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

# FOSFOR GRUPLARI İÇEREN EPOKSİDE SOYA YAĞI ESASLI POLİOLLERİN SENTEZİ VE ALEV GECİKTİRİCİ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**DENİZ YERLEŞTİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**
**KİMYA ANABİLİM DALI**
**FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN**
**PROF. DR. TARIK EREN**

**İSTANBUL, 2017**

**T.C.**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# FOSFOR GRUPLARI İÇEREN EPOKSİDE SOYA YAĞI ESASLI POLİOLLERİN SENTEZİ VE ALEV GECİKTİRİCİ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Deniz YERLEŞTİ tarafından hazırlanan tez çalışması ….2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Prof. Dr. Tarık EREN

Yıldız Teknik Üniversitesi _

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Tarık EREN _____

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayfer SARAÇ _____

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Selim KÜSEFOĞLU _____

Boğaziçi Üniversitesi

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Teknopark Tekno-Tez Bahar dönemi/ 2016 kapsamında desteklenmektedir.

# ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca vizyonumu genişleten ve engin akademik bilgisiyle beni aydınlatan değerli hocam Prof. Dr. Tarık Eren'e, yaptığım tez çalışması boyunca bana tüm imkanlarını sunan Flokser A.Ş çalışanlarına ve çalışma arkadaşarım olan EREN Research Grub'a teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca beni her daim destekleyen, maddi ve manevi bana güç kaynağı olan annem Çiğdem Yerleşti, babam Osman Yerleşti, kardeşim Oğulcan Yerleşti 'ye; üniversite yıllarım boyunca bana pusula olan, her daim yanımda olduğunu hissettiğim yol arkadaşım Mustafa Öztaşkın'a, Yıldız Teknik Üniversitesi'nin bana en güzel armağanı dostum Aylin Kaymaz'a ve Özlem Çalışan'a, yokluğunu her zaman en derinden hissettiğim rahmetli anneannem Meliha Çeşmeli 'ye şükranlarımı sunar ve tez çalışmamı onlara armağan ederim.

Ekim, 2017

Deniz YERLEŞTİ

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ ..... vii

KISALTMA LİSTESİ ..... viii

ŞEKİL LİSTESİ ..... ix

ÇİZELGE LİSTESİ ..... xi

ÖZET ..... xii

ABSTRACT ..... xiv

BÖLÜM 1

GİRİŞ ..... 1

1.1 Literatür özeti ..... 1
1.2 Tezin Amacı ..... 6
1.3 Hipotez ..... 7

BÖLÜM 2

BİTKİSEL YAĞLAR ..... 9
2.1 Yenilenebilir Kaynakların Kimya Endüstrisi İçin Önemi ..... 9
2.2 Trigliseritlerin ve Yağ Asitlerinin Yapısı ve Özellikleri ..... 12
2.2.1 Trigliseritlerin Kimyasal yapısı ve Reaksiyonları ..... 14
2.3 Soya Yağının Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri ..... 18
2.3.1. Soya Yağı Esaslı Polimerler ..... 20
2.4 Bitkisel Yağ Esaslı Poliolller ve Poliüretan Uygulamaları ..... 22

BÖLÜM 3

YANMA VE YANGIN NEDİR ..... 27
3.1 Yanma Mekanizması ..... 29
3.2 Yanma Testleri ..... 31
3.2.1 UL 94 Yanma Testi ..... 31
3.2.1.1 UL 94-V (Dikey) Yanma Testi ..... 32
3.2.1.2 UL 94-HB (Melez) Yanma Testi ..... 33
3.2.1.3 UL 94-5V Yanma Testi ..... 34

3.2.2 Limit Oksijen İndeksi Testi (LOI) ..... 35
3.2.3 Kütle Kaybı Kalorimetresi (MLC) ..... 38
3.2.4 Termogravimetrik Analiz (TGA) ..... 39
3.3 Günümüzde Kullanılan Alev Geciktiriciler ..... 40

BÖLÜM 4

POLİÜRETANLAR ..... 45
4.1 Poliüretanların Özellikleri ..... 45
4.2 Poliüretan Esaslı Köpükler ..... 47
4.2.1 Esnek Poliüretan Köpükler ..... 48
4.2.2 Sert Poliüretan Köpükler ..... 49

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR ..... 51
5.1 Materyal ve Yöntem ..... 51
5.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ..... 51
5.1.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler ..... 51
5.2 Fosfor Esaslı Tetraol sentezi (DYM) ..... 52
5.3 Fenilfosfonik asit Model Bileşiği Sentezi ..... 52
5.4 Epoksi Halka Açılması Reaksiyonu ile Epokside Soya Yağının Tetraol (DYM) ile açılması (ESBO-DYM) Sentezi ..... 53
5.5 ESBO-DYM Esaslı Poliüretan Köