

Farklı NCO/OH oranlarında yapılan PU sentezleri Şekil 7.44'te verilmiştir. NCO/OH oranı 1,5 / 1,75 ve 2,0 olarak belirlenerek denemeler yapılmıştır.



Şekil 7. 44 PU sentezinde reaksiyon NCO/OH oranını belirlemek için FTIR analizi

Sentezlerde elde edilen filmler incelendiği NCO/OH oranının 2,0/1,0 olması durumdan elde edilen filmin yapısının kırılgan olduğu görülmüştür. NCO/OH oranının PU sentezindeki etkileri incelendiğinde bu oranın artmasının ya da azalmasının nihai ürünün özelliklerinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır ve bu sonuç literatür ile de uyumludur. Şekil 7.45'te üretan gruplarının N-H ve C=O ile hidrojen bağı oluşumu verilmiştir [241].



Şekil 7. 45 Üretan gruplarının NH ve C=O'su arasındaki hidrojen bağları [241]

Şekil 7.45'te görüldüğü üzere, sert segmentte, üretan gruplarının hidrojen, oksijen ve azot atomlarında elektrostatik yükleri vardır ve bu yüklü atomlar, zıt yüklü başka bir atomu çeken dipoller oluşturur. NH'nın oluşturduğu hidrojen bağı proton donörü, C=O üretan grubundan NH'den proton alır. Wong ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada NCO/OH oranının 2,0/1,0 ve 1,0/1,0'e düştüğünde, karbonil –C=O zirvesinin sola kaydığı görülmüştür. Poliol'ün fazlalığı üretan bağının oluşma eğilimini azaltmıştır. PU sistemindeki izosiyanat içeriğinin düşük olmasıyla daha az üretan bağı oluşmakta ve bu da PU zinciri arasında zayıf etkileşime sebebiyet vermektedir [241]. Farklı özelliklere sahip izosiyanatların PU sentezindeki etkisini incelemek adına, aynı poliol ve NCO/OH oranı kullanılarak PU sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemeler ve elde edilen sonuçlar Tablo 7.17'de verilmiştir.

Tablo 7. 17 Kullanılan izosiyanatın PU filmin özelliğine etkisi

Kullanılan poliol	Kullanılan izosiyanat	NCO/OH oranı	Elde edilen PU'nun özelliği
PTMEG 1000	Mod. MDI	1,5/1,0	Yapışkan
	OP 50	1,5/1,0	İyi film
	H_{12}MDI	1,5/1,0	İyi film
	IPDI	1,5/1,0	İyi film & Kırılgan film

Yapılan denemeler neticesinde elde edilen PU'nun özellikleri incelendiğinde reaksiyon koşullarının aşağıdaki gibi olmasına karar verilmiştir. Sentezlerde izosiyanatlar tek başına kullanıldığı gibi belirli oranlarda birbirleri ile karıştırılarak da kullanılabilmektedir. Sentezlere en uygun ve kolay bulunabilir bir izosiyanat olan H_{12}MDI ile devam edilmiştir.

PU sentezi optimum reaksiyon koşulları Tablo 7.18'de verilmiştir.

Tablo 7. 18 PU sentezi optimum reaksiyon koşulları

Parametre	Olması gereken değer
Sıcaklık, °C	75
Reaksiyon süresi, saat	4,5-5
NCO/OH oranı	1,5/1,0
Çözücü oranı	80/20
Katalizör miktarı	0,1%
Zincir uzatıcı miktarı	0,1%
Film kürleşme sıcaklığı, °C	120
Film kürleşme süresi, saat	24

7.8.2 Poliüretan ve Biyo-Poliüretan Filmlerin Özellikleri ve Analizleri

7.8.2.1 Poliüretan Filmlerin Yapısı

Tez kapsamında sentezlenen PU filmlerin yapısı Tablo 7.19'da özetlenmiştir.

Tablo 7. 19 Sentezlenen PU filmlerin yapısı

Poliol Bileşimi		**İzosiyanat**	**PU**	**Filmin Yapısı**
Poliol 1	**Oranı (%)**			
PTMEG 1000	100	Mod. MDI	**PU-1**	Sentez başarılı fakat film oluşumu gözlenmedi.
PTMEG 1000	100	Isonate OP-50	**PU-2**	Dayanıksız, yapışkan film
PTMEG 1000	100	Isonate OP-50	**PU-3**	Yapışkan, kâğıttan ayrılmayan fim
PTMEG 1000	100	Isonate OP-50	**PU-4**	İyi film, fakat gözenekli
PTMEG 1000	100	Isonate OP-50	**PU-5**	İyi film, fakat gözenekli
PTMEG 1000	100	Isonate OP-50	**PU-6**	İyi film, fakat gözenekli
PTMEG 1000	100	Isonate OP-50	**PU-7**	Dayanıksız film
PTMEG 1000	100	H_{12}MDI	**PU-8**	İyi film, esnek, dayanıklı
PTMEG 1000	100	IPDI	**PU-9**	Dayanıksız, kırılgan film
PPG 425	100	H_{12}MDI	**PU-10**	İyi, esnek, dayanıklı film
PPG 425	100	H_{12}MDI	**PU-11**	Dayanıksız kırılgan film
DPG	100	H_{12}MDI	**PU-12**	İyi, esnek film
DPG	100	H_{12}MDI	**PU-13**	Dayanıksız, kırılgan film
DPG	100	H_{12}MDI	**PU-14**	Dayanıksız, kırılgan film
PPG 2000	100	H_{12}MDI	**PU-15**	İyi, esnek, dayanıklı
PPG 2000	100	H_{12}MDI	**PU-16**	Dayanıksız, kırılgan film
PEG 200	100	H_{12}MDI	**PU-17**	Dayanıksız, yapışkan film
PC-1	100	H_{12}MDI	**PU-18**	Kırılgan, dayanıksız film
PPG 425	100	H_{12}MDI	**PU-19**	İyi, esnek, fakat aşırı gözenekli film
PTMG 1000	100	H_{12}MDI	**PU-20**	İyi, esnek, fakat aşırı gözenekli film
PC-1 PPG 425	50 50	H_{12}MDI	**PU-21**	İyi, esnek, dayanıklı film
PC-1 PTMEG 1000	50 50	H_{12}MDI	**PU-22**	Yapışkan yapıda film
PPG 425	100	IPDI	**PU-23**	Çok kırılgan olmayan film
PC-1	100	IPDI	**PU-24**	Dayanıksız, kırılgan film
PC-1 PPG 425	50 50	IPDI	**PU-25**	Dayanıksız, yapışkan film
PC-1 PTMEG 1000	50 50	IPDI	**PU-26**	Dayanıksız, kırılgan film
PC-1 PTMEG 100	70 30	IPDI	**PU-27**	Esnek film
PC-1 PTMEG 1000	50 50	IPDI/ H_{12}MDI (wt:50/50)	**PU-28**	Esnek, fakat dayanıksız film

7.8.2.2 Biyo-Poliüretan Filmlerin Yapısı

Yapılan sentezler neticesinde bazı filmler oldukça esnek ve dayanıklı yapıda olmasına rağmen, bazı filmler gözenekli yapıda ve bazı filmler oldukça kırılgandır. Bu durum kullanılan poliolün OH sayısına, yapısına, NCO/OH oranına, kullanılan poliolün cinsine göre farklılık göstermektedir. BPOL* ile yapılan PU sentezlerinde elde edilen filmlerin yapısı Tablo 7.20'de verilmiştir.

Tablo 7. 20 BPOL* ile yapılan PU sentezlerin elde edilen filmlerin yapısı

Poliol Bileşimi				**PU**	**Filmin Yapısı**
Petrokimyasal Temelli Poliol		**Biyo-Poliol**			
Poliol 1	**Oranı (%)**	**Biyo-poliol**	**Oranı (%)**		
PTMEG 1000	50	**BPOL***	50	**Biyo-PU/1**	İyi, esnek, dayanıklı film
	-	**BPOL***	100	**Biyo-PU/2**	Yapışkan, dayanıksız film
PC-1	50	**BPOL***	50	**Biyo-PU/3**	İyi, esnek, dayanıklı film
PPG 425	50	**BPOL***	50	**Biyo-PU/4**	İyi, oldukça esnek film
PC-1	50	**BPOL***	50	**Biyo-PU/5**	İyi film, hafif kırılgan
PPG 425 PTMEG 1000	25 25	**BPOL***	50	**Biyo-PU/6**	Esnek film, fakat dayanıksız
PPG 425	50	**BPOL***	50	**Biyo-PU/7**	İyi film, fakat dayanıksız
	-	**BPOL***	100	**Biyo-PU/8**	Yapışkan, kağıttan ayrılmayan film
PTMEG 1000	70	**BPOL***	30	**Biyo-PU/9**	Yapışkan, kağıttan ayrılmayan film
PTMEG 1000	50	**BPOL***	50	**Biyo-PU-10**	Esnek, iyi film
PTMEG 1000	30	**BPOL***	70	**Biyo-PU/11**	İyi, esnek, gözenekli film
PPG 425	30	**BPOL***	70	**Biyo-PU/12**	İyi film, ancak gözenekli
PPG 425	50	**BPOL***	50	**Biyo-PU/13**	İyi, esnek, dayanıklı az gözenekli film
PPG 425	70	**BPOL***	30	**Biyo-PU/14**	İyi film, fakat gözenekli
PC-1	30	**BPOL***	70	**Biyo-PU/15**	İyi, esnek dayanıklı, fakat gözenekli
PC-1	50	**BPOL***	50	**Biyo-PU/16**	İyi, esnek, dayanıklı, fakat gözenekli
PC-1	70	**BPOL***	30	**Biyo-PU/17**	İyi, esnek
PTMEG 1000	50	**BPOL***	50	**Biyo-PU/18**	İyi, esnek, dayanıklı
PTMEG 1000	30	**BPOL***	70	**Biyo-PU/19**	İyi, esnek, dayanıklı
PTMEG1000	70	**BPOL***	30	**Biyo-PU/20**	İyi, esnek, fakat gözenekli film
PPG425 PTMEG1000	25 25	**BPOL***	50	**Biyo-PU/21**	İyi, esnek, dayanıklı
PPG 425 PC-1	25 25	**BPOL***	50	**Biyo-PU/22**	İyi, esnek, dayanıklı
PTMEG 1000 PC-1	25 25	**BPOL***	50	**Biyo-PU/23**	İyi, esnek, dayanıklı

BPOL-P ile yapılan PU sentezlerinde elde edilen filmlerin yapısı Tablo 7.21'de verilmiştir.

Tablo 7. 21 BPOL-P ile yapılan PU sentezlerin elde edilen filmlerin yapısı

Poliol Bileşimi				**PU**	**Filmin Yapısı**
Petrokimyasal Temelli Poliol		**Biyo-Poliol**			
Poliol 1	**Oranı (%)**	**Biyo-poliol**	**Oranı (%)**		
	-	**BPOL-P**	100	**Biyo-PU/24**	Yapışkan, kâğıttan ayrılmayan film
PTMEG 1000	70	**BPOL-P**	30	**Biyo-PU/25**	Yapışkan, kâğıttan ayrılmayan film
PTMEG 1000	50	**BPOL-P**	50	**Biyo-PU/26**	Yapışkan, kâğıttan ayrılmayan film
PTMEG 1000	30	**BPOL-P**	70	**Biyo-PU/28**	Yapışkan, kâğıttan ayrılmayan film

BPOL-D ile yapılan PU sentezlerinde elde edilen filmlerin yapısı Tablo 7.22'de verilmiştir.

Tablo 7. 22 BPOL-D ile yapılan PU sentezlerin elde edilen filmlerin yapısı

Poliol Bileşimi				**PU**	**Filmin Yapısı**
Petrokimyasal Temelli Poliol		**Biyo-Poliol**			
Poliol 1	**Oranı (%)**	**Biyo-poliol**	**Oranı (%)**		
	-	**BPOL-D**	100	**Biyo-PU/29**	Sentez başarılı, fakat film oluşumu yok
PTMEG 1000	70	**BPOL-D**	30	**Biyo-PU/30**	Sentez başarılı, fakat film oluşumu yok
PTMEG 1000	50	**BPOL-D**	50	**Biyo-PU/31**	Yapışkan, kâğıttan ayrılmayan film
PTMEG 1000	30	**BPOL-D**	70	**Biyo-PU/32**	Yapışkan, kâğıttan ayrılmayan film

BPOL-PA ile yapılan PU sentezlerinde elde edilen filmlerin yapısı Tablo 7.23'te verilmiştir.

Tablo 7. 23 BPOL-PA ile yapılan PU sentezlerin elde edilen filmlerin yapısı

Poliol Bileşimi				PU	Filmin Yapısı
Petrokimyasal Temelli Poliol		Biyo-Poliol			
Poliol 1	Oranı (%)	Biyo-poliol	Oranı (%)		
PPG 425	30	**BPOL-PA**	70	**Biyo-PU/33**	İyi, esnek, dayanıklı film
PPG 425	50	**BPOL-PA**	50	**Biyo-PU/34**	İyi, esnek, dayanıklı film
PPG 425	70	**BPOL-PA**	30	**Biyo-PU/35**	İyi, esnek, dayanıklı film
PC-2	50	**BPOL-PA**	50	**Biyo-PU/36**	İyi film, fakat kırılgan film
PC-2	50	**BPOL-PA**	50	**Biyo-PU/37**	İyi, esnek, dayanıklı film
PC-2	50	**BPOL-PA**	50	**Biyo-PU/38**	İyi, fakat çok gözenekli film
PC-2	70	**BPOL-PA**	30	**Biyo-PU/39**	İyi, esnek dayanıklı film
PC-2	70	**BPOL-PA**	30	**Biyo-PU/40**	Esnek olmayan film
PC-2	30	**BPOL-PA**	70	**Biyo-PU/41**	Esnek olmayan film
PC-2	30	**BPOL-PA**	70	**Biyo-PU/42**	Esnek olmayan film
PC-2	30	**BPOL-PA**	70	**Biyo-PU/43**	Esnek olmayan film
PC-2 PTMEG 1000	25 25	**BPOL-PA**	50	**Biyo-PU/44**	İyi, esnek, dayanıklı

BPOL-T ile yapılan PU sentezlerinde elde edilen filmlerin yapısı Tablo 7.24'te verilmiştir.

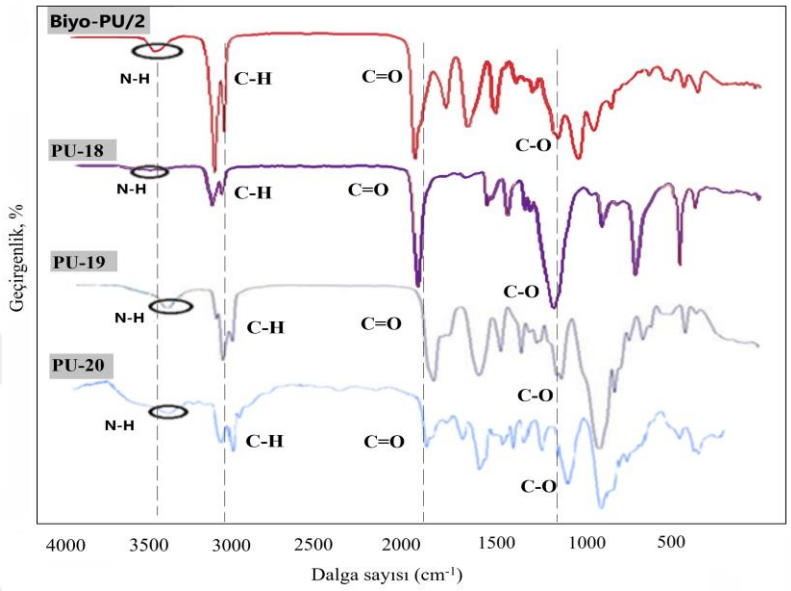
Tablo 7. 24 BPOL-T ile yapılan PU sentezlerin elde edilen filmlerin yapısı

Poliol Bileşimi				PU	Filmin Yapısı
Petrokimyasal Temelli Poliol		Biyo-Poliol			
Poliol 1	Oranı (%)	Biyo-poliol	Oranı (%)		
	-	**BPOL-T**	100	**Biyo-PU/45**	Dayanıksız, esnek olmayan film
PTMEG 1000	50	**BPOL-T**	50	**Biyo-PU/46**	Dayanıksız, esnek olmayan film
PPG 1000	50	**BPOL-T**	50	**Biyo-PU/48**	Dayanıksız, esnek olmayan film
PTMEG 1000	75	**BPOL-T**	25	**Biyo-PU/49**	Dayanıksız, esnek olmayan film

7.8.2.2 Poliüretan ve Biyo-Poliüretan Filmlerin FTIR Analizleri

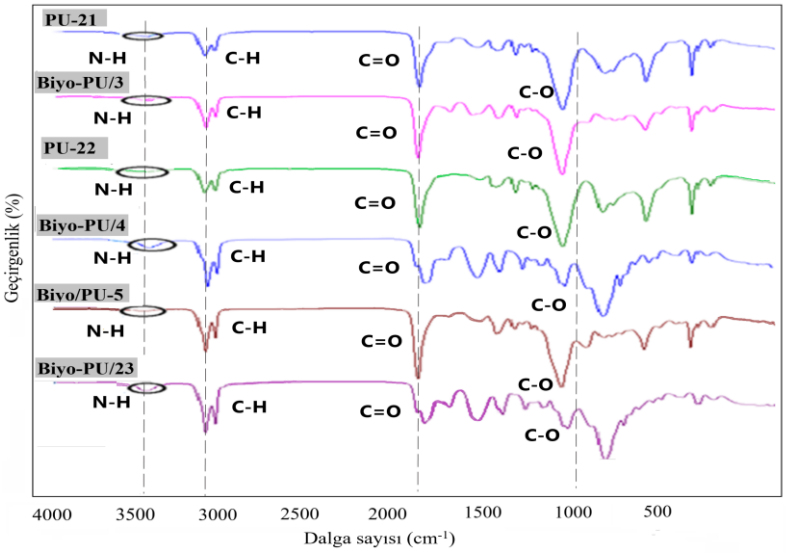
Şekil 7.46'da Biyo-PU/2, PU-18, PU-19 ve PU-20 filmlerinin FTIR analizleri görülmektedir. Biyo-PU/2 100% BPOL* kullanılarak hazırlanan bir PU'dur. PU-

18, PU-19, PU-20'de ise sırası ile PC-1, PPG 425 VE PTMEG 1000 kullanılmıştır. Poliollerin bileşimleri Tablo 6.9 ve Tablo 6.10'da verilmiştir. Ayrıca sırası ile C-H bağlarına ait pikler 2800-3000 cm-1 aralığında, C=O, karbonil gruplarına ait bant 1700-1750 cm-1 aralığında, C-O grubuna ait pikler ise spektrumda 1050-1200 cm-1 aralığında gözlenmektedir. 3400-3500 cm-1 aralığında ortaya çıkan yeni pik, PU sentezini başarılı olarak gerçekleştiğinin kanıtıdır [242, 243, 244].



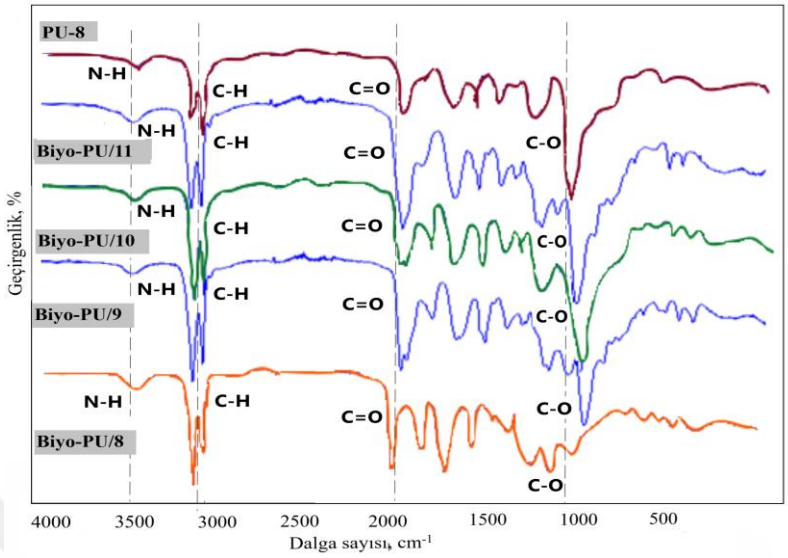
Şekil 7. 46 Biyo-PU/2, PU-18, PU-19 ve PU-20'nin FTIR analizleri

Şekil 7.47'de PU-21, Biyo-PU/3, PU-22, Biyo-PU/4, Biyo-PU/5 ve Biyo-PU/23 filmlerinin FTIR analizleri görülmektedir.



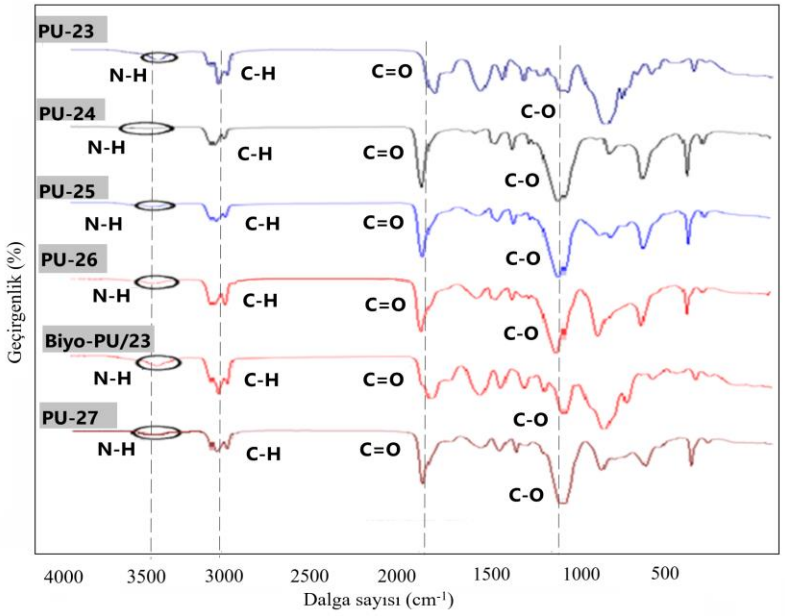
Şekil 7. 47 PU-21, Biyo-PU/3, PU-22, Biyo-PU/4, Biyo-PU/5 ve Biyo-PU/23 filmlerinin FTIR analizleri

Şekil 7.48'da PU-8, Biyo-PU/8, Biyo-PU/9, Biyo-PU/10, Biyo-PU/11 filmlerinin FTIR analizleri görülmektedir. Filmlerin bileşimleri Tablo 6.9 ve Tablo 6.10'da verilmiştir. Şekil 7.48'daki sentezler PTMEG 1000 ve BPOL* kullanılmıştır.



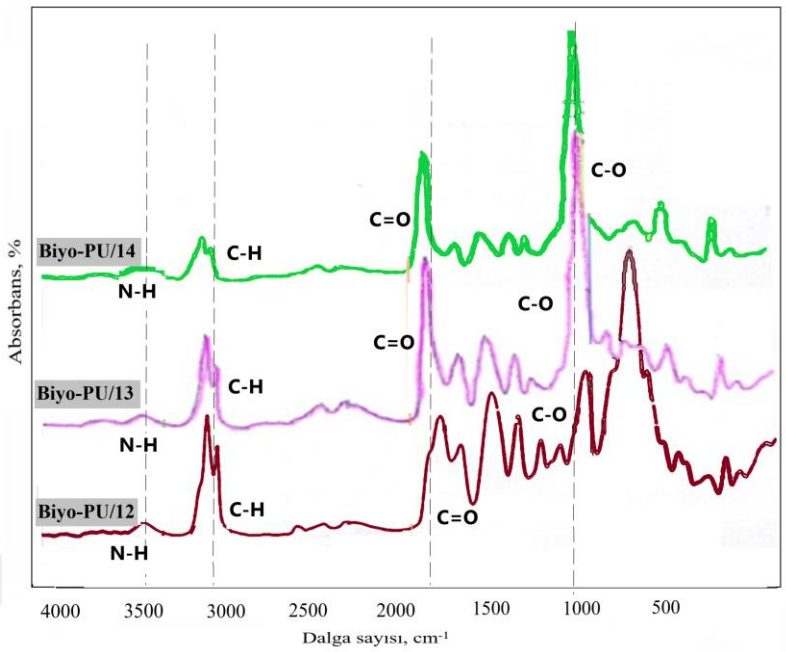
Şekil 7. 48 PU-8, Biyo-PU/8, Biyo-PU/9, Biyo-PU/10, Biyo-PU/11 filmlerinin FTIR analizleri

Şekil 7.49'de PU-23, PU-24, PU-25, PU-26, PU-27 ve Biyo/PU-23'ün FTIR analizleri verilmiştir. PU ve Biyo-PU'ların bileşimi Tablo 6.9 ve Tablo 6.10'da verilmiştir.



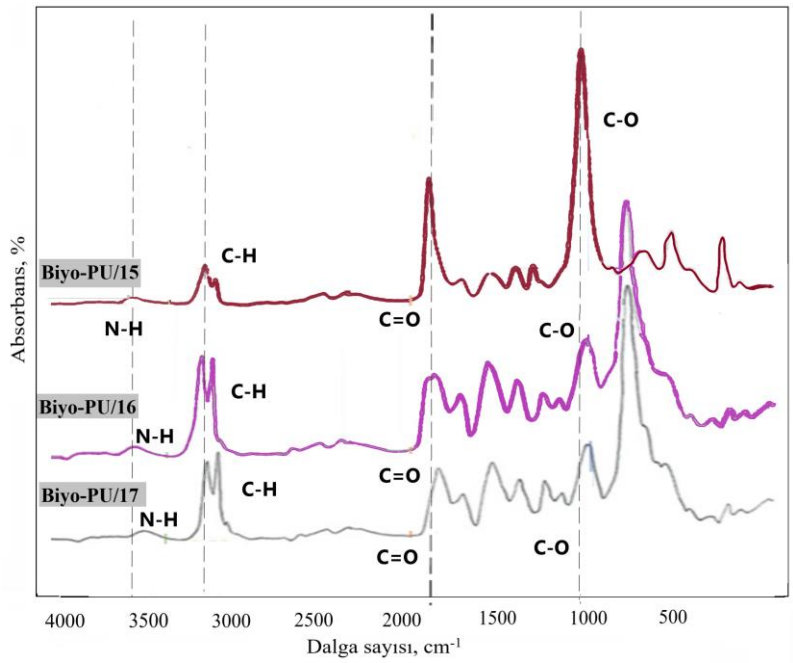
Şekil 7. 49 PU-23, PU-24, PU-25, PU-26, PU-27 ve Biyo/PU-23'ün FTIR analizleri

Şekil 7.50'de Biyo-PU/12, Biyo-PU/13 ve Biyo-PU/14'ün FTIR analizleri verilmiştir. Biyo-PU'ların bileşimi Tablo 6.10'da verilmiştir.



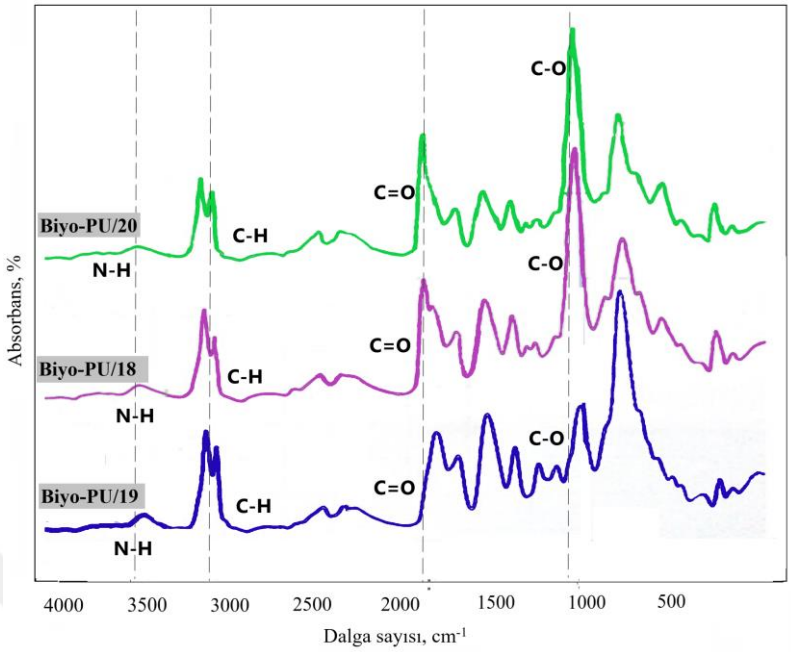
Şekil 7. 50 Biyo-PU/12, Biyo-PU/13 ve Biyo-PU/14'ün FTIR analizleri

Şekil 7.51'de Biyo-PU/15, Biyo-PU/16 ve Biyo-PU/17 filmlerin FTIR analizleri verilmiştir. Biyo-PU'ların bileşimi Tablo 6.10'da verilmiştir.



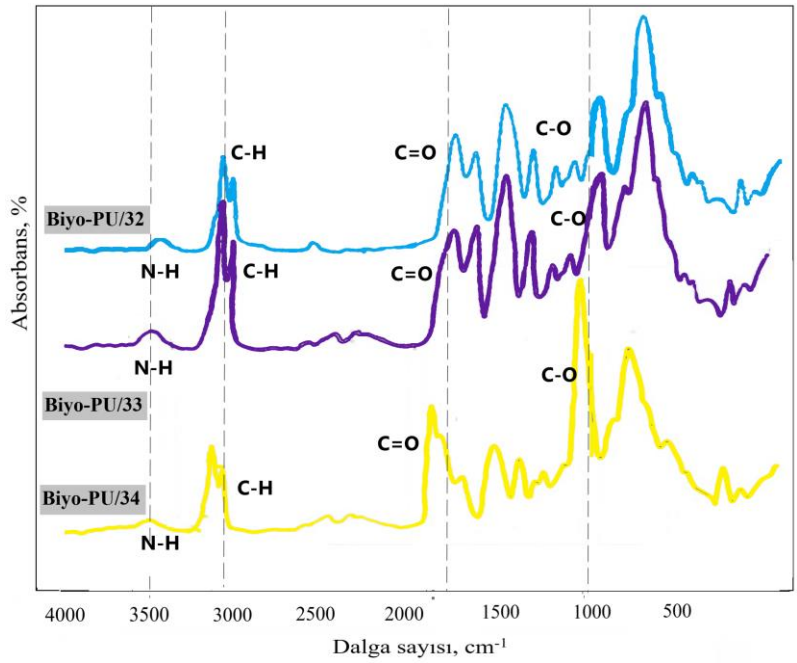
Şekil 7. 51 Biyo-PU/15, Biyo-PU/16 ve Biyo-PU/17 filmlerinin FTIR analizleri

Şekil 7.52'de Biyo-PU/20, Biyo-PU/18 ve Biyo-PU-19 filmlerinin FTIR analizleri görülmektedir. Biyo-PU'ların bileşimi Tablo 6.10'da verilmiştir.



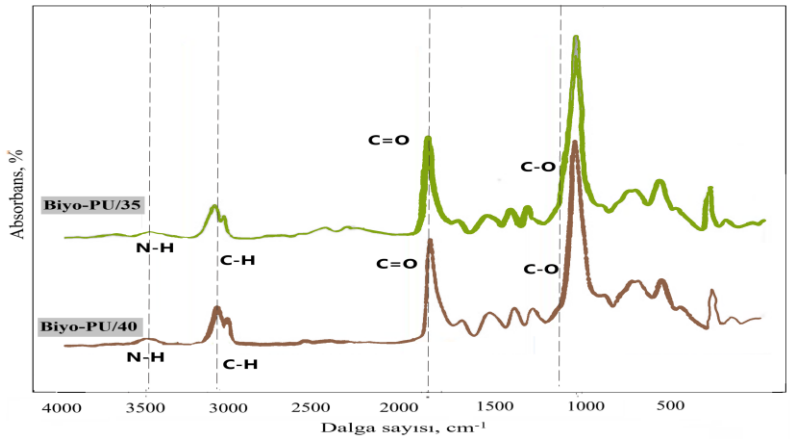
Şekil 7. 52 Biyo-PU/20, Biyo-PU/18 ve Biyo-PU-19 filmlerinin FTIR analizleri

Şekil 7.53'te Biyo-PU/32, Biyo-PU/33 ve Biyo-PU/36 filmlerinin FTIR analizleri görülmektedir. Biyo-PU'ların bileşimi Tablo 6.13'te verilmiştir.



Şekil 7. 53 Biyo-PU/32, Biyo-PU/33 ve Biyo-PU/36 filmlerinin FTIR analizleri

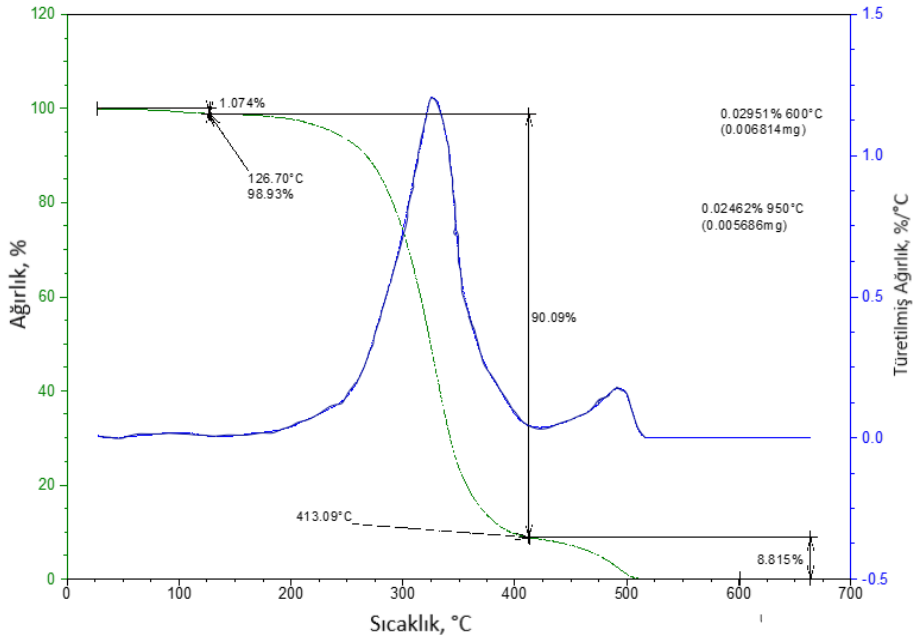
Şekil 7.54'te Biyo-PU/35 ve Biyo-PU/40 filmlerinin FTIR analizleri görülmektedir. Biyo-PU'ların bileşimi Tablo 6.13'te verilmiştir.



Şekil 7. 54 Biyo-PU/35 ve Biyo-PU/40 filmlerinin FTIR analizleri

7.8.2.3 Sentezlenen Poliüretan Filmlerin TGA Analizleri

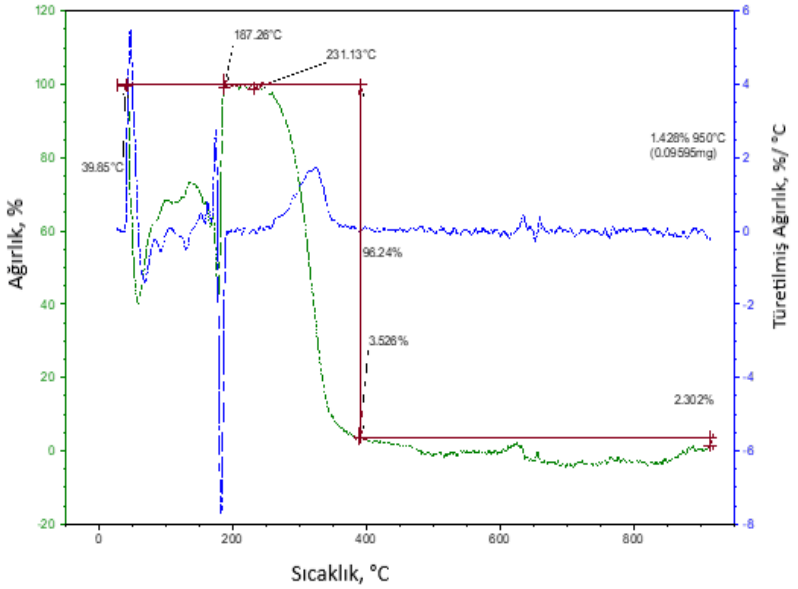
PU filmlerin termal stabilitesini değerlendirmek, ayrışma reaksiyonunu tanımlamak TGA kullanılmaktadır. Genel olarak polimerler belirli bir basınç ve sıcaklıkta ısıtıldıklarında polimerizasyon ve depolimerizasyon olmak üzere iki tür reaksiyon meydana gelir. Örneğin ısıtılan PU izosiyanat ve alkol bileşikleri veya aminler, olefinler ve karbondioksit gibi bileşenlere ayrılır [125]. Tez kapsamında sentezlenen bazı PU'lara TGA analizi yapılmıştır. PU-13'nün TGA analizi Şekil 7.55'te verilmiştir. PU-13'ün bileşimi Tablo 6.9'da verilmiştir.



Şekil 7. 55 PU-13'nin TGA analizi

Şekil 7.56'de görüldüğü gibi termal ağırlık kaybı üç aşamaya ayrılabilir. İlk aşama 100-200°C aralığında olmaktadır. İkinci aşama 200-400°C aralığında gerçekleşmektedir. Bu aşamada PU bünyesindeki sert segment olan izosiyanatlarda kırılmalar meydana gelmektedir, bununla beraber PU zinciri kırılmaya başlamıştır. 126,70 °c'de 1,074 % ağırlık kaybı olmakta, 413,09 °C'ye gelindiğinde ağırlık kaybı çok fazla olmakla birlikte, başlangıç ağırlığının 90,09 %'si kaybedilmektedir. 600 °C'ye gelindiğinde kalıntı miktarı 0,0295%'ye düşmekte, 950°C'de ise kalan miktar 0,02462% olmaktadır.

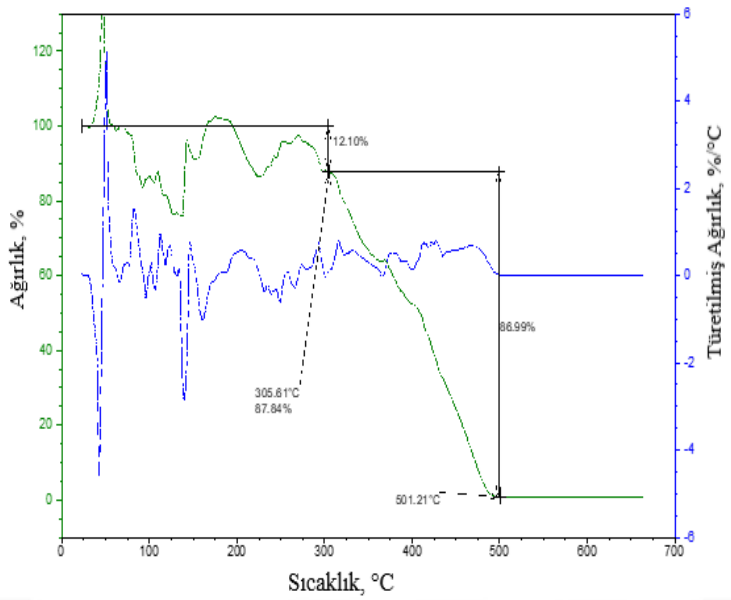
PU-19'un TGA analizi Şekil 7.56'da verilmiştir. PU-19'un bileşimi Tablo 6.9'da verilmiştir.



Şekil 7. 56 PU19'un TGA analizi

İlk aşamada 187,26 °C'de meydana gelen önemsiz miktardaki ağırlık kaybının ardından 231,13 °C'de ilk ağırlık kaybı meydana gelmektedir. En büyük ağırlık kaybı yaklaşık 400°C'de meydana gelmekte, bu aşamada PU başlangıç ağırlığının 96,24'ünü kaybetmektedir. 800 °C'lere çıkıldığında ağırlık kaybı 2,302% olmaktadır, 950 °C'ye gelindiğinde ise kalan miktar 1,48%'dir.

Biyo-PU/CuBTC-2'nin TGA analizi Şekil 7.57'de verilmiştir. İlk yanmanın 305,61°C'de başladığı, 501,21 °C'de tüm organik bileşikler yandığı görülmektedir. Biyo-PU/CuBTC-2'nin bileşimi Tablo 6.15'te verilmiştir.



Şekil 7. 57 Biyo-PU/CuBTC-2'nin TGA analizi

7.8.2.4 Biyo-Poliüretan Filmlerin Kopma Mukavemeti ve Uzama (%) Test Sonuçları

Test edilebilir nitelikte olan filmlere kopma mukavemeti ve uzama (%) testleri yapılarak, ticari olarak temin edilen ve aynı kalınlıkta hazırlanan PU filmlere yapılan testler ile kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.58 ve 7.59'da verilmiştir. Yapılan filmlerin bazılarında film yapısı iyi olmasına rağmen, filmde hazırlama tekniğinde meydana gelen homojensizlikler ya da kürleşme esnasında hava kabarcıklarının oluşması nedeni ile test esnasında filmde yırtılmalar meydana gelmiş bu durum sonuç alınamamasına sebep olmuştur. Testi yapılabilen PU filmlerin listesi Tablo 7.25'te verilmiştir.

Tablo 7. 25 Sentezlenen esnek Biyo-PU filmlerin bileşimi

Petrokimyasal Temelli Poliol 1		**ESO temelli poliol**		**PU**
Poliol 1	**Oran (%)**	**Biyo Poliol**	**Oranı (%)**	
PPG 425	100	-	-	**PU-10**
	100	-	-	**PU-11**
PC-1 PPG 425	50 50	-	-	**PU-24**
PC-1	50	BPOL*	50	**Biyo-PU/3**
PPG 425	50	BPOL*	50	**Biyo-PU/4**
PC -1 PTMEG 1000	70 30			**PU-35**
PTMEG 1000	50	BPOL*	50	**Biyo-PU/10**
PTMEG 1000	30	BPOL*	70	**Biyo-PU/11**
PPG 425	50	BPOL*	50	**Biyo-PU/13**
PC-2	30	BPOL*	70	**Biyo-PU/15**
PC-2	50	BPOL*	50	**Biyo-PU/16**
PC-2	70	BPOL*	30	**Biyo-PU/17**
PTMEG 1000	50	BPOL*	50	**Biyo-PU/18**
PTMEG 1000	30	BPOL*	70	**Biyo-PU/19**
PPG425 PC 2	25 25	BPOL*	50	**Biyo-PU/22**
PPG425 PTMEG 1000	25 25	BPOL*	50	**Biyo-PU/21**
PTMEG 1000 PC 2	25 25	BPOL*	50	**Biyo-PU/23**
PC-2	70	BPOL-PA	30	**Biyo-PU/39**
PC-2 PTMEG 1000	25 25	BPOL-PA	50	**Biyo-PU/44**
PPG 425	50	BPOL-PA	50	**Biyo-PU/34**
PPG 425	30	BPOL-PA	70	**Biyo-PU/33**
PPG 425	70	BPOL-PA	30	**Biyo-PU/35**
PC-2	50	BPOL-PA	50	**Biyo-PU/37**

Petrokimyasal temelli polioller kullanılarak sentezlenen PU filmlerin kopma mukavemeti (N) ve maksimum kuvvette uzama miktarı (mm) test sonuçları Tablo 7.26'da verilmiştir. Kullanılan PU filmlerin bileşimleri Tablo 6.9'da verilmiştir.

Tablo 7. 26 Petrokimyasal temelli polioller kullanılarak sentezlenen PU filmlerin kopma mukavemeti (N) ve maksimum kuvvette uzama miktarı (mm) test sonuçları

PU	**Kopma mukavemeti (N)**	**Maksimum kuvvette uzama (mm)**
PU-24	53,20	93,00
PU-10	176,50	321,68
PU-11	47,50	11,39
PU-35	140,50	380,00

En yüksek mukavemet değerine sahip film PU-10 iken, en yüksek uzama değeri PU-35'de görülmüştür. PU-10 ve PU-11'in bileşimi aynıdır, PU-11'de NCO/OH oranı 1,5, PU-10'da ise 2,0'dir. PU-11 filminde de uzama değerinin yüksek olması beklenmiştir, fakat filmde gözeneklilik olduğundan dolayı test esnasında filmde kopma meydana gelmiştir.

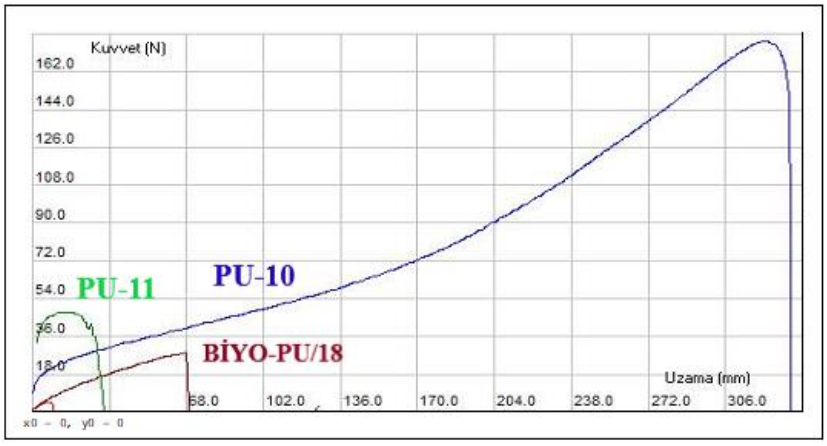
BPOL* kullanılarak sentezlenen PU filmlerin kopma mukavemeti (N) ve maksimum kuvvette uzama miktarı (mm) test sonuçları Tablo 7.27'da verilmiştir. BPOL* kullanılarak yapılan filmlerin bileşimleri Tablo 6.10'da verilmiştir.

Tablo 7. 27 BPOL* kullanılarak sentezlenen PU filmlerin kopma mukavemeti (N) ve maksimum kuvvette uzama miktarı (mm) test sonuçları

PU	Kopma mukavemeti (N)	Maksimum kuvvette uzama (mm)
Biyo-PU/3	160,20	365,00
Biyo-PU/4	25,00	110,00
Biyo-PU/10	5,00	45,90
Biyo-PU/11	5,00	6,31
Biyo-PU/13	8,50	52,55
Biyo-PU/15	9,50	83,49
Biyo-PU/16	6,00	78,40
Biyo-PU/17	6,50	102,14
Biyo-PU/18	28,50	67,11
Biyo-PU/19	7,50	190,77
Biyo-PU/22	6,00	24,57
Biyo-PU/21	5,50	86,49
Biyo-PU/23	8,50	126,42

Tablo 7.27 incelendiğinde en yüksek uzama değerine sahip PU filmlerin sırası ile Biyo-PU/10, Biyo-PU/23, Biyo-PU/19, Biyo-PU/4 ve Biyo-PU-17 olduğu görülmüştür. Tablo 7.26'da verilen PU filmlerin sonuçları ile kıyaslama yapıldığında, Biyo-PU/10'nun en yakın kopma mukavemeti ve maksimum kuvvette uzama değerini sahip olduğu görülmüştür. Biyo-PU/10 50/50 oranında PTMEG 1000 ve BPOL* içeren bir PU'dur.

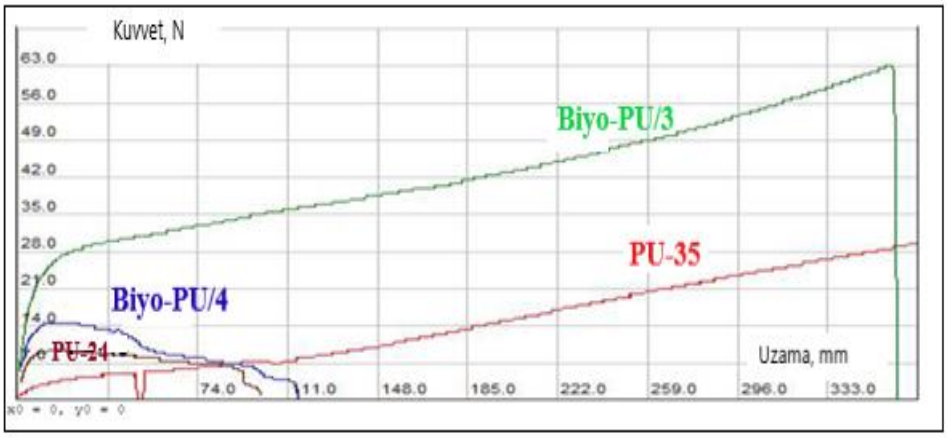
PU-10, PU-11, Biyo-PU/18 ve Biyo-PU/11'nin kopma mukavemeti ve maksimum kuvvette uzama değerlerini gösteren grafik Şekil 7.58'de verilmiştir.



Şekil 7. 58 PU-10, PU-11 ve Biyo-PU/18'in kopma mukavemeti (N) ve maksimum kuvvette uzama test sonuçları

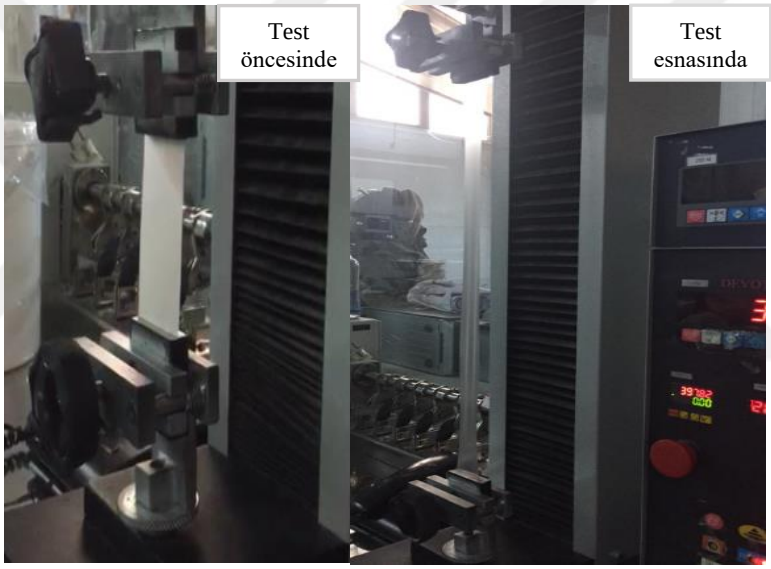
PPG-425 içeren filmlerin genel olarak daha esnek olduğu görülmektedir, bu nedenle PPG-425 diğer petrokimya temelli polioller ile hibrit yapılarak kullanılabileceği gibi aynı zamanda biyo-poliollerle de hibrit yapılarak kullanılabilir. PPG-425 ile sentezlenen filmler hafif yapışkan olduğundan tek başına kullanmaktan ziyade diğer poliollerle hibrit yapılarak kullanılması gerekmektedir, bu sayede yapışkan özelliğinin önüne geçilmiş olacaktır.

Şekil 7.59'da Biyo-PU/3, Biyo-PU/4, PU-24 ve PU-35'in kopma mukavemeti (N) ve maksimum kuvvette uzama test sonuçlarının grafiksel gösterimi verilmiştir.



Şekil 7. 59 Biyo-PU/3, Biyo-PU/4, PU-24 ve PU-35'in kopma mukavemeti (N) ve maksimum kuvvette uzama test sonuçları

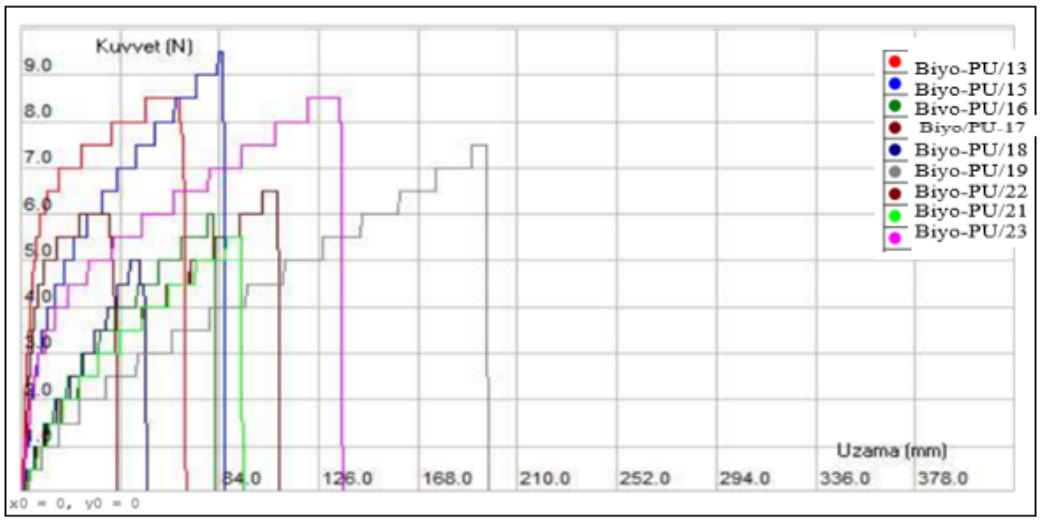
Şekil 7.59 incelendiğinde en yüksek sonucun Biyo-PU/3 filminde elde edildiği, Biyo-PU/3 50/50 oranında PC-1 ve BPOL* içeren bir poliol olduğu görülmektedir. PC-1 sert yapıya sahip bir polioldür, BPOL* ile hibrit halde kullanılarak sentezlenen filme dayanıklılık katmıştır. PPG 425 ve BPOL* içeren Biyo-PU/4 filminde daha önce esnekliğinin iyi olduğu bulunan film sentezi tekrar gerçekleştirilmiş ve sentez başarı ile sonuçlanmış, esnek film elde edilmiştir. PU'nun esnekliği önemli olmakla birlikte film çok ince olduğundan dolayı çok dayanıklı olması beklenmez, esnek film PET, poliamid ya da pamuktan elde edilmiş bir kumaş kullanılarak kopma mukavemeti artırılır. Biyo-PU/3'ün kopma mukavemeti (N) ve uzama (%) testi öncesi ve test esnasında görünümü Şekil 7.60'ta verilmiştir.



Şekil 7. 60 PU-39'un kopma mukavemeti (N) ve uzama (%)

Şekil 7.60 incelendiğinde kopma mukavemetinin çok yüksek olmamasına rağmen PU filmdeki uzamanın oldukça yüksek olduğu görülmüştür, ürünün ticari olarak kullanılabileceği öngörülmektedir.

Şekil 7.61'de Biyo-PU/13, Biyo-PU/15, Biyo-PU/16, Biyo-PU/17, Biyo-PU/18, Biyo-PU/19, Biyo-PU/22, Biyo-PU/21 ve Biyo-PU/23 filmlerinin kopma mukavemeti (N) ve maksimum kuvvette uzama test sonuçlarının grafiksel gösterimi verilmiştir. Bazı filmlerde gözeneklilik olduğundan dolayı, test esnasında deformasyon olan yerden kopma ya da yırtılma meydana gelmiş ve test sonlandırılmıştır.



Şekil 7. 61 Sentezlenen esnek Biyo-PU'ların kopma mukavemeti ve maksimum kuvvette uzama sonuçları

Şekil 7.61'de test sonuçları verilen PU'lar incelendiğinde filmlerin yüzeyinde olan küçük deformasyonlar ve kabarcıklar nedeni ile filmlerin belli bir kuvvete ulaşamadan bu deformasyonların olduğu noktalardan koptuğu görülmüştür. Bu nedenle ilerleyen çalışmalarda PU filmini hazırlamak için film hazırlama düzeneği kullanılacaktır. Filmlerdeki deformasyonlara rağmen uzama değeri yüksek olan filmler belirlenmiştir.

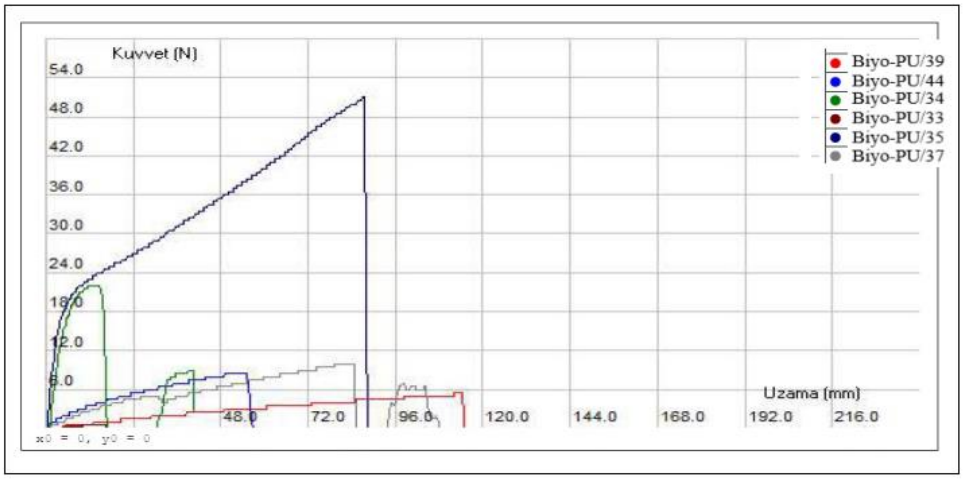
Tablo 7.28'de BPOL-PA kullanılarak sentezlenen filmlerin mukavemet testleri verilmiştir.

Tablo 7. 28 BPOL-PA kullanılarak sentezlenen filmlerin mukavemet testleri

PU	Kopma mukavemeti (N)	Maksimum kuvvette uzama (mm)
Biyo-PU/39	5,5	112,14
Biyo-PU/44	8,5	48,98
Biyo-PU/34	22,0	11,52
Biyo-PU/33	0,6	15,85
Biyo-PU/35	51,0	86,82
Biyo-PU/37	10,0	79,25

Şekil 7.62'de BPOL-PA ile sentezlenen esnek filmlerin kopma mukavemeti (N) ve maksimum kuvvette uzama test sonuçlarının grafiksel gösterimi verilmiştir. Şekil 7.62'de en yüksek uzama miktarına sahip olan film Biyo-PU/39'dadir, fakat

filmin kopma mukavemeti değeri düşüktür. Biyo-PU/39 bileşiminde BPOL-PA ve PC-2 bulunmaktadır. Film üzerinde bulunan kabarcıklar nedeni ile çok çabuk kopmuş olmasına rağmen esnekliği oldukça iyidir. Biyo-PU/37'nın uzama değeri de oldukça yüksektir, bu poliol 50% oranında BPOL-PA ve 50% PC-2 kullanıldığında uzama değerinin Biyo-PU/39'a göre 29,07% düştüğü görülmektedir. PPG 425 70% ve BPOL-PA 30% kullanıldığında ise en yüksek mukavemet değeri elde edilmiştir. Bu değer en esnek film olan Biyo-PU/39'a göre çok yüksektir.



Şekil 7. 62 Biyo-PU/33, Biyo-PU/34, Biyo-PU/35, Biyo-PU/37, Biyo-PU/39 ve Biyo-PU/44'ün kopma mukavemeti (N) ve uzama (%) test sonuçları

Ayrıca ticari olarak temin edilen Larithane ECO B 101 ile hazırlanan PU filmlerin kopma mukavemeti (N) ve uzama (mm) test sonuçları yapılarak, sentezlenen biyo-PU'lar ile kıyaslanmıştır. Elde edilen filmlerin kopma mukavemeti ve maksimum kuvvette uzama (mm) değerleri Tablo 7.29'da verilmiştir.

Tablo 7. 29 Ticari PU filmlerin kopma mukavemeti ve maksimum kuvvette uzama (mm) değerleri

PU	Kopma mukavemeti (N)	Maksimum kuvvette uzama (mm)
Biyo-PU (Laripur RS 312)	49,5	377
Aromatik PU (Laripur 075/88)	56,0	357
Aromatik polieter PU (Larithane CS 38S)	54,5	356

Tablo 7.29'da verilen sonuçlar incelendiğinde elde edilen sonuçların Tablo 7.25'te verilen BPOL* kullanılarak sentezlenen hazırlanan filmlerden elde edilen sonuçlara oldukça yakın olduğu görülmüştür.

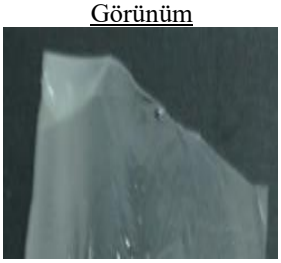
7.8.2.5 Sentezlenen Biyo-Poliüretan Filmlerin Yaşlandırma Test Sonuçları

Sentezlenen PU filmlerden bazıları PU'nun sıcaklık ve nem % altında deformasyonunu görmek adına, 7 hafta bekletilerek haftalık fiziksel deformasyonları incelenmiş, deformasyonlar, renk değişimleri, yüzeyde meydana diğer istenmeyen durumlar not edilmiştir. Testler, lastik ve plastik kaplı kumaşlar-hızlandırılmış yaşlandırma testleri test metoduna göre yaşlandırma testinin 1. 3. 5. ve 7. hafta sonundaki test sonuçları bir önceki değerlendirme zamanındaki haline göre karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Yaşlandırma testleri 70 °C sıcaklık ve 95% nem değerinin korunduğu iklimlendirme kabininde gerçekleştirilmiştir. Filmler iklimlendirme kabinine birbiri ile temas etmeyecek şekilde yerleştirilmiş, bütün filmlerin eşit şekilde sıcaklık ve neme maruz kalmaları için plakalar üzerine yerleştirilmiştir. ISO 1419:2018 metoduna göre test numunelerinin 2 haftalık periyotlar halinde kabinden çıkarılmış, oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış, değerlendirme aşamasında fotoğrafları çekilmiş, çekilen fotoğraflar orijinal numune ve bir önceki değerlendirme sonuçları ile kıyaslanmıştır. Değerlendirme yapılırken filmlerin homojen dağılmamasından dolayı gözlemlenen deformasyonlar değerlendirme kapsamı dışında tutulmuştur.

Tablo 7.30, Tablo 7.31 ve Tablo 7.32'de BPOL* ve farklı petrokimyasal PU'lar kullanılarak sentezlenen PU filmlerinin 1. ve 3. hafta sonundaki deformasyonları değerlendirilmiş ve fotoğrafları verilmiştir. Tablo 7.33, Tablo 7.34 ve Tablo 7.35'te BPOL* ve farklı petrokimyasal PU'lar kullanılarak sentezlenen PU filmlerinin 5. ve 7. hafta sonundaki deformasyonları değerlendirilmiş ve fotoğrafları verilmiştir. Testi yapılan Biyo-PU'lar sırası ile Biyo-PU/13, Biyo-PU/15, Biyo-PU/16, Biyo-PU/17, Biyo-PU/18, Biyo-PU/19, Biyo-PU/21, Biyo-PU/22, Biyo-PU/23'tür

Biyo-PU/14, Biyo-PU/15 ve Biyo-PU/16 filmlerinin yaşlandırma test sonuçları Tablo 7.30'da verilmiştir.

Tablo 7. 30 Biyo-PU/13, Biyo-PU/15 ve Biyo-PU/16 filmlerinin yaşlandırma test sonuçları (1. ve 3. hafta)

Biyo-PU	Sentezlenen filmin görünümü (Kabine konulmadan önce)	Test Değerlendirmeleri Test metodu: ISO 1421:1998 Test koşulları: 70°C, 95 % bağıl nem 1.hafta sonunda değerlendirilen filmin görünümü	3.hafta sonunda değerlendirilen filmlerin görünümü
Biyo-PU/13		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon gözlenmemesine rağmen hafif renk değişimi gözlenmedi.	Görünüm  DeğerlendirmeFilmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon gözlenmemesine rağmen hafif renk değişimi gözlenmedi.
Biyo-PU/15		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon gözlenmemesine rağmen hafif renk değişimi gözlenmedi.	Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon gözlenmemesine rağmen renk değişimi gözlendi, renk koyulaştı, PU yapısı sertleşti.
Biyo-PU/16		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, herhangi bir renk değişimi gözlemlenmedi.	Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon gözlenmemesine rağmen renk değişimi gözlendi, renk koyulaştı, PU yapısı sertleşti.

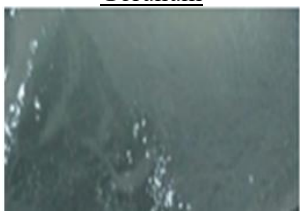
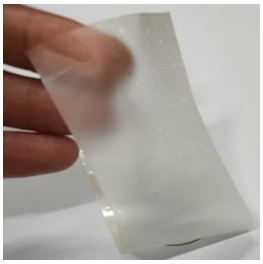
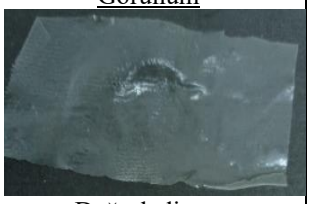
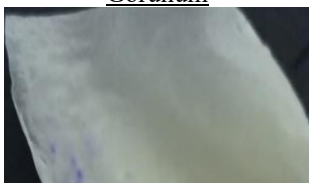
Biyo-PU/17, Biyo-PU/18 ve Biyo-PU/19 filmlerinin yaşlandırma test sonuçları Tablo 7.31'de verilmiştir.

Tablo 7. 31 Biyo-PU/17, Biyo-PU/18 ve Biyo-PU/19 filmlerinin yaşlandırma sonucu (1. ve 3. hafta)

Biyo-PU	Sentezlenen filmin görünümü (Kabine konulmadan önce)	Test Değerlendirmeleri Test metodu: ISO 1421:1998 Test koşulları: 70°C, 95 % bağıl nem 1.hafta sonunda değerlendirilen filmin görünümü	Test Değerlendirmeleri Test metodu: ISO 1421:1998 Test koşulları: 70°C, 95 % bağıl nem 3.hafta sonunda değerlendirilen filmlerin görünümü
Biyo-PU/17		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, herhangi bir renk değişimi gözlemlenmedi.	Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, herhangi bir renk değişimi gözlemlenmedi.
Biyo/PU-18		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, herhangi bir renk değişimi gözlemlenmedi.	Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk filmin bazı yerlerinde koyulaştı.
Biyo/PU-19		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, filmin bazı yerlerinde hafif renk değişimi gözlendi.	Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk çok koyulaştı.

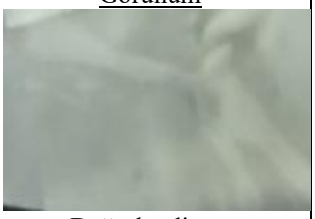
Tablo 7.32'de Biyo-PU/21, Biyo-PU/22 ve Biyo-PU/23 filmlerinin 1. ve 3. hafta sonundaki ISO 1419:2018'e göre yaşlandırma testi sonuçları verilmiştir.

Tablo 7. 32 Biyo-PU/21, Biyo-PU/22 ve Biyo-PU/23 filmlerinin yaşlandırma sonucu (1. ve 3. hafta)

Biyo-PU	**Sentezlenen filmin görünümü (Kabine konulmadan önce)**	**Test Değerlendirmeleri** Test metodu: ISO 1421:1998 Test koşulları: 70°C, 95 % bağıl nem **1.hafta sonunda değerlendirilen filmin görünümü**	**3.hafta sonunda değerlendirilen filmlerin görünümü**
Biyo-PU/21		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, herhangi bir renk değişimi gözlemlenmedi.	Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, filmin bazı yerlerinde hafif renk değişimi gözlendi.
Biyo-PU/22		Görünüm  Değerledirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, herhangi bir renk değişimi gözlemlenmedi.	Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, filmin bazı yerlerinde hafif renk değişimi gözlendi.
Biyo-PU/23		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, herhangi bir renk değişimi gözlemlenmedi.	Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, herhangi bir renk değişimi gözlendi.

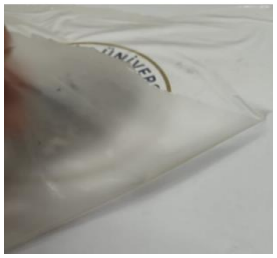
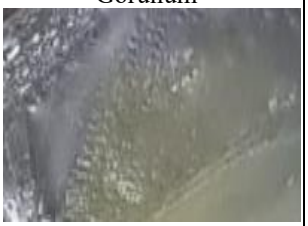
Tablo 7.33'te Biyo-PU/13, Biyo-PU/15 ve Biyo-PU/16 filmlerinin 5. ve 7. hafta sonundaki ISO 1419:2018'e göre yaşlandırma testi sonuçları verilmiştir.

Tablo 7. 33 Biyo-PU/21, Biyo-PU/22 ve Biyo-PU/23 filmlerinin yaşlandırma sonucu (5. ve 7. hafta)

Biyo-PU	Sentezlenen filmin görünümü (Kabine konulmadan önce)	Test Değerlendirmeleri Test metodu: ISO 1421:1998 Test koşulları: 70°C, 95 % bağıl nem 5.hafta sonunda değerlendirilen filmin görünümü	7.hafta sonunda değerlendirilen filmlerin görünümü
Biyo/PU-13		Görünüm  Değerlendirme Filmde renk değişimi, yer yer yapışmalar meydana geldi, renk koyulaştı.	Görünüm  Değerlendirme Filmin rengi koyu sarı rengi oldu, filmin yapısı bozuldu ve çok yapışkan hale geldi.
Biyo-PU/18		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, çok hafif renk değişimi gözlemlendi.	Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, filmin bazı yerlerinde hafif renk değişimi gözlendi. Hafif yapışma meydana geldi.
Biyo-PU/19		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, çok hafif renk değişimi gözlemlendi.	Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk değişimi gözlemlenmedi ve bazı yerlerde hafif yapışmalar meydana geldi.

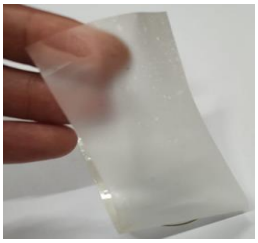
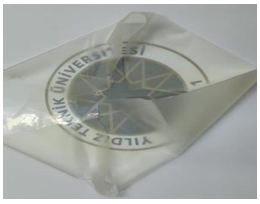
Tablo 7.34'te Biyo-PU/17, Biyo-PU/18 ve Biyo-PU/19 filmlerinin 5. ve 7. hafta sonundaki ISO 1419:2018'e göre yaşlandırma testi sonuçları verilmiştir.

Tablo 7. 34 Biyo-PU/21, Biyo-PU/22 ve Biyo-PU/23 filmlerinin yaşlandırma sonucu (5. ve 7. hafta)

Biyo-PU	Sentezlenen filmin görünümü (Kabine konulmadan önce)	Test Değerlendirmeleri Test metodu: ISO 1421:1998 Test koşulları: 70°C, 95 % bağıl nem **5.hafta sonunda değerlendirilen filmin görünümü**	**7.hafta sonunda değerlendirilen filmlerin görünümü**
Biyo-PU/21		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, herhangi bir renk değişimi gözlemlenmedi.	Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, çok hafif renk değişimi gözlemlendi.
Biyo/PU-22		Görünüm  Değerlendirme Filmin rengi çok koyulaştı, film oldukça yapışkan bir hale geldi.	Görünüm  Değerlendirme Filmin rengi çok koyulaştı, film yapışkan bir hale geldi, filmde büzüşmeler meydana geldi.
Biyo/PU-23		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk değişimi gözlemlenmedi.	Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk değişimi ve bölgesel yapışmalar meydana geldi

Tablo 7.35'te Biyo-PU/21, Biyo-PU/22 ve Biyo-PU/23 filmlerinin 5. ve 7. hafta sonundaki ISO 1419:2018'e göre yaşlandırma testi sonuçları verilmiştir.

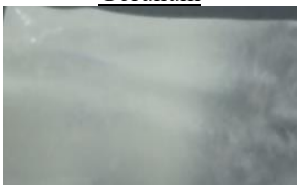
Tablo 7. 35 Biyo-PU/21, Biyo-PU/22 ve Biyo-PU/23 filmlerinin yaşlandırma sonucu (5. ve 7. hafta)

Biyo-PU	**Sentezlenen filmin görünümü (Kabine konulmadan önce)**	**Test Değerlendirmeleri** Test metodu: ISO 1421:1998 Test koşulları: 70°C, 95 % bağıl nem	
		5.hafta sonunda değerlendirilen filmin görünümü	**7.hafta sonunda değerlendirilen filmin görünümü**
Biyo-PU/21		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon yok, hafif renk değişimi gözlendi.	Görünüm  Değerlendirme Deformasyon yok, çok hafif renk değişimi gözlemlendi
Biyo-PU/22		Görünüm  Değerlendirme Deformasyon yok, hafif yapışmalar oluştu.	Görünüm  Değerlendirme Renk değişimi ve yapışmalar meydana geldi, filmin yapısı bozuldu. Filmde bazı yerlerde büzüşmeler meydana geldi.
Biyo/PU-23		Görünüm  Değerlendirme Deformasyon yok, renk değişimi gözlenmedi.	Görünüm  Değerlendirme Deformasyon yok, hafif renk değişimi gözlemlendi.

Tablo 7.36, Tablo 7.37, Tablo 7.38 ve Tablo 7.39'da BPOL-PA ile yapılan PU filmlerin ISO 1419:2018 metoduna göre yaşlandırma testi sonuçları bir önceki değerlendirme zamanındaki haline göre karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 7.36'da Biyo-PU/39, Biyo-PU/44 ve Biyo-PU/34 filmlerinin 1. ve 3. Hafta yaşlandırma test sonuçları verilmiştir.

Tablo 7. 36 Biyo-PU/39, Biyo-PU/44 ve Biyo-PU/34 filmlerinin yaşlandırma sonucu (1. ve 3. hafta)

Biyo-PU	**Sentezlenen filmin görünümü (Kabine konulmadan önce)**	**Test Değerlendirmeleri** Test metodu: ISO 1421:1998 Test koşulları: 70°C, 95 % bağıl nem **1.hafta sonunda değerlendirilen filmin görünümü**	**3.hafta sonunda değerlendirilen filmin görünümü**
PBiyo-PU/39		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, hafif renk değişimi gözlemlenmedi.	Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, bazı yerlerde renkte koyulaşma gözlemlendi.
Biyo-PU/44		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk değişimi gözlemlenmedi.	Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, bazı yerlerde renkte koyulaşma gözlemlendi.
Biyo-PU/34		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk değişimi gözlemlenmedi.	Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, bazı yerlerde renkte koyulaşma gözlemlendi.

Tablo 7.37'de Biyo-PU/33, Biyo-PU/35 ve Biyo-PU/37 filmlerinin 1. ve 3. hafta yaşlandırma test sonuçları verilmiştir.

Tablo 7. 37 Biyo-PU/33, Biyo-PU/35, Biyo-PU/37 filmlerinin yaşlandırma sonucu (1. ve 3. hafta)

Biyo-PU	**Sentezlenen filmin görünümü (Kabine konulmadan önce)**	**Test Değerlendirmeleri** Test metodu: ISO 1421:1998 Test koşulları: 70°C, 95 % bağıl nem **1.hafta sonunda değerlendirilen filmin görünümü**	**3.hafta sonunda değerlendirilen filmin görünümü**
Biyo-PU/33		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk değişimi gözlemlenmedi.	Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk değişimi gözlemlenmedi.
Biyo-PU/35		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk değişimi gözlemlenmedi.	Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk koyulaştı.
Biyo-PU/37		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk değişimi gözlemlenmedi.	Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk koyulaştı.

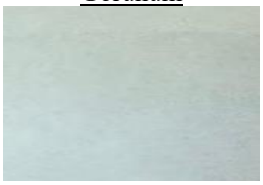
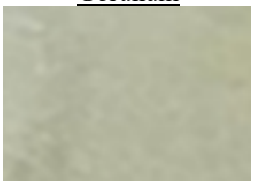
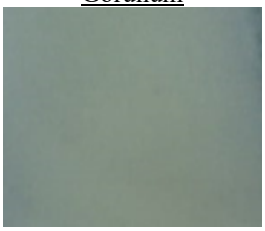
Tablo 7.37'de Biyo-PU/33, Biyo-PU/35 ve Biyo-PU/37 filmlerinin 1. ve 3. hafta yaşlandırma test sonuçları verilmiştir.

Tablo 7. 38 Biyo-PU/38, Biyo-PU/43 ve Biyo-PU/33 filmlerinin yaşlandırma sonucu (5. ve 7. hafta)

PU	Sentezlenen filmin görünümü (Kabine konulmadan önce)	Test Değerlendirmeleri Test metodu: ISO 1421:1998 Test koşulları: 70°C, 95 % bağıl nem **5.hafta sonunda değerlendirilen filmin görünümü**	**7.hafta sonunda değerlendirilen filmlerin görünümü**
Biyo-PU/39		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk değişimi gözlemlendi.	Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk koyulaştı.
Biyo-PU/44		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk değişimi gözlemlendi.	Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk değişimi gözlemlendi.
Biyo-PU/34		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk değişimi gözlemlendi.	Değerlendirme  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk değişimi gözlemlendi.

Tablo 7.39'da Biyo-PU/33, Biyo-PU/35 ve Biyo-37 filmlerinin 5. ve 7. hafta yaşlandırma test sonuçları verilmiştir.

Tablo 7. 39 Biyo-PU/33, Biyo-PU/35, Biyo-PU/37 filmlerinin yaşlandırma sonucu (5. ve 7. hafta)

PU	Sentezlenen filmin görünümü (Kabine konulmadan önce)	Test Değerlendirmeleri Test metodu: ISO 1421:1998 Test koşulları: 70°C, 95 % bağıl nem **5.hafta sonunda değerlendirilen filmin görünümü**	**7.hafta sonunda değerlendirilen filmlerin görünümü**
PU-33		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk değişimi gözlemlendi.	Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk değişimi gözlemlendi.
PU-35		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk koyulaştı.	Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk koyulaştı
PU-37		Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk değişimi gözlemlendi.	Görünüm  Değerlendirme Filmin yüzeyinde herhangi bir deformasyon meydana gelmedi, renk koyulaştı.

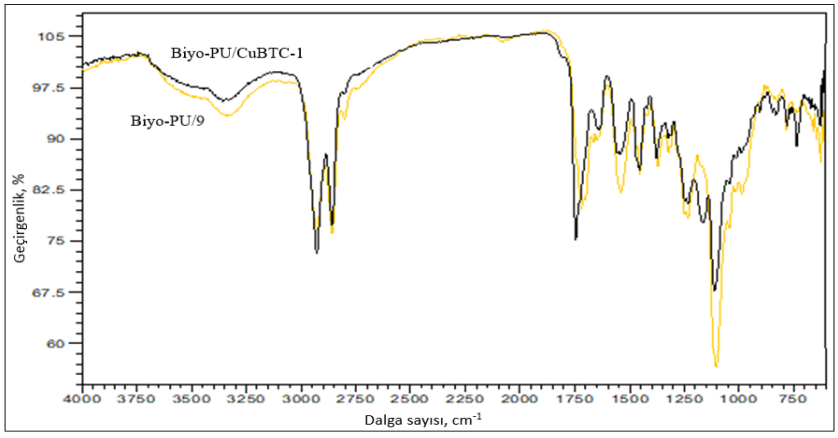
7.8.3. Sentezlenen PU/CuBTC, Biyo-PU/CuBTC ve Biyo-PU/ZIF-8 Nanokompozitlerinin Film Özellikleri

Sentezlenen PU/CuBTC, Biyo-PU/CuBTC ve Biyo-PU/ZIF-8 nanokompozit filmlerinin özellikleri Tablo 7.40'da verilmiştir.

Tablo 7. 40 Sentezlenen PU/CuBTC, Biyo-PU/CuBTC ve Biyo-PU/ZIF-8 nanokompozit filmlerinin fiziksel yapısı

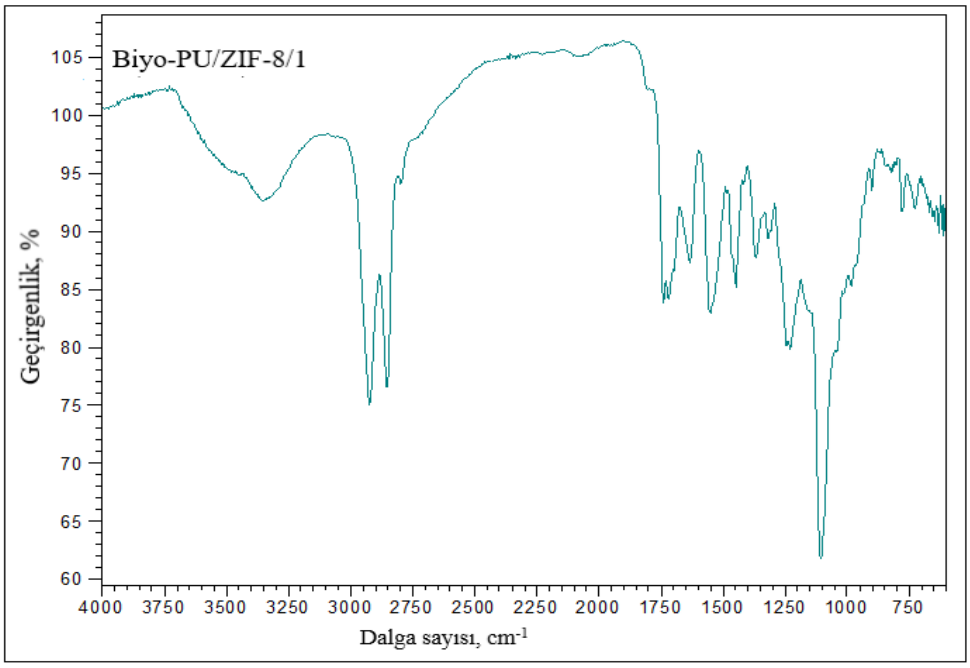
Poliol Bileşimi				İzosiyanat	MOF (%)	PU	Filmin Fiziksel Yapısı
Petrokimya temelli poliol	Oran (%)	Biyo-poliol	Oran				
PTMEG 1000	100	-		Isonate OP-50	3	**PU/CuBTC-1**	Kırılgan film
PTMEG 1000	100	-			1	**PU/CuBTC-2**	Kırılgan film
PTMEG 1000	100	-			0,5	**PU/CuBTC-3**	Kırılgan film
PTMEG 1000	70	BPOL*	30	H_{12}MDI	1	**Biyo-PU/CuBTC-1**	Esnek film
PTMEG 1000	50	BPOL*	50		1	**Biyo-PU/CuBTC-2**	Esnek film
PTMEG 1000	30	BPOL*	70		1	**Biyo-PU/CuBTC-3**	Yapışkan film
PTMEG 1000	50	BPOL*	50		1	**Biyo-PU/ZIF-8/1**	Esnek film
PTMEG 1000	30	BPOL*	70		1	**Biyo-PU/ZIF-8/2**	Yapışkan film

Biyo-PU/CuBTC-1 ve Biyo-PU/9'un karşılaştırmalı FTIR analizleri Şekil 7.63'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Biyo-PU/CuBTC-1'in FTIR analizinde CuBTC'den kaynaklanan spesifikler pikler mevcuttur, fakat genel olarak FTIR analizi incelendiğinde Biyo-PU/CuBTC-1'in, Biyo-PU/9 ile benzer piklere sahip olduğu görülmüştür. Bu durum Biyo-PU ve Biyo-PU/CuBTC-1'in sentezinin başarılı olduğunu göstermiştir. PU içerisine sentez esnasında CuBTC ilave edildiğinde 1400-1450 cm^{-1} ve 1350-1370 cm^{-1} bantlarında CuBTC içerisinde yer alan karboksilat gruplarının yapısından dolayı asimetrik ve simetrik gerilme oluşturan pikler meydana gelmiştir.



Şekil 7. 63 Biyo-PU/CuBTC-1 ve Biyo-PU/9'un FTIR analizi

Biyo-PU/ZIF-8/1'in FTIR analizi Şekil 7.64'te verilmiştir.



Şekil 7. 64 Biyo-PU/ZIF-8/1'in FTIR analizi

7.8.4 Biyo-PU/CuBTC/PET'in Mukavemet Test Sonuçları

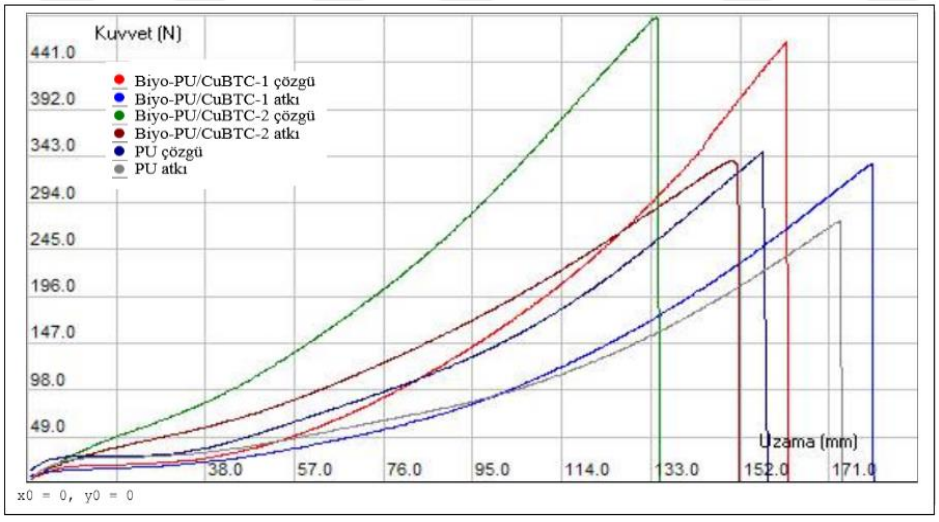
Sentez esnasında CuBTC katkısı ilave edildikten sonra elde edilen PU, Biyo-PU/CuBTC-1 ve Biyo-PU/CuBTC-2 baget yardımı ile transfer kâğıdı yerine homojen olabilecek şekilde 105 g/m^2 ağırlıktaki PET kumaşa çekilmiş ve elde edilen kumaşlar etüvde 100 °C'de 1 gün bekletildikten sonra kopma mukavemeti (N) ve uzama (%) ile yırtılma mukavemeti (N) testlerine tabi tutulmuştur, elde edilen sonuçlar Tablo 7.39'da verilmiştir. Elde edilen PU filmin yaklaşık ağırlığı Biyo-PU/CuBTC-1 için 153 ve Biyo-PU/CuBTC-2 için 155 g/m^2'dir. Elde edilen kaplamalı kumaşlar ticari olarak satılan 150 g/m^2 ağırlığındaki PU kaplamalı kumaş ile karşılaştırılmıştır. Hazırlanan kumaş oldukça esnektir. Test ISO 1421:2006 test metoduna göre yapılmıştır. Tablo 7.39'da verilen test sonuçları karşılaştırıldığında Biyo-PU/CuBTC-1, Biyo-PU/CuBTC-2 kaplamalı kumaşlarının test sonucunun CuBTC içermeyen kaplamalı kumaşa yakın olduğu ve aynı zamanda ticari PU kaplamalı kumaşla da yakın sonuçlar verdiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre CuBTC-1'in sentez sırasında ilave edilmesi kaplamalı kumaşın kopma mukavemeti ve % uzama değerini olumsuz etkilememiştir. Ticari Biyo-PU-PET, PU, Biyo-PU/CuBTC/1-PET, Biyo-PU/CuBTC/2-PET ve ticari Biyo-PU-PET

kaplamalı kumaşın kopma mukavemeti (N) ve uzama (%) test sonuçları Tablo 7.41'de verilmiştir. Ticari Biyo-PU-PET kaplamalı kumaşı hazırlamada kumaşın üst katı ve orta katında Laripur RS 312 aromatik poliester formundaki 64% biyo içeriğe sahip PU, laminasyon katında ise aromatic polieter formda 78% biyo içeriğe PU kullanılmıştır.

Tablo 7. 41 Ticari Biyo-PU-PET, PU, Biyo-PU/CuBTC/1-PET, Biyo-CuBTC/2-PET ve ticari PU-PET kaplamalı kumaşın kopma mukavemeti (N) ve uzama (%) test sonuçları

PU/Nanokompozit	Kopma Mukavemeti, N		Uzama (%)	
	Atkı	Çözgü	Atkı	Çözgü
PU-PET	275	347	86	75
Biyo-PU/CuBTC-1/PET	335	462	90	81
Biyo-PU/CuBTC-2/PET	338	488	75	67
Ticari Biyo-PU -PET, 200 g/m^2	380	420	90	78

Şekil 7.65'te Biyo-PU/CuBTC-1, Biyo-PU/CuBTC-2 ve ticari PU-PET kaplamalı kumaşın kopma mukavemeti (N) ve maksimum kuvvette uzama test sonuçlarının grafiksel gösterimi verilmiştir. Test sonuçları kopma mukavemeti (N) ve uzama (%) olarak verilmitşir.



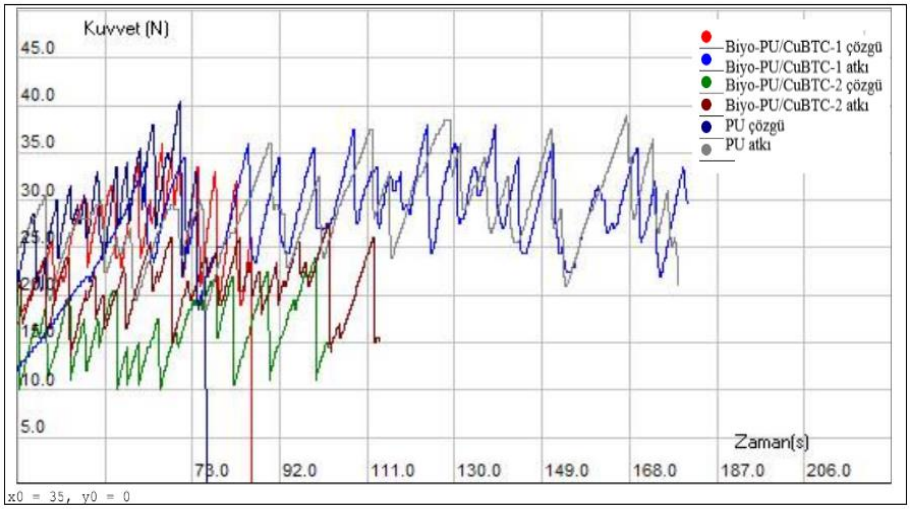
Şekil 7. 65 Biyo-PU/CuBTC-1, Biyo-PU/CuBTC-2 ve ticari PU kaplamalı kumaşın kopma mukavemeti (N) ve maksimum kuvvette uzama test sonuçlarının grafiksel gösterimi

Tablo 7.42'de Biyo-PU/CuBTC-1, Biyo-PU/CuBTC-2 ve ticari PU-PET kaplamalı kumaşın ISO 4674:2016 yırtılma mukavemeti test sonuçları verilmiştir.

Tablo 7. 42 Biyo-PU/CuBTC-1, Biyo-PU/CuBTC-2 ve PU kaplamalı kumaşın yırtılma mukavemeti test sonuçları

PU ve Biyo-PU/CuBTC	Yırtılma mukavemeti, N	
	Atkı	Çözgü
PU kaplamalı kumaş	32	N/A
Biyo-PU/CuBTC-1	33	N/A
Biyo-PU/CuBTC-2	23	19
Ticari Biyo-PU -PET 200 g/m^2	30	22

Şekil 7.66'da PU, Biyo-PU/CuBTC-1, Biyo-PU/CuBTC-2 ve PU kaplamalı kumaşın yırtılma mukavemeti test sonuçlarının grafiksel gösterimi verilmiştir. Yırtılma mukavemeti sonuçları incelendiğinde test esnasında Biyo-PU/CuBTC-1 ve PU'nun çözgü yönündeki yırtılma mukavemeti test sonucunun değer vermediği görülmüştür, bu durum test esnasında kumaşta meydana gelen herhangi bir sorun nedeni ile olmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre CuBTC katkısı yırtılma mukavemetini olumsuz yönde etkilememiştir. Biyo-PU/CuBTC-1 ve Biyo-PU/CuBTC-2'nin CuBTC içeriği çok az olduğundan dolayı yırtılma mukavemetine etkisi çok düşüktür, yırtılma mukavemetini en çok etkileyen parametre kullanılan kumaşın ağırlığı ve konstrüksiyonudur. Ayrıca kullanılan kumaşın elyaf kompozisyonu da yırtılma mukavemetini etkileyen parametreler arasında yer almaktadır. Yırtılma mukavemeti daha yüksek kaplamalı kumaş hazırlamak için kumaşın gramajı artırılarak, daha sıkı yapıya sahip bir kumaş kullanılabilir ve bu şekilde yırtılma zorlaştırılabilir.



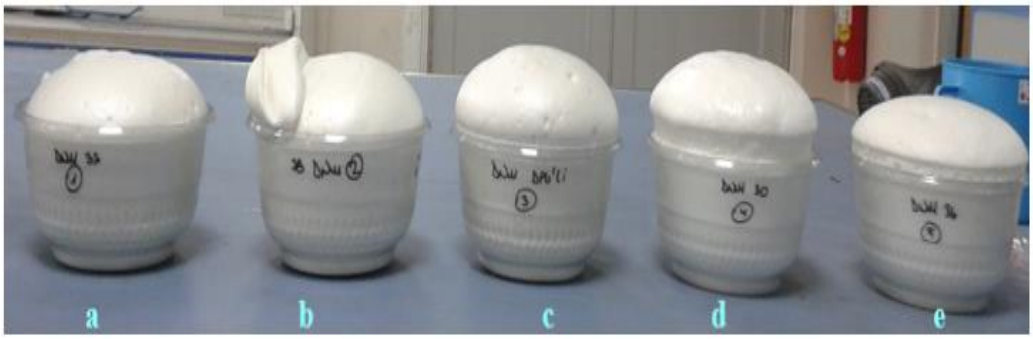
Şekil 7. 66 Biyo-PU/CuBTC-1, Biyo-PU/CuBTC-2 ve PU kaplamalı kumaşın yırtılma mukavemeti test sonuçlarının grafiksel gösterimi

8
SONUÇ

Yapılan tez kapsamındaki ana amacımız doğal materyallerden PU sentezi yaparak, bunun petrokimyasal temelli PU'lara alternatif olarak kullanılabileceğini araştırmaktır. Bu bağlamda, tez kapsamında, ticari olarak temin edilebilen, fiyatının ucuz olması, kolay bulunabilmesi gibi özellikleri nedeni ile tercih edilen ESO kullanılarak farklı halka açılma ajanları eşliğinde biyo-poliol sentezi ve sentezlenen biyo-poliolden ve ayrıca sentezlenen biyo-polioller ile petrokimyasal temelli polioller hibrit olarak çalışılarak farklı izosiyanatların kullanımıyla PU sentezi geçekleştirilmiş ve sentezlenen PU'lardan kaplamalı kumaş sektörüne yönelik esnek filmler oluşturulmuştur. ESO'dan biyo-poliol sentezinde, farklı halka açılma ajanları, farklı katalizörler kullanılmış ve en iyi sonucun elde edilebilirliği denenmiştir. Sentezde PU film eldesine yönelik en iyi OH sayılarını veren sentezlenir Amberlist-15 katalizörlüğünde elde edildiği bulgusuna varılmıştır. Çalışmada çok farklı OH sayılarına sahip poliol sentezleri gerçekleştirilmiştir. BPOL* ve BPOL-PA kullanılarak elde edilen poliollerin PU sentezine uygun olduğu, PU sentezlerinde çözücü olarak DMF, katalizör olarak DBTDL kullanımı ile esnek Biyo-PU film elde edilebildiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre PU sentezine elverişli biyo-poliollerin OH sayılarının 100-110 mg KOH/g aralığında olması gerektiği sonucuna varılmıştır. OH sayısın yüksek olduğu sentezlerde elde edilen filmler çok kırılgan ve yapışkan yapıdadır.

Tez kapsamında ayrıca sentezlenen OH sayıları film eldesine uygun olmayan polioller kullanılarak PU köpük sentezi ticari formüller kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlediğimiz OH poliollerden tez kapsamında yapılan filmlerin haricinde, PU köpük sentezi gerçekleştirilerek film olmaya elverişli olmayan PU'ların değerlendirilebileceği farklı bir alan yaratılmaya çalışılmıştır. Bu bağlamda 50% oranında sentezlediğimiz BPOL*, BPOL-PEG/2, BPOL-PEG/4, BPOL-PEG/6, BPOL-D ve BPOL-PA poliolleri kullanılarak ticari polioller eşliğinde hibrit köpük sentezi gerçekleştirilmiş ve bu sayede elde edilen poliollerin farklı bir kullanım alanında değerlendirilebilirliği bulunmuştur. BPOL*, BPOL-

PEG/2, BPOL-PEG/4, BPOL-PEG/6 ve BPOL-D kullanılarak yapılan sentezlerde elde edilen köpükler Şekil 8.1'de verilmiştir.



Şekil 8. 1 a-BPOL-PEG/4, b-BPOL*, c-BPOL-D, d-BPOL-PEG/2, e-BPOL-PEG/6 kullanılarak yapılan sentezlerde elde edilen PU köpükler

BPOL*, kullanılarak sentezlenen hibrit köpüklerden bazıları Şekil 8.2'de verilmiştir. Köpüklerin yapısı incelendiğinde ticari ürünlerde kullanıma uygun olabileceği sonucuna varılmıştır. BPOL* kullanılarak yapılan sentezlerde ilk denemede ağırlıkça 50/50% oranında BPOL/ticari polieter poliol, ikinci denemede 60% BPOL*, 40% ticari polieter poliol ve son olarak 70% BPOL* ve 30% ticari polieter poliol kullanılmıştır. En iyi sonuç 50 % BPOL* ve 50% ticari polieter poliol hibrit poliolü kullanıldığında elde edilmiştir.



Şekil 8. 2 BPOL* ile yapılan PU köpükler

Elde edilen BPOL* ASTM D2126 -20C/80C standardına göre mukavemet testine tabi tutulmuştur. Bu standarda göre PU köpüklerin endüstride kullanılabilmesi için ilk durumdaki boyutları ile son durumda ölçülen boyutları arasında 1%'den daha az

fark bulunmalıdır. %70-30 BPOL*-polieter poliol hibrit poliolünün karışımı ile yapılan köpük denemesinde boyutsal çekme değeri 1%'den büyüktür. Bu nedenle BPOL* köpük sentezinde ağırlıkça 70%'dan daha az oranlarda kullanılmalıdır.

BPOL-PA kullanılarak yapılan köpükler ise Şekil 8.3'de verilmiştir. BPOL-PA oranı 50%, 50% ticari petrokimyasal temelli poliol kullanıldığında başarılı sprey köpük sentezi gerçekleştirilmiştir. 50% ESOP içeriğinin üzerindeki sentezlerde sprey köpük üretimi iyi olmamıştır.



Şekil 8. 3 BPOL-PA ile yapılan PU köpükler a- 50% BPOL-PA
b- 10% BPOL-PA

Tez çalışmasından elde edilen sonuçlara göre BPOL'ler kullanılarak ticari ürünlere alternatif, esnek, film haline getirilebilir PU sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapılan nihai ürün performans testlerine göre elde edilen PU filmlerin esnekliği ticari ürünlerle kıyaslanabilir niteliktedir. PU sentezinde BPOL oranının esnekliği vre film yapısını etkilemesinden dolayı maksimum 50% olarak sınırlandırılması önerilmektedir. Ayrıca elde edilen PU filmlerin 95% bağıl nem ve 70°C sıcaklıkta bekletildiklerinde yaşlanmalarının yavaş olduğu ve bu özelliğinin biyo-PU'lardaki en önemli sorunlardan biri olan yaşlanmanın önüne geçebileceği sonucuna varılmıştır.

Yapılan tez çalışmasında ayrıca PU'ya antibakteriyel özellik kazandırmak için sentez esnasında PU'ya ilave edilecek yeni antibakteriyel malzemeler araştırılmış ve bu bağlamda yeni nesil bir nanomateryal olan MOF'ların PU'ya sentez sırasında ilave edilip edilemeyeceği incelenmiştir. Bunu belirlemek adına ilk olarak MOF'lar

ticari PU'lara fiziksel olarak karıştırılıp antibakteriyel etkinliği ölçülmüş, antibakteriyel özelliği tespit edildikten sonra PU'ya sentez sırasında başarılı bir şekilde entegre edilmiştir. Bu şekilde antibakteriyel PU-CuBTC ve PU-ZIF-8 nanokompozitlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. MOF'ların yenilikçi antibakteriyel malzeme olarak PU bünyesine hem fiziki olarak ilave edilebileceği ama homojen dağılımının zorluğundan dolayı sentez sırasında ilavesinin daha kolay olduğu varsayımından yola çıkılarak, sentez sırasında PU bünyesine katılabileceği sonucuna varılmıştır.

Tez çalışmasının sonucunda elde ettiğimiz sonuçlara göre aşağıdaki öneriler sunularak, çalışmanın devamına katkıda bulunulmuştur.

- Tez çalışmasında bitkisel poliol kaynağı olarak ticari olarak temin edilen ESO ile kullanılmıştır İlerleyen çalışmalarda ESO yerine literatürde sıkça rastladığımız hint, ayçiçek, palm, mısır, kolza, hindistan cevizi gibi farklı yağlar ya da atık yağların farklı metotlarla çift bağlarının açılması sonucu elde edilen yağlar ile poliol sentezinin araştırılması öngörülmektedir.
- Tez çalışmasında petrokimyasal polioller yerine ticari olarak temin edilebilecek biyo-polioller denebilir, bu şekilde biyo içeriği yüksek, esnek film sentezi yapılabilecek yeni biyo-poliollerle sentez gerçekleştirilebilir. Film yapımına uygun ticari olarak temin edilebilecek poliol seçiminde OH sayısı ve fonksiyonalite dikkate alınmalıdır. Temin edilecek olan ticari biyo-polioller değişen oranlarda petrokimyasal temelli poliollere ilave edilerek hibrit PU sentezi gerçekleştirilebilir.
- Tez çalışması kapsamında ESO'nun ticari olarak temin edilmiştir. Ticari ESO kullanımı yerine SO farklı yöntemler kullanılarak epokside edilebilir.
- Tez çalışmasında kullanılan halka açma ajanlarından farklı olarak çift bağları daha kolay açabilme özelliğine sahip kolay bulunabilir, ucuz farklı halka açma ajanları kullanılarak bağların tam açılması sağlanabilir.
- Tez çalışmasında kullanılan katalizörlerden farklı katalizörler ile hem poliol hem de PU sentezi tekrar edilerek, farklı bitkisel temelli polioller sentezlenip, BPOL içeriği daha yüksek PU'lar sentezlenebilir. Katalizörler hem poliol hem de PU sentezinde reaksiyon hızını artırmaları, nihai ürün verimini yükseltmeleri, ürün kalitelerini iyileştirmeleri, izosiyanat ve poliol

reaksiyonunu daha kolay hale getirebilmeleri nedeni ile katalizör seçimi çok önemlidir.

- BPOL* sentezinde tam olarak halka açılımı gerçekleştirilememesine rağmen iyi ve esnek film elde edilebilmiştir. Bundan dolayı BPOL* sentezi gerekli analizler yapılarak aydınlatılmalıdır.
- Tez çalışmamızda izosiyanat olarak petrokimyasal temelli izosiyanatlar kullanılmıştır, ticari olarak temin edilebilen ya da sentezlenebilen biyo-izosiyanatlar kullanılarak ESO içeren biyo-poliolün petrokimyasal içeriği düşürülebilir. Ticari olarak Covestro tarafından üretilen Desmodur Eco N 7300, Vencorex tarafından üretilen Tolonate X FLO 100 ve Mitsui Chemicals tarafından üretilen Stabio N-370N izosiyanatları kullanılarak biyo-PU sentezi gerçekleştirilebilir.
- Çalışmamızda Cu ve Zn temelli MOF'lar kullanılmıştır, fakat yapılan literatür araştırması neticesinde antibakteriyel aktivitesinin iyi olduğu bilinen Ag temelli MOF'lar kullanılarak antibakteriyel aktivitesi belirlenebilir. Ayrıca CuBTC ve ZIF-8'in toksik özellikleri araştırılmalıdır. Ayrıca tez çalışmamızdaki nihai amacımız olan kaplamalı kumaşların insan vücuduna etkilerini belirlemek adına, elde edilen PU/CuBTC-PET ve PU/ZIF-8-PET kumaşlarının sitotoksisitesi, sensitasyon ve irritasyona sebep olma durumları incelenmelidir.
- Tez çalışmamızda 1% olarak belirlediğimiz CuBTC ve ZIF-8 içeriğinin sentez sırasında ilave edildiğinde 1%'den daha düşük konsantrasyonlarda bile antibakteriyel etkinlik göstereceği öngörülmektedir. Bu bağlamda 0,15, 0,25 % gibi daha düşük konsantrasyonlarda da yeni denemeler yapılması öngörülmektedir.
- Tez çalışması kapsamında sentezlenen film ve kumaşlar transfer kaplama tekniğine daha uygun bir cihaz kullanılarak hazırlanmalıdır. Bu şekilde film yüzeyinde meydana gelen homojen olmayan dağılımlar, pürüzlülükler gibi istenmeyen durumlar bertaraf edilip, istenilen film kalınlığında film ve kumaş sentezi gerçekleştirilebilir.
- Tez çalışması kapsamında hazırlanan PU kaplamalı kumaşın yıkama sonrası dayanım, otoklav ile sterilizasyona dayanıklılık, dezenfektanlarla temizlenmeye dayanıklılık gibi medikal sektörde kullanımına yönelik testleri yapılmalı, test sonuçları değerlendirilmelidir.

- Farklı destek kumaşları kullanılarak sentezlenen PU'lar ile farklı özelliklerde kalınlıklarda ve gramajlarda PU kaplamalı kumaş hazırlanarak, ticari ürünlere ikame edilebilirliği incelenmelidir.
- PU malzemelerin en büyük sorunlarından biri olan degradasyonu ile ilgili çalışmalar yapılmalı, doğada yok olma süreci incelenmelidir.

KAYNAKÇA

[1] Y. Li, S. Sun "Polyols from epoxidized soybean oil and alpha hydroxyl acids and their adhesion properties from UV polymerization n" *Int. J Adhes. Adhes.*, vol. 63, pp.1-8, 2015

[2] H. Dai, L. Yang, B. Lin, C. Wang, G. Shi, "Synthesis and characterization of the different soy-based oolyols by ring opening of epoxidized soybean oil with methanol, 1,2 ethanediol and 1,2 propanediol", *J. Americ. Oil Chem. Soc*, vol.86, no.3 pp. 261-267, 2009

[3] S. Caillol, D. Myriam, B. Gilles, C. Loubat," Synthesis of new polyester polyols from epoxidized vegetable oils and biobased acids", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 114, no.12, pp.1447-1459, 2012

[4] M. Heinen, A.E. Gerbose, C.L. Petzhold, "Vegetable oil-based rigid polyurethanes and phosphorylated flame-retardants derived from epoxydized soybean oil," Polym. Degrad. Stab., vol. 108, pp. 76-86, 2014

[5] R. Chen, C. Zhang, M.R. Kessler, "Polyols and polyurethanes prepared from epoxidized soybean oil ring opened by polyhydroxy fatty acids withv OH numbers", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no.1, pp.1-10, 2014.

[6] S. Allauddin, V. Somisetti, T. Ravinder, R. BSVK, R. Narayan K. Raju, "One-pot synthesis and physicochemical properties of high functionality soy polyols and their polyurethane-urea coatings", *Ind. Crop. Prod.*, vol. 85, pp. 361-371, 2016

[7] F. Yang, H. Yu, Y. Deng, X. Xu, "Synthesis and characterization of different soybean oil-based polyols with fatty alcohol and aromatic alcohol", *e-Polymers* vol. 21 pp. 491-499, 2021

[8] J. Dong, Z Fang, W. He, Z. Luo, X. Jiang, T. Wang, K. Guo, "Polyurethane rigid foams formed from different soy-based polyols by the ring opening of epoxidised soybean oil with methanol, phenol, and cyclohexanol", *Ind. Crop. Prod.*, vol. 74, pp. 76-82, 2015

[9] Herrán H., Amalvy J.I, Chiacchiarelli L.M, "Highly functional lactic acid ring opened soybean polyols applied to rigid polyurethane foams", *J. Appl. Polym. Sci*., 47959, 2019

[10] G. Tang, M. Liu, D. Deng, R. Zhao, X. Liu, Y. Yang, S. Yang, X. Liu, "Phosphorus-containing soybean oil-derived polyol of flame retardant and smoke suppressant rigid polyurethane foams", *Polym. Degrad. Stab*., vol.191, p. 109701, 2021

[11] V. Pantone, A.G. Laurenza, C. Annese, R. Coparelli, F. Fracassi, P. Fini, A. Nacci A., Russo, C. Fusco, L. D'Accolti, "Preparation and characterization of soybean oil-based polyurethanes for digital doming applications", *Materials*, vol. 10, no.8, pp. 848, 2017

[12] W. Lou, A. Dai, P. Jiang, P. Zhang, "Development of soybean oil-based aqueous polyurethanes and the effect hydroxyl value on tits properties", *Poly. Adv. Technol*., vol.33, no.08, pp. 2393-2403, 2022

[13] H.S. Rodrıguez, J.P. Hinestroza, C. Ochoa-Puentes, C.A. Sierra, C.Y. Soto," Antibacterial activity against escherichia coli of Cu-BTC (MOF-199) metal-organic framework immobilized onto fibers", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 31 no. 19, 40815 2014

[14] A.R. Abbasi, K. Akhbari, A Morsali., "Dense coating of surface mounted CuBTC Metal–Organic Framework nanostructures on silk fibers, prepared by layer-by-layer method under ultrasound irradiation with antibacterial activity", *Ultrason. Sonochem.*, vol. 19, no. 4, pp. 846-852, 2012.

[15] V.D. Matteo, M.F. Di Filippo, B. Ballarin, G.A. Gentilomi, F Bonvicini., S. Panzavolta, M.C. Cassani, "Cellulose/Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) composites with antibacterial properties for the management of wound infections", *J. Funct. Biomater*, vol. 14 no. 9, p. 472, 2023

[16] C. Chiericatti, C.J. Basilico, M.L. Zapata Basilico, J.M. Zamaro, "Novel application of HKUST-1 metal-organic framework as antifungal: biological tests and physicochemical characterizations" *Micropor. Mesopor. Mater.*, vol.162, pp. 60-63, 2012

[17] D.M. Lee, K Gwon, Y. Nam, S.J. Lee, N.M. Tran, H. Yoo, "Polyurethane foam incorporated with nanosized copper-based metal-organic framework: Its antibacterial properties and biocompatibility" *Int. J. Mol. Sci*, vol 22 no.24, pp. 2-13, 2021

[18] Z. Li, N. Hori., A. Takemura, "A comparative study of depositing Cu-BTC metal-organic framework onto cellulosic filter paper via different procedures", *Cellulose*, vol. 27 no. 11, pp. 6537-6547, 2020

[19] W.L. Teo, J. Liu, W. Zhou, Y. Zhao, "Facile preparation of antibacterial MOF-fabric systems for functional protective wearables", *SmartMat*, vol. 2 no. 4, pp. 567–578, 2021

[20] H.S. Jhinjer, M. Jassal, A.K., Agrawal "Nanosized ZIF-8 based odor adsorbing and antimicrobial finish for polyester fabrics", *Appl. Surf. Sci*, vol. 639, p. 158153, 2023.

[21] X. Zheng, Y. Zhang., L. Zou, Y. Wang., Zhou X., Yao L., Wang Z., Li C., Qiu Y., "Robust ZIF-8/alginate fibers for the durable and highly effective antibacterial textiles", *Colloids Surf. B.*, vol. 193, p. 111127, 2020

[22] Y. Yang, Z. Guo, W. Huan, S. Zhang, J. Hunag, H. Yang, Y. Zhou, W. Xou, S. Gu "Fabrication of multifunctional textiles with durable antibacterial property and efficient oil-water separation via in situ growth of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) on Cotton Fabric", *Appl. Surf. Sci.*, vol 503, p. 144079, 2020

[23] R. Kaur, P. Singh, S. Tanwar, S. Yadav, "Assessment of bio-based polyurethanes: perspective on applications and biodegradation", *Macromol*, vol. 2 no.3, pp. 284-314, 2022

[24] O. Gotkiewicz, M. Kirpluks, A. Walterova, O. Kockova, A. Abbrent, P.P. Szwindowska, U., H. Besen, "Biobased ultralow-density polyurethane foams with enhanced recyclability", *ACS Sustainable. Chem. Eng.*, vol. 12 no.4, pp.1605-1615, 2024

[23] R. Kaur, P. Singh, S. Tanwar, S. Yadav, "Assessment of bio-based polyurethanes: perspective on applications and biodegradation", *Macromol*, vol. 2 no.3, pp. 284-314, 2022

[24] O. Gotkiewicz, M. Kirpluks, A. Walterova, O. Kockova, A. Abbrent, P.P. Szwindowska, U., H. Besen, "Biobased ultralow-density polyurethane foams with enhanced recyclability", *ACS Sustainable. Chem. Eng.*, vol. 12 no.4, pp.1605-1615, 2024

[25] F. Zarenanshahraki, J. Lu, S. Yu, A. Kiamanesh, B. Shabani, V. Mannari, "Development of sustainable polyols with high bio-renewable content and their applications in thermoset coatings", Prog. Org. Coat., vol. 147, p. 105725, 2020

[26] J.O. Akindoyo, M.D.H. Beg, S. Ghazali; Islam, M.R.; Jeyaratnama, N.; Yuvaraj, A.R. "Polyurethane Types Synthesis and Applications-A review", *RSC Adv*, vol.6, pp. 114453-114482, 2016.

[27] A. Zlatanic, C. Cava, W. Zhang, Z.S. Petrovic, "Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils", J. *Polym. Sci. B: Polym. Phys*., vol. 42, no.5, pp. 809-819, 2004.

[28] P.A. Sykes, "Structure property relationships of chain extend thermoplastic polyurethane elastomers", Doktora tezi, Polimer Teknoloji ve Materyal Mühendisliği Ensitüsü, Loughborough University, England, 1999

[29] M. Ionescu, "*Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Polymer International, vol. 56, 2005

[30] H. Janik, M. Sienkiewicz, K.J. Lipka, "*Polyurethanes", Handbook of Thermoset Plastic,* 3rd. eds.; William Andrew Publishing: Boston, pp. 253-295., 2014

[31] G. Oertel, & L. Abele, "*Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Material Processing, Application, Properties"* 2nd edition, Hanser Publishers, New York, pp. 42-62, 1985

[32] A. Cornille, R Auvergne, O. Figovsky, B. Boutevin, S. A. Caillol, "Perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes", *Eur. Polym. J.*, vol. 87, pp. 535-552, 2017

[33] C.K. Patil, D.W. Jung., H.D. Jirimali, J.H. Balk, V.V. Gite, S.C., "Nonedible vegetable oil-based polyols in anticorrosive and antimicrobial polyurethae coatings", *Polymers*, vol.13, no.18, p. 3149, 2021

[34] A. Delavarde, G. Savin, P. Derkenne, M. Boursier, R.M. Cerrada, B. Nottelet, P.J.S. Caillol, "Sustainable polyurethanes: toward new cutting-edge opportunities", *Prog. Polym. Sci*., vol. 151, p. 101805, 2024

[35] J.K. Fink, "*Poly(urethane)s "Reactive Polymers Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Plastic Design Library, 2013, pp. 49-93

[36] M.S.M. Misenan, A.S. Khiar, T. Eren "Polyurethane-based polymer electrolyte for lithium-ion batteries: a review", *Soc. Ind. Chem.,* vol 71 no.7, pp. 751-769, 2022

[37] A. Das, P. Mahanwar, "A brief discussion on advances in polyurethane applications" *Adv. Ind. Eng. Polym. Res*., vol. 3 no. 3, pp. 93-101, 2020

[38] T. Uchimaru, S. Yamane, J. Mizukado, S. Tsuzuki "Thermal stabilities and conformational behaviors of isocyanurates and cyclotrimerization energies of isocyanates: A Computational Study" *RSC Adv*, vol. 10, no. 27, 15955-15965, 2020

[39] E. Delebecq, J.P. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud, "On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane" *Chem. Rev.*, vol.113, no.1, pp. 80-118, 2013

[40] S. Das, "Wood/polymeric isocyante resin interactions: species dependence", doctoral dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2005

[41] Felipe M. de Souza, Pawan K. Kahol, Ram K. Gupta, "Introduction to polymer chemistry", *ACS Symp. S.*, Washington, DC, vol. 1380, pp. 1-24, 2021

[42] J. Peyrton, L. Averous, "Structure-properties relationships of cellular materials from biobased polyurethane foams", *Mater. Sci. Eng. R. Rep*, vol.145, p.100608, 2021

[43] V. Lenzi, A. Crema, S. Pyrlin, L Marques., "Current State and Perspectives of Simulation and Modeling of Aliphatic Isocyanates and Polyisocyanates", *Polymers*, vol. 14, p. 1642, 2022

[44] E. Delebecq, J. P. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud, "On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane," *Chem. Rev.* vol. 113 no.1, pp. 80-118, 2013

[45] A. Cornille, S. Dworakowska, D. Bogdal, B. Boutevin, S. A, Caillol "New way of creating cellular polyurethane materials: NIPU foams" *Eur. Polym. J.* , vol. 66, pp. 129-138, 2015

[46] W. Cheikh, Z.B. Rozsa, C.O.C. Lopez, P. Mzisey, B. Viskolcz, M. Szöri, Z. Fejes, "Urethane formation with an excess of isocyanate or alcohol: experimental and Ab initio study", *Polymers*, vol. 11(10), 1543, 2019

[47] A. Lapprand, F. Boisson, F. Delolme, F. Méchin, J.P. Pascault, "Reactivity of isocyanates with urethanes: conditions for allophanate formation", *Polym. Degrad. Stab.*, vol 90 no. 2, pp. 363-373, 2005

[48] D. Bakul, T.V. Ramana, Reddy, M.T.K. Balaji, T.V. Reddy, "Development of eco-friendly neutralizing agents for toluene diisocyanate" *Res. J. Chem. Sci.*, vol. 3 no. 5, pp 7–11, 2013

[49] M. Stanzione, V. Russo, M. Oliviero, Verdolotti, A. Sorrentino, M. Di Serio, R. Tesser, S. Iannace, M. Lavorgna, "Characterization of sustainable polyhydroxyls, produced from bio-based feedstock, and polyurethane and copolymer urethane-amide foams", *Data in Brief*, vol. 21, pp. 269-275, 2018.

[50] R.V. Gadhave, C.R. Gadhave, P.V. Dhawale, "Silane terminated prepolymers: an alternative to silicones and polyurethanes", *Open J. Polym. Chem.*, vol.11, pp. 31-54, 2021.

[51] M.V.D. Schuur, B. Noordover, R.J. Gaymans, "Polyurethane elastomers with amide chain extenders of uniform length", *Polymer*, vol. 47 no. 4, pp. 1091-1100, 2006

[52] K. Pielichowska, M. Nowak, P. Szatkowski, B. Macherzyńska "The influence of chain extender on properties of polyurethane-based phase change materials modified with graphene", *Appl. Energy*, vol. 162, 1024-1033, 2016

[53] N.I, Adam, R.H.Y. Subban, N. Azmi, N.Z. Zulkifli, L.W. Zanuddin, Y. Yaacob, "Impact on the physico-chemical and mechanical properties of the chain extended polyurethane: a review", *J. Adv. Res. Dyn. Control Syst*. vol. 12 no. 08, pp. 1190-1195, 2020

[54] M. Rogulska, "New thermoplastic poly(carbonate-urethane)s based on diphenylethane-derivative chain extenders-the effect of chain extender structure on thermal and mechanical properties", J. Therm. Anal. Calorim, vol. 139 no. 5, pp. 3107–3121. 2020

[55] S.K. Su, J.H. Gu, H.T. Lee, C.L. Wu, J. J. Hwang, M. C. Suen, "Synthesis and properties of novel biodegradable polyurethanes containing fluorinated aliphatic side chains", *J. Polym. Res*., vol. 24 no. 9, pp. 142, 2017.

[56] D. Ahirwar, A. Telang, R. Purohit, A. Namdev, "A short review on polyurethane polymer composite", *Mater. Today: Proc*., vol. 62, pp. 3804-3810, 2022

[57] J.O. Akindoyo, M.D.H. Beg, S. Ghazali, M.R. Islam, N. Jevaratnam, A.R. Yuvarai, "Polyurethane types, synthesis and applications – a review", *RSC Adv*., vol. 6, p. 114453, 2016

[58] P. Alves, P. Ferreira, M.H. Gil, "*Polyurethane: Properties, Structure and Applications*" Publisher: Nova Publishers, New York, 2012

[59] S. Wendels, L. Averous, "Biobased polyurethanes for biomedical applications", *Bioact. Mater.*, vol. 6 no. 4, pp. 1083-1106, 2021

[60] M.M. Rahman, M.M. Rabbani, J.K. Saha," Polyurethane and Its Derivatives", *Funct. Polym*., pp 1-16, 2018

[61] X. Zhou, T. Zhang, D. Guo, N. Gu, "A Facile preparation of poly(ethylene oxide)-modified medical polyurethane to improve hemocompatibility" *Colloids Surf.A: Physicochem. Eng. Asp.* vol. 441, pp. 34-42, 2014

[62] A. Noreen, K.M. Zia, M. Zuber, S. Tabasum, Zahoor A.F.," Bio-based polyurethane: an efficient and environment friendly coating systems: a review", *Prog. Org. Coat.*, vol. 91, pp. 25-32, 2016

[63] A.E. Coam, J. Peyrton, G. Hubca, A. Sarbu, A.R. Gabor, C.A. Nicolae, L.A. Iordache, "Synthesis and characterization of renewable polyurethane foams using different biobased polyols from olive oil", *Eur. Polym. J.*, vol 149, 110363, 2021.

[64] H. Sardon, D. Mecerreyes, A. Basterretxea, L. Averous, C. Jehanno, "From lab to market: current strategies for the production of biobased polyols", *ACS Sustainable Chem. Eng*, vol. 9 no.32, pp. 10664-10677, 2021

[65] W. Xiong, B. Chen, H. Zhang, J. Peng, X. Pan, M. Guo, X. Luo, C. Zhou, Y. Liu, "A bio-based waterborne polyurethane with high toughness, superior wear resistance, and water resistance enabled by sorbitol monooleate", *Prog. Org. Coat*., vol. 185, 107895, 2023. ,

[66] Y. Sun, X. Tian, H. Xie, B. Shi, J. Zhong, X. Liu, Y. Yang, "Reprocessable and degradable bio-based polyurethane by molecular design engineering with extraordinary mechanical properties for recycling carbon fiber", *Polymer*, vol. 258, 125313, 2022

[67] A.S. Alshabebi, M.M. Alrashed, L.E. Blidi, S. Haider, "Preparation of bio based polyurethane coating from Citrullus Colocynthis seed oil: characterization and corrosion performance", *Polymers*, vol. 16, no. 2, 214, 2024

[68] N. E. Marcovich, M. Kuranska, A. Prociak, E. Malewska and K. Kulpa, "Open cell semi-rigid polyurethanane foams synthesized using palm oil-based bio-polyol", *Ind. Crop. Prod.*, vol. 102 pp. 88-96, 2017

[69] C. S. Carriço, T. Fraga and V.M.D. Pasa, "Production and characterization of polyurethane foams from a simple mixture of castor oil, crude glycerol and untreated lignin as bio-based polyols", *Eur. Polym. J.*, vol. 85 pp. 53-61, 2016

[70] M. Mistry, V. Prajapati, B.Z., Dhlakiya "Redefinig constructions: an in-depth review of sustainable polyurethane applications", *J. Polym. Environ*., 2024

[71] M. C. C. Ferrer, D. Babb and, A. J. Ryan, "Characterisation of Polyurethane Networks Based on Vegetable Derived Polyol, *Polymer*, vol. 49 pp. 3279-3287, 2008.

[72] M.A. Sawpan, "Polyurethanes from vegetable oils and applications: a review", *J. Polym. Res.*, vol. 25 no. 8, 184, 2018

[73] Sharmin E., Zafar F., Akram D., Alam M., Ahmad S., "Recent advances in vegetable oils based environment friendly coatings: a review", *Ind. Crop. Prod.*, vol. 76, pp. 215-229, 2015

[74] E.Y. Veron, Y. Li, M. Balcells, R.C. Garayoa, A.S.F. Tixier, F. Chemat, "Vegetable oils as alternative solvents for green oleo-extraction, purification and formulation of food and natural products", *Molecules*, vol. 22 no: 9, p. 1474, 2017

[75] A.S. Omondi, "Bio-based polyesters obtained by functionalizing and polymerizing cooking vegetable oils waste", master dissertation, Science of Kenyatta University, 2021

[76] E.D. Tomak, Ü.C Yıldız," Bitkisel yağların ahşap koruyucu bir madde olarak kullanılabilirliği", *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, vol. 13(1), pp.142-157, 2012

[77] P.T. Wai, P. Jiang, Y. Shen, P. Zhang, Gu Q., Leng Y. "Catalytic developments in the epoxidation of vegetable oils and the analysis methods of epoxidized products", *RSC Adv.*, vol. **9**, 38119-38136, 2019

[78] S. Çakmakçı, D. Kahyaoğlu Tahmas, "Yağ ssitlerinin sağlık ve beslenme üzerine etkilerine genel bir bakış", *Akademik Gıda*, vol. pp. 103-113, 2012

[79] Y. Xia, ve R. C. Larock, "Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications, *J., Green Chem.*", vol.12, pp. 1893-1909, 2010

[80] G. Vannice, H. Rasmussen, "Position of the academy of nutrition and dietetics: dietary fatty acids for healthy adults", *J Acad Nutr. Diet.* vol. 114, pp.136-153, 2014

[81] U. Radzikowka, A.O. Rinaldi, Z.C. Şenözer, D. Karagüzel, M. Wojcik, K. Cypryk, M. Akdiş, C.A. Akdiş, M. Sokolowska, "The influence of dietary fatty acids on immune responses", *Nutrients.,* vol 11 no. 12, p. 2990, 2019

[82] K.F. Adankule, "Review of vegetable oil-based polymers: synthesis and applications", *Open* J. Polym. *Chem.,* vol. 5 no. 3, pp. 35-40, 2015

[83] K.K. Tremblay-Parrado, C. Garcia-Astrain, L. Averous, "Chemistry for the synthesis of biobased polymers and networks derived from vegetable oils", *Green Chem.,* vol. 23, pp. 4296-4327, 2021

[84] L. Maisonneuve, G. Chollet, E. Grau, H. Cramail, "Vegetable oils: a source of polyols for polyurethane materials", *OCL,* vol. 23 no. 5, 2016

[85] D.P. Pfister, Y. Xia, R.C. Larock "Recent advances in vegetable oil-based polyurethanes", *Chem. Sus. Chem.,* vol.4 (6), pp.703–717, 2011

[86] B. Nohra, L. Candy, J.F. Blanco, C. Guerin, Y. Raoul, Z. Mouloungui "From petrochemical polyurethanes to biobased polyhydroxyurethanes", *Macromolecules,* vol. 46, pp. 3771-3792, 2013

[87] A. Guo, D. Demydov, W. Zhang, Z.S. Petrovic, "Polyols and polyurethanes from hydroformylation of soybean oil", *J. Polym. Environ.,* vol.10, pp. 49-52, 2002

[88] Z. S. Petrovic, A. Guo, I. Javni, I. Cvetkovic, Hong, D. P. "Polyurethane networks from polyols obtained by hydroformylation of Soybean Oil", *Polym. Int.,* vol. 57 (2), pp. 275–281, 2008.

[89] L.J. Sun, C. Yao, H.F. Zheng, J. Lin, "A novel direct synthesis of polyol from soybean oil", *Chinese Chem. Lett.,*", vol. 23, pp 919-922, 2012

[90] A.A. Lubguban, R.J.G. Ruda, R.H. Aquiatan, S. Paclijan, K.O. Magadan, J.K.B. Balangao, S.T. Escalera, R.R. Bayron, B. Debalucos, A.A. Lubguban, F.H. Hsieh, G.J. Suppes," Soy-based polyols and polyurethanes", *Kimika*, vol.28 no. 1, pp. 1-19, 2017

[91] Z.S. Petrovic, "Polyurethanes from vegetable oils", *Polym. Rev.,* vol.48, pp. 109- 155, 2008

[92] Z.S Petrovic, W. Zhang, I. Javni, "Structure and properties of polyurethanes prepared from triglyceride polyols by ozonolysis", *Biomacromolecules,* vol. 6 no. 2, pp. 713-719, 2005

[93] M.L. Shrestha, M. Ionescu, "Aliphatic–aromatic polyols by thiol–ene reactions", *J. Polym., Environ.,* vol. 26 pp. 2257-2267, 2018

[94] N. B. Cramer, S. K. Reddy, A. K. O'Brien, C. N. Bowman, "Thiol-ene photopolymerization mechanism and rate limiting step changes for various vinyl functional group chemistries" *Macromolecules,* vol.36, pp.7964-7969, 2003

[95] L.C. Bailosky, M.L. Bender, D. Bode, R.A. Choudhery, G.P. Craun, K.J. Gardner, C.R. Michalski, T.J. Rademacher, G.J. Stella, T.J. Telford, "Synthesis of polyether polyols with epoxidized soybean oil", *Prog. Org. Coat.,* vol.76 no. 12, pp. 1712-1719, 2013

[96] F.W.B. Shaaran, "Synthesis and characterization of polycarbonates from epoxidized Vvegetable oils, propylene oxide and carbon dioxide", doctoral

dissertation, UPC Universitat Politecnica de Catalunya, chemical engineering, 2021

[97] N.T. Thuy, V.M. Duc, N.T. Liem, "Thermodynamics study of epoxidation of soybean oil using tungstate-based catalyst", *VNU J. Sci., Nat. Sci. Techno,* vol. 32 no. 1, pp. 86-93, 2016

[98] G. Biresaw, Z.S. Liu, S.Z. Erhan, "Investigation of the surface properties of polymeric soaps obtained by ring-opening polymerization of epoxidized soybean Oil", *J. App. Poly. Sci.,* vol. 108 no. 3, pp. 1976-1985, 2008

[99] Y. Mu, X. Wan, Z. Han, Y. Peng, S. Zhong, "Rigid polyurethane foams based on activated soybean meal" *J. Polym. Sci.,* vol. 124 no. 5, pp. 4331-4338, 2012.

[100] K. Saremi, T. Tabarsa, Shakeri, A. Babanalbandi, "Epoxidation of soybean oil", *Ann. Biol. Res.,* vol. 3 no. 9, pp. 4254-4258, 2012

[101] D. Piccolo, "Epoxidation of soybean oil by conventional and non-conventional methods", master dissertation, University of Padua 2016

[102] P.M. Paraskar, M.S. Prabhudesai, V.M. Hatkar, R.D. Kulkarni, "Vegetable oil-based polyurethane coatings-a sustainable approach: a review", Prog. Org. Coat., vol. 156, 106267, 2021

[103] L. Shen, J. Haufe, M.K. Patel, "Product overview and market projection of emerging bio-based plastics, Utrecht University commissioned by European Polysaccharide Network of Excellence and European Bioplastics", 2009

[104] Z. S. Petrovic, L. Yang, A. Zlatanic´, W. Zhang, I. Javni, "Network structure and properties of polyurethanes from soybean oil", *J. of App. Poly. Sci.* vol. 105, no. 5, 2717–2727, 2007

[105] F.E. Firdaus, "Synthesis and char synthesis and characterization of soy-based polyurethane foam with utilization of ethylene glycol in polyol", Makara J. Tech., vol. 18 no. 1, pp. 11-16, 2014

[106] T.F. Garrison, M.R. Kessler, R.C. Larock" Effects of unsaturation and different ring-openning methods on the properties of vegetable oil-based polyurethane coatings", *Polymer,* vol. 55, pp. 1004-1011, 2014

[107] E.C. Çakmak, D. Dalgakıran, F.S. Güner, "Castor oil and PEG-based shape memory polyurethane films: effect of chain extender amount on some polymer properties and performance", *Turkish J. Chem.,* vol. 42, pp. 1161-1173, 2018

[108] Z. Liu, A. Biswas, "General fluoroantimonic acid hexahydrate (HSbF6·6H2O) catalysis: The ring-opening polymerization of epoxidized soybean oil", *Appl. Catal.,* vol. 453, pp. 370-37, 2013.

[109] G.S. Roy, "Novel approaches for synthesis of polyols from soy oils", master thesis, University of Toronto, 2009

[110] D. Favero, V.R.R. Marcon, T. Barcellos, C.M. Gomez, M.J. Sanchis, M. Carsi, C.A. Figueroa, O. Bianchi, "Renewable polyol obtained by microwave-assisted alcoholysis of epoxidized soybean-oil: prepatation, thermal properties and relaxation process", *J. Mol. Liq.,* vol. 285, pp. 136-145, 2019

[111] S. Miao, S. Zhang, Z. Su, P. Wang, "A novel vegetable oil-lactate-hybrid monomer for synthesis of high-Tg polyurethanes," *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, vol. 48 no. 1, pp. 243-250, 2009

[112] M.M. Aung, Z. Yaakob, S. Kamarudin, Abdullah, L.C., "Synthesis and characterization of Jatropha (Jatropha curcas L.) oil-based polyurethane wood adhesive", , vol. 60, pp. 177–185, 2014

[113] M. Kirpluks, E. Vanaas, A. Abolins, S. Michalowski, A. Fridrihsone, U. Cabulis, "High Functionality Bio-polyols from Tall Oil and Rigid Polyurethane Foams Formulated Soleely using Bio-polyols", Materials, 13 (8), 1985, 2020.

[114] S. Miao, S. Zhang, Z. Su, P. Wang, "Synthesis of Bio-based Polyurethanes from Epoxidized Soybean Oil and Isopropanolamine", Journal Applied Polymer Science, vol.127, pp. 1929-1936, 2012

[115] J. Wang, B. Xu, X. Wang, Y. Liu, "A Phosphorous-based Bifunctional Flame Retardant for Rigid Polyurethane Foam", Polymer Degradation and Stability, vol.186, 109516, 2021

[116] Xu Q., J. Lin, G. Jiang, "Synthesis, Characterization and properties of soybean oil-based polyurethane", *Polymers*, vol. 14, no. 11, p. 2201, 2022

[117] S.G. Bandyopadhyay, S.B. Ghosh, M. Sain," Synthesis of soy-polyol by two step continuous route and development of soy-based polyurethane foam", *J. Polym. Environ.*, vol. 18 pp. 437-442, 2010

[118] Y. Çalıkoğlu," Epoksitlendirilmiş soya yağından tioglikolik asit ve tioglikolik metil esteri ile halka açarak oluşan poliollerden yeni poliüretan sentezi ve karakterizasyonu", doctoral dissertation, Sakarya Universitesi, 2017

[119] T. Kaur, H. Mudila, "Synthesis of polyurethanes from acetyl acetone induced polyols in soybean oil", THI, vol. 22 no. 16, pp. 3338-3346, 2019

[120] J. Datta, E. Głowińska," Effect of hydroxylated soybean oil and bio-based propanediol on the structure and thermal properties of synthesized bio-polyurethanes", Ind Crops Prod, vol. 6 no. 1, pp. 84-91, 2014

[121] N. Joudeh, D. Linke, "Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists", *J. Nanobiotechnology*, vol.20, no. 262, 2022

[122] L.A. Kolahalam, IVK Viswanath, B.S. Diwakar, B. Govindh, V. Reddy, Y. Murthy "Review on nanomaterials: synthesis and applications", *Mater. Today: Proc.* 2019; 18:2 182–90.

[123] M.M. Shameem, S.M. Sasikanth, R. Annamalai, R.G. Raman," A brief review on polymer nanocomposites and its applications", Mater. Today Proc., vol. 45 no. 2, pp. 2536-2539, 2021

[124] L.S. Schadler, "Polymer-based and polymer-fillerd nanocomposites in: Nanocomposite Science and Technology", Wiley-VCH, pp. 77-153, 2003

[125] D.R. Paul, L.M. Robeson" "Polymer Nanotechnology: Nanocomposites", *Polymer*, vol. 49, pp. 3187–3204, 2008

[126] Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R.E., "Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An Overview", *J. Comp. Mat.,* vol. 40, pp. 1511-1575, 2006

[127] Y., Turhan, "Kil/Polivinil türevleri nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu", doktora tezi, Balıkesir Üniversitesi, 2010

[128] A. Durmuş, "Poliolefin nanokompozitlerin hazırlanması", doktora tezi, İstanbul Üniversitesi,, 2006

[129] A Erem Dural, "Nanokompozit yapılı tekstillerin geliştirilmesi ve antimikrobiyal özellik kazandırılması, doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2012

[130] J.R. Long, O.M. Yaghi," The pervasive chemistry of metal-organic frameworks", *Chemical Soc. Rev.,* vol. 38, pp. 1213-1214, 2009

[131] D.J. Tranchemontagne, J.L. Mendoza-Cortes, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi," Secondary building units, Nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, pp. 1257-1283, 2009

[132] L. Chen, X. Zhang, X. Cheng, Z. Xie, Q. Kuang, L. Zheng," The function of metal–organic frameworks in the application of MOF-based composites", Nanoscale Adv., vol.2, pp. 2628-2647, 2020

[133] S. Kazaris, G. Charalambopoulou, Th. Steriotis, A. Stubas, M. Kainourgikasi, "Determining the specific surface area of a metal organic frameworks based on as computational approach", Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., vol. 526, pp. 14-19, 2017

[134] M. Yu, W. Li, Z. Wang, B. Zhang, H. Ma, L. Li, J. Li, "Covalent immobilization of metal-organic frameworks onto the surface of nylon-a new approach to the functionalization and coloration of textiles", *Sci. Rep.,* vol.6, no. 22796, 2016

[135] S. Pinto, C. Augusto, J.P. Hinestroza, "In situ synthesis of a Cu-BTC metal-organic framework [MOF 199) onto cellulosic fibrous substrates: cotton", *Cellulose* vol.19, pp. 1771–1779, 2012

[136] S. Chaemchuen, N. Kabir, K. Zhou, F. Verpoort, "Metal-organic frameworks for upgrading biogas via CO_2 adsorption to biogas green energy", *Chem. Soc. Rev.* vol. 42(24), pp. 9304-9332, 2013.

[137] M. Bilal, T. Rasheed, M. Adael, H. Iqbal, "Multifuntional metal-organic frameworks-based bioctalytic blatforms: recent developments and future prospects*", J. Mater. Res.Technol.,* vol. 8 no. 2, pp. 2359-2371, 2019

[138] M.H. Yap, K.L. Fow, G.Z. Chen, "Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostrcutures", *Green Energy Environ.,* vol. 2, no. 3, pp. 218-245, 2017

[139] W. Chai, Y. Shen, J. Wang, G. Zhang, "Applications of metal-organic framework materials", *Journal of Physc: Conf. Ser.,* 2194, 012014, 2022

[140] A.M. Seyed, M. Ayyoubzadeh, F. Ghorbani-Bidkorbeh, S. Shahhosseini, S. Dadashzadeh, E. Asadian, M. Mosayebnia, S. Siavashy," An investigation of affecting factors on MOF characteristics for biomedical applications: a systematic review", *Heliyon,* vol. 7, no. 4, 2021

[141] M. Rahman, M. Kabir, A. Chen, A. Wu, "Developments, applications and Challenges of Metal-organic frameworks@textile composites: a state-of-art review", *Eur. Polym. J.*, vol. 199 no. 112480, 2023

[142] E.M. Mahdi, J.G. Tan, "Dynamic molecular interactions between polyurethane and ZIF-8 in a polymer-MOF nanocomposite: microstructural, thermo-mechanical and viscoelastic effects", *Polymer*, vol.97 no.5, pp. 31-43, 2016

[143] R.K. Alavijeh, S. Beheshti, K. Akhbari, A. Morsali, "Investigation of reasons for metal-organic framework's antibacterial activities", *Polyhedron*, vol. 156, pp. 257-278, 2018

[144] G. Wyszogrodzka, B. Marszałek, B. Gil, P. Dorożyńsk," Metal-organic frameworks: mechanisms of antibacterial action and potential applications", *Drug Discov. Today*, vol. 21 (6), pp. 1009-1018, 2016

[145] S. Soltani, K. Akhbari, A. Phuruangrat, "Investigation of effective factors on antibacterial activity of pillared-layered MOFs", J. *Mol. Struct.*, vol. 129261, 2021

[146] Y. Zhang, Q. Zhao, W. Li, J. Liu, J. Chen, Y. Fan, Y. Weng, "Substrate independent liquid phase epitaxy of HKUST-1 as anticoagulant and antimicrobia coatings", *Adv. Mat. Interfrance*, vol. 7, no. 12, 2020

[147] R.M. Lopez, Y. Barrios, L.D. Perez, C.Y. Soto, C. Sierra, "Metal-organic framework (MOFs) tethered to cotton fibers display antimicrobial activity against relevant nosonomial bacteria", Inorganica Chim. Acta, vol. 537, no. 120995, 2022

[148] M.J. Lis, B.B. Caruzi, G.A. Gil, R.B. Samulewski, A. Bail, F.A.P. Scacchetti, M.P. Moises, F.M. Bezerra, "In-situ direct synthesis of HKUST-1 in woll fabric for the improvement of antibacterial properties,", *Polymers*, vol. 11, no.4, p. 713

[149] M. Su, R. Zhang, J. Li, X. Jin, X. Zhang, D. Qin, "Tailoring growth of MOF-199 on hieratchical furface of bamboo and its antibacterial property", Cellulose, vol. 28 pp. 1713-11727, 2021

[150] B.L. Costa, I.L.A.A. Rosa, SV.H. ilva, Q. Wu, R.B. Samulewski, F.A.P. Scacchetti, M.P. Moises, M.J. Lis, F.M. Bezerra," Direct synthesis of HKUST-1 onto cotton fabrics and properties", *Polymers*, vol. 20, no. 4256, 2022

[151] D. Sun, F. Mo, Y. Zhou, J Lu., H. Duan, "One-pot assembly of nanoparticles in different dimensional MOFs with peroxidase-like activity for enhanced bacterial eradication", *Mater. Design*, vol. 239, no. 112804, 2024

[152] S. Aguado, J. Quirós, J. Canivet, D. Farrusseng, K. Boltes, R. Rosal", Antimicrobial activity of cobalt imidazolate metal–organic frameworks, *Chemosphere*, vol. 113, pp. 188-192, 2014

[153] A.R Abbasi., K. Akhbari, A. Morsali, "Dense Coating of Surface Mounted CuBTC Metal–organic framework nanostructures on silk fibers, prepared by layer-by-layer method under ultrasound irradiation with antibacterial activity", *Ultrason. Sonochem.*, vol. 19, no. 4, pp. 846-852, 2012

[154] X. Lu, J. Ye, D. Zhang, R. Xie, F.R. Bogale, Y. Sun, L. Zhao, Q. Zhao, G. Ning," Silver Carboxylate Metal-organic frameworks with highly antibacterial activity and biocompatibility", J. Inorg. Biochem., vol. 138, pp. 114-121, 2014

[155] J. Quirós, K. Boltes, S. Aguado, R. Guzman de Villoria, J.L. Vilatela, R. Rosal," Antimicrobial metal–organic frameworks incorporated into electrospun fibers", J. Chem. Eng., vol. 262, pp. 189-197, 2015

[156] H.E Emam, M. Darwesh, R.M. Abdelhameed," In-growth metal organic framework/synthetic hybrids as antimicrobial fabrics and its toxicity", *Colloid Surf. B. Biointerfaces*, vol. 165, pp. 219-228, 2018

[157] P. Li, J. Li, X. Feng, J. Li, Y. Hao, J. Zhang, H. Wang, A. Yin, J. Zhou, X. Ma, B. Wang, "Metal-organic frameworks with photocatalytic bactericidal activity for integrated air cleaning", *Nat. Commun.*, vol. 10, 2177, 2019

[158] S.K. Dey, A. Basu, "Antibacterial Metal-organic frameworks, alternatives to antibiotics, recent trends and future prospects" Springer, pp.243–275, 2022

[159] D. Giliopoulos, A. Zamboulis, D. Giannakoudakis, D. Bikiaris, K. Triantafyllidis, "Polymer/metal-organic framework (MOF) nanocomposites for biomedical applications", *Molecules*, vol. 25 no. 1, p. 185, 2020

[160] C. Guo, F. Cheng, G. Liang, S. Zhang, Q. Jia, L. He, S. Duan, Y. Fu, Z. Zhang, M. Du, "Copper-based polymer-metal–organic framework embedded with Ag nanoparticles: long-acting and intelligent antibacterial activity and accelerated wound healing" *J. Chem. Eng.*, vol. 435 no. 1, 134915, 2022

[161] S. Yang, S. Karve, A. Justin, I. Kochetygov, J. Espin, M. Asgari, O. Trukhina, D.T. Sun, L. Peng, W. L. Quee, "Enhancing MOF performance through the introduction of polymer guests", Coord. Chem. Rev., vol. 427, no. 21525, 2021

[162] H.S. Rodriguez, J.P. Hinestroza, C., Ochoa-Puentes C.A. Sierra, "Antibacterial activity against Escherichia coli of Cu-BTC (MOF-199) metal-organic framework immobilized onto cellulosic fibers", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, pp. 40815.1-40815.5, 2014.

[163] S. Bouson, Krittayavathananon A., Phattharasupakun N., Siwayaprahm P., Sawangphruk M., "Antifungal activity of water-stable copper-containing metal-organic frameworks", *R. Soc. Open Sci.*, vol. 4, no. 10, 2017

[164] K. Singbumrung, K. Motina, P. Pisitsak, P. Chitichotpanya, S. Wongkasemjit, T., Inprasit, "Preparation of Cu-BTC/PVA fibers with antibacterial applications", *Fibers Polym.*, vol.19 no. 7, pp. 1373–1378, 2018

[165] Z. Ansari-Asl, Z. Shahvali, R. Sacourbaravi, E. Hoveizi, D. Darabpour, "Cu (II) Metal-organic Framework@Polydimethylsiloxane nanocomposite sponges coated by chitosan for antibacterial and tissue engineering applications", *Microporous and Mesoporous Mater.*, vol. 336, no.111866, 2022.

[166] H. Li, Y. Luo, F. Yu, H Zhang., "In-situ construction of MOFs-based superhydrophobic/superoleophilic coating on filter paper with self-cleaning and antibacterial activity for efficient oil/water separation", *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 625, 126976, 2021

[167] K. Gwon, Y. Kim, H. Cho, S. Lee, S.H. Yang, S.J. Kim, D.N. Lee, "Robust copper metal–organic framework-embedded polysiloxanes for biomedical applications: its antibacterial effects on MRSA and In vitro cytotoxicity", *Nanomaterials*, vol.11 no. 3, p.719, 2021

[168] K. Singbumrung, K. Motina, W. Inprasit, P. Pisitsak, T. Inprasit," A green functionalized method of Cu-BTC on poly (vinyl alcohol)/chitosan composite mat and Its antibacterial potential", *S. Afr. J. Chem. Eng.*, vol. 44, pp.257-264, 2023

[169] M. Meilikhov, K. Yusenko, E. Schollmeye, C. Meyer, H.J. Buschmann, R.A., Fischer "Stepwise deposition of metal organic frameworks on flexible synthetic polymer surfaces" *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, vol. 40, pp. 4838-4841, 2011

[170] S.A. Torres-Cortés, M. Velasquez, L.D. Pérez, C.A. Sierra, "Ex situ synthesis of MOF@PET/cotton textile fibers as potential antibacterial materials", *J. Polym. Res.*, vol. 29, p. 427, 2022

[171] D.N. Lee, Y.R. Kim, S. Yang, N.M. Tran, B.J. Park, S.J. Lee, Y. Kim, H. Yoo, S.J. Kim, J.H. Shin, "Controllable Nitric Oxide Storage and Release in Cu-BTC: Crystallographic Insights and Bioactivity", International Journal of Molecular Sciences, vol. 23 (16), 2022

[172] M. Taheri, D. Ashok, T. Sen, T. G. Enge, N. K. Verma, A. Tricoli, A. Lowe, D. R. Nisbet, T. Tsuzuki, "Stability of ZIF-8 nanopowders in bacterial culture media and its implication for antibacterial properties", *J. Chem. Eng.*, vo. 413, 127511, 2021

[173] G.A. Abdieva, I. Patra, B. Al-Qargholi, T. Shahrvari, N.P.S. Chauhan, M. Moghaddam-manesh, "An Efficient Ultrasound-Assisted Synthesis of Cu/Zn Hybrid MOF Nanostructures with High Microbial Strain Performance", Front Bioengineer Biotechnology, vol. 10, 2022

[174] N. Ahmad, A. Samavati, N.A.H.M. Nordin, J. Jaafar, A.F. Ismail, N.A.N.N. Malek, "Enchanced performance and antibacterial properties of amine-functionalized ZIF-8-decorated GO for ultrafiltration membrane", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 239, no. 116554, 2020

[175] S. Bao, S. Sun, L. Li, L. Xu, "Synthesis and antibacterial activities of Ag-TiO_2/ZIF-8", *Front. Bioeng. Biotechnol.*, vol. 11, 2023

[176] D. Givirovskaia, G. Givirovskaia, M. Haapakoski, S. Hokkanen, V. Ruuskanen, S. Salo, V. Marjomaki, J. Ahola, E. Repo, "Modification of face masks with zeolite imidazolate framework-8: a tool for hindering the spread of COVID-19 infection", *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 334, no. 111760, 2022.

[177] Z. Lan, C. Wang, J. Qu, "In-situ growth of ZIF-8 Nanocrystals to prepare cotton-based composites with dye degradation and antibacterial abilities", *Mater. Res. Bull.*, vol. 116, pp. 40-43, 2019.

[178] Z. Fang, L. Huang, D. Hu, Y. Xiong, S. Liu, Q. Mao, H. Jiang, P. Tang, H. Wang, G. Wang, J. Li, Z. Li, "High-strength antibacterial textiles using basalt fibers grafted with ZIF-8", *ACS Appl. Nano Mater.*, vol 7 no. 2, pp. 2394-2400, 2024

[179] K. Singha, “A Review on coating & lamination in textiles: processes and applications”, *Am. J. Polym. Sci.*, vol. 2, no. 3, pp. 39-49, 2012

[180] W. Fung, “Coated and Laminated Textiles”, *CRC Pres*, Woodhead Publishing Limited, 2002

[181] Y. Bulut, V. Sülar, “Kaplama veya laminasyon teknikleri ile üretilen kumaşların genel özellikleri ve performans testleri, *J. Tex. and Eng.*, vol. 15 no. 71, pp. 5-16, 2008

[182] E. Kaplan, E. Koç. “Kumaş kaplama teknikleri ve kaplanmış kumaş özelliklerinin incelenmesi”, II. Tekstil Teknolojileri ve Tekstil Makineleri Kongresi, Gaziantep, 2007

[183] A.K. Sen, “Coated textiles-principles and applications”, CRC Pres, 2nd edt., 2001

[184] https://www.sphericalinsights.com/reports/coated-fabrics-market (Son erişim: 02. 01.2024)

[185] https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-coated fabrics-market/30208/ (Son erişim 02.01.2024)

[186] https://www.verifiedmarketresearch.com/product/coated-fabrics-market/ (Son erişim: 02.01.2024)

[187] D. Kut, C. Güneşoğlu, “Poliüretan ve poliakrilat kaplanmış kumaşların performans özelliklerinin karşılaştırılması”, *Tekstil Marato*n, vol.15, pp. 62-65 2005

[188] D.V. Rosato, M.V. Rosata, “Plastic Product Material and Process Selection Handbook”, Elsevier, 2004

[189] https://www.trelleborg.com/en/engineered-coated fabrics/solutions/processes#: ~:text=The%20transfer%20coating%20process%20is,%2C%20and%20tiecoat%E2%80%94are%20applied (Son erişim: 02.18.2024)

[190] E. Shim, “Smart textile coatings and laminates, The Textile Institute Book Series, 2nd, edt., 2019, 11-45

[191] S.M.R. Billah,” Textile Coating”, Springer International Publishing AG, part of Springer, Nature, 2018

[192] W. Schindler, Hauser P., “Chemical Finishing of Textiles, Woodhead Publishing Limited, Cambridge pp. 80-82, 2004

[193] I. Holme, “*Coating and Lamination Enhance Textile Performance*, 3rd edt., Technical Textiles International, Woodhead Publishing Limited, 2003

[194] A. Mukhopadhyay, V.K. Midha, “A Review on Designing the Waterproof Breathable Fabrics Part I: Fundamental principles and designing aspects of breathable fabrics”, *J. Ind. Text.*, vol. 37 no. 3, 225-262, 2008

[195] C.Y. Lin, K.H. Liao, C.F. Su, C.H. Kuo, K.H. Hsieh "Smart temperature-controlled water vapor permeable polyurethane film", *J. Memb. Sci.*, vol. 299, pp. 91-96, 2007

[196] Y.S. Kwak, E.Y. Kim, H.D. Kim, B.L. Lee,"Comparison of the properties of waterborne polyurethane-ureas containing different triblock glycols for water vapor permeable coatings", *Colloid Polym. Sci.*, vol. 283, pp. 880-886, 2005

[197] M.S. Yen, S.C. Kuo, "PCL-PEG-PCL triblock copolydiol based waterborne polyurethane 1. effects of the soft segment somposition on the structure and physical sroperties", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol 65 no. 5, pp. 883-892, 1997

[198] Z.F. Wang, B. Wang, X.M. Ding, M. Zhang, L.M. Liu, N. Qi, J.L. Hu, "Effect of temperature and structure on the free volume and water vapor permeability in hydrophilic polyurethanes", *J. Membi Sci.*, vol. 241, pp. 355-361, 2004

[199] Y. Chen, H. Fan, R. Liu, J. Yuan, "Nano-SiO2 in-situ hybrid polyurethane leather coating with enchanged breability", *Fibers and Polym.*, vol. 11, pp. 241-248, 2010

[200] S. Mondal, "Studies of structure and water vapor transport properties of shape memory segmented polyurethanes of breathable textiles", Ins. Text. Clothing Polytec. Uni., vol.9, pp. 527-550, 2006

[201] D.D. Smet, M. Wery, W. Uyttendaele, M. Vanneste, "Bio-based waterborne PU for durable textile coatings, *Polymer*, vol.13 no. 23, p. 4229, 2021

[202] T. Asghar, F. Rehman, A. Javid, K.M. Zia, S. Tabasum, "Green synthesis of polyurethanes using soybean oil-based polyols for bioactive functional fabrics", *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 29, pp. 531-545, 2024

[203] D.D. Smet, W. Uyttendaele, M. Vanneste, "Bio-based 2K PU coating for durable textile applications", *Coatings*, vol. 12, no. 169, 2022

[204] Z. Yıldız, "Green photocurable phosphrous containing coatings on cotton fabrics", *Uludağ J. Univ. Fac. Eng.*, vol. 28 (2), pp. 645- 664, 2023

[205] L.G. Ceballos, J.C. Guirado-Moreno, M. Guembe-Garcia, J. Rovira, B. Melero, A. Arnaiz, A.M. Diez, J.M. Garcia, S. Vallejos," Metal-free organic polymer for the preparation of a reusable antimicrobial material with real-life application as an absorbent food fad", *Food Packaging Shelf Life*, vol. 33, no. 100910, 2022

[206] F. Kar, J. Fan, W. Yu, "Comparison of different test methods for the measurement of fabric or garment moisture transfer properties", *Meas. Sci. Technol.*, vol. 18 2033, 2007

[207] R. Nivetha, A. Sajeev, Paul A.M., Gothandapani K., Gnanasekar S., Bhardwaj P., Jacop G., Sellappan R., Raghavan V., Chandar K., Pitchaimuthu S., Jeong S.K., Grace A.N., "Cu based metal organic frameworks (Cu-MOF) for electrocatalytic hydrogen evolution reaction", *Materials Research Express*, vol. 7, 114001, 2020

[208] X. Guo, C. Lin, M. Zhang, X. Duan, X. Dong, D. Sun, J. Pan, T. You, "2D/3D copper-based metal-organic frameworks for electrochemical detection of hydrogen peroxide", *Front. Chem*, vol. 9, 743637, 2021

[209] R. Lalawmpuia, M. Lalhruaitluangi, Lalhmunsiama, Tiwari D." Metal organic framework (MOF): synthesis and fabrication for the application of electrochemical sensing", Environ. Eng. Res., vol. 29 no. 5, 230636, 2024

[210] M. Li, W. Hunag, B. Tang, F. Song, A. Lv, Ling X., "Preparation of a Composite Material AC/Cu-BTC with Improved Water Stability and n-Hexane Vapor Adsorption", *Hindawi J. Nanomat.,* vol. 2019, 5429264, 2019

[211] J.E. Thai, M.C. Roach, M.M. Reynold, "Continuous flow catalysis with CuBTC improves reaction time for synthesis of xanthene derivates", *Frontier Chem.,* vol. 11, 2023

[212] S.N. Nobar, "Cu-BTC synthesis, characterization and preparation for adsorption studies, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 213, pp. 343-351, 2018

[213] M. Hans, A. Erbe, S. Mathews, Y. Chen, M. Solioz, F. Mücklich, "Role of copper oxides in contact killing of bacteria", *Langmuir*, vol. 29 no. 52, pp. 16160-6, 2013

[214] D. Kim, I.J. Kim, H.T. Kwon, K. Paeng, H. Lee," CuBTC metal organic framework decorated with FeBTC nanoparticles with enhance water stability for environmental remediation applications", *ACS Omega,* vol. 8, no. 17, pp. 14900-14906, 2023

[215] L. Brinda, K.S. Rajan, J.B.B. Rayappan, "Synthesis and characterization of MOF-199: a potential sensing material", *J. Appl. Sci.,* vol. 12(16), pp. 1778-1780, 2012

[216] W. Meng, Z. Feng, F. Li, T. Li, W. Cao, "Porous coordination polymer coatings fabricated from Cu3(BTC)2 3H2O with excellent superhydrophobic and superoleophilic properties", *New J. Chem.,* vol. 40, pp. 10554-10559, 2016

[217] A.M.P. Peedikakkal, I.H. Aljundi, "Mixed-metal Cu-BTC Metal−organic frameworks as a strong adsorbent for molecular hydrogen at low temperatures", *ACS Omega,* vol. 5, no. 44, pp. 28493-28499, 2020

[218] P. Chowdhury, C. Bikkina, D. Meister, F. Dreisbach, S. Gumma, "Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks synthesized from different routes" *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 117, pp. 406-413, 2009

[219] M. Zeeshan, H.C. Gülbakan, Z.P. Haslak, S. Keskin, A. Uzun," Doubling CO2/N2 separation performance of CuBTC by Incorporation of 1-*n*-ethyl-3-methylimidazolium diethyl pPhosphate, *Microporous and Mesoporous Mater.*, vol. 316, no. 110947, 2021

[220] W. Zhang, S. Meng, H. Wang, Y. He, "Metal organic frameworks enhanced graphene oxide electrode for humidity sensor", *Journal of Phys. Conf. Ser.*, vol. 986, 012013, 2018

[221] S. Lee, Y. Lei, D. Wang, C. Li, J. Cheng, J. Wang, W. Meng, M. Liu, "The study of zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) doped polyvinyl alcohol/starch/methyl cellulose blend film", *Polymers*, vol. 11 no. 12, 1986, 2019

[222] C. Hao, D. Zhou, J. Xu, S. Hong, W. Wei, T. Zhao, H. Hunsg, W. Fang, "One-pot synthesis of vancomycin-encapsulated ZIF-8 nanoparticles as multivalent and photocatalytic antibacterial agents for selective-killing of pathogenic gram-positive bacteria", *J. Mater. Sci.*, vol. 56, pp. 9434-9444, 2021

[223] J. Li, H. Chang, Y. Li, Q. Li, K. Shen, H. Yi, J. Zhang, "Synthesis and Adsorption Performance of La@ZIF-8 Composite Metal–organic Frameworks", | *RSC Advan.*, vol. 10, pp. 3380–3390, 2020

[224] G. Li, Z. Jiang, K. Cao, r S. Nai, X. Cheng, J. Zhao, H. Gomaa, H. Wu, F. Pan, "Pervaporation performance comparison of hybrid membranes filled with two-dimensional ZIF-L nanosheets and zero-dimensional ZIF-8 Nanoparticles", *J. Memb. Sci.*", vol. 523, pp.185-196, 2017

[225] V. Siva, A. Murugan, A. Shameem, S Thangarasu, S.A. Bahadur, "A simple synthesis method of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals as superior electrode material for energy storage systems", *J. Inorg. Organomet.*, vol. 32, pp.4707–4714, 2022

[226] M. Wen, K. Mori, Y. Futamura, Y. Kuwahara, M, N T. Navlani-Garcia, H. Yamashita, "PdAg nanoparticles within core-shell structured zeolitic imidazolate framework as a dual catalyst for formic acid-based hydrogen storage/production", Sci. Rep., vol. 9 pp. no. 15675, 2019

[227] S. Jiang, J. Liu, J. Guan, X. Du, S. Chen, Y. Song, Y. Huang," Enhancing CO2 adsorption capacity of ZIF-8 by synergetic effect of high pressure and temperature", *Sci. Rep.*, vol. 13, no. 17584, 2023

[228] Y. Zhang, Y. Jia, L. Hou, "Synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 on polyester fiber for PM2.5 removal", RSC Advan., vol. 8, pp. 31471-31477

[229] A. Mohammadi, A.N. Pour, "Triethylenetetramine-impregnated ZIF-8 nanoparticles for CO2 Adsorption", *J. of CO_2 Adsorp.*, vol. 69, 102424, 2023.

[230] K. Li, M. Chen, L. Chen, S. Zhao, W. Pan, P. Li, Y. Han," Adsorption of tetracycline from aqueous solution by ZIF-8: isotherm, kinetics and thermodynamics", *Envirob. Res.*, vol. 241, no. 117588, 2024

[231] M. Erkartal, U. Erkılıç, B. Tam, H. Usta, O. Yazaydın, J. T. Hupp, O.K. Farha, U. Sen, "From 2-methylimidazole to 1,2,3-triazole: a topological transformation of ZIF-8 and ZIF-67 by post-synthetic modification, Chem. Commun, vol. 53, no. 2028, 2017

[232] Z. Su, Y.R. Miao, G. Zhang, J.T. Miller, K. Suslick, "Bond breakage under pressure in a metal organic framework", *Chem. Sci.*, vol. 8, pp. 8004-8011, 2017

[233] Y. Wu, M. Zhou, B. Zhang, B. Wu, J. Li, J. Qiao, X. Guan, F. Li "Amino acid assisted templating synthesis of hierarchical zeolitic imidazolate framework-8 for efficient arsenate removal", *Nanoscale*, vol. 6, pp. 1105-1112, 2014.

[234] K.H. Badri, "Biobased Polyurethane from Palm Kernel Oil-Based Polyol", Chapter 20, 2012

[235] N. Pradhan, R. Jainskar, "Going Green: Polyurethane Applications From Vegetable Oil-Based Polyols" vol. 9(4), 236, 2022

[236] D. Jin, Z. Fang, W. He, Z. Luo, X. Jiang, T. Wang, K. Guo, "Polyurethane Rigid Foams Formed from Different Soy-based Polyols by the Ring Opening of Epoxidised Soybean Oil with Methanol, Phenol, and Cyclohexanol", vol. 74, pp. 76-82, 2015.

[237] S. Losio, A. Cifarelli, A. Vignali, S. Tomaselli, F. Bertini, “Flexible Polyurethane Foams from Bio-Based Polyols: Prepolymer Synthesis and Characterization”, Polymers, vol. 15(22), 4423, 2023

[238] G.D. Feng, Y. Ma, M. Zhang, P.Y. Jia, L.H. Hu, C.G. Liu, Y.H., Zhou, “Polyurethane-coated Urea using Fully Vegetable Oil-based Polyols: Design, Nutrient Release and Degradation”, Progress in Organic Coatings, vol. 133 pp. 267–275, 2019.

[239] Z. Dai, P. Jiang, W. Lou, P. Zhang, Y. Bao, X. Gao, J. Xia, A. Haryono, “Preparation of Degradable Vegetable Oil-based Waterborne Polyurethane with Tunable Mechanical and Thermal Properties, European Polymer Journal, vol. 139, 109994, 2020

[240] L. Chen, Z. Dai, W. Lou, P. Jiang, P. Zhang, Y. Bao, X. Gao, J. Zia, “Soybean Oil-Based Polyurethane-(Poly) acrylonitrile Interpenetrating Polymer Networs as Transparent Coating Materials”, Advances in Polymer Technology, vol.37 (4), pp. 951-1243, 2018.

[241] C.S. Synthesis and Thermal Properties of Epoxidized Vegetable Oil Wong, K.H., Badri, “Chemical Analyses of Palm Kernel Oil-Based Polyurethane Prepolymer”, Materials Sciences and Applications, vol. 3, pp. 78-86, 2012

[242] S. Muzaffar, I. A. Bhatti, M. Zuber, H. N. Bhatti, M. Shahid, “Synthesis and Characterization of Aqueous Chitosan-polyurethanes Dispersion for Textile Applications with Multipurpose Performance Profile”, Fibers and Polymers, vol. 19(3), pp. 587-598, 2018

[243] A. Cifarelli, L. Boggioni, A. Vignali, I. Tritto, F. Bertini, S. Losio, “Flexible Polyurethane Foams from Epoxidized Vegetable Oils and a Bio-Based Diisocyanate”, Polymers vol. 13, 612, 2021

[244] J. John, M. Bhattacharya, R.B. Turner, “Characterization of Polyurethane Foams from Soybean Oil”, Journal of Allied Polymer Science, vol. 86, pp. 3097-3107, 2002

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Synthesis of Bio-based Polyurethane Foams Made from Compatible Blends of Soybean Oil-based Polyol and Petroleum-based Polyol, Poster Sunum, 19th Asian Chemical Congress (ACC 2023), İstanbul.
2. Synthesis and Mechanical Properties of Polyurethane Coated Fabrics with Vegetable Oil Based Polyol Blends in Different Combinations, Sözlü Sunum, 19th Asian Chemical Congress (ACC 2023), İstanbul
3. Fabrication Of Polyurethane Films by Synthesis of Vegetable-Based Polyols Having Phosphorus Group, ICASEM IV (Uluslararası Uygulamalı Bilimler, Mühendislik ve Matematik Kongresi), 2023, Tekirdağ
4. Mechanical Properties of Polyurethane Films Synthesized From Bio-based Hybrid Polyol Blends, Sözlü Sunum, 35th Annual Meeting of Polymer Processing Society (PPS-35), İzmir, Türkiye, 26- 30 Mayıs 2019
5. Biyobazlı ve Petrokimyasal Poliol Karışımlarından Poliüretan Filmlerin Sentezi ve Özellikleri, 4. Uluslararası Avrupa Fen-Matematik ve Sağlık Bilimleri Kongresi, Antalya, Türkiye, 21-23 Mart 2019
6. Metal Organik Kafes İçeren Biyobozunur Polimer Nanokompozit Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Uluslararası Avrupa Fen-Matematik ve Sağlık Bilimleri Kongresi, Antalya, Türkiye, 21-23 Mart 2019
7. Synthesis of Bio-based Polyurethane Films Using Vegetable Oil Based Hybrid Polyols, Poster Sunum, KOMPEGE, 2018, İzmir
8. Preparation and Antibacterial Activity of Polyurethane/ Metal-Organic Framework Nanocomposite Films, Sözlü Sunum, KOMPEGE 2018, İzmir
9. Characterization of Polyurethane/MOF Nanocomposite Films Using Vegetable Based Polyols, Sözlü Sunum, ICENTE 2018, Konya
10. Antibacterial and Mechanical Properties of PU/ZIF-8 Nanocomposite Coated Polyester Fabric, Sözlü Sunum, ANCON, 2017, Ankara
11. Synthesis and Characterization of Polyurethane/CuMOF Nanocomposite Films Derived from Vegetable Oil Based Polyols, Poster Sunum, ANCON 2017, Ankara
12. Preparation and Properties of PU/PEBAX Fims, Sözlü Sunum, CHEMTECH 2016, İstanbul
13. Antibacterial and Mechanical Properties of PU/ZIF-8 Nanocomposite Coated Polyester Fabric, Sözlü Sunum, CHEMTECH 2016, İstanbul.
14. Synthesis and Characterization of Polyurethane/CuMOF Nanocomposite Films Using Vegetable Oil Based Polyols Blends, Sözlü Sunum, CHEMTECH 2016, İstanbul
15. Preparation and Properties of Polyurethane/MOF-199 Nanocomposite Coatings for Polyester Fabrics, Sözlü Sunum, ISITES 2015, Valencia/SPAIN, 2015

Projeler

1. Yüksek Gaz/Su Buharı Geçirgenlikli Poliüretan Nanokompozitlerin Üretimi, DOP Projesi, Deniz S. (Yürütücü), 2014-07-01-DOP05

Ödüller

1. Poster 1.'liği, Synthesis and Characterization of Polyurethane/CuMOF Nanocomposite Films Derived From Vegetable Oil Based Polyols, Poster Sunum, ANCON 2017, Ankara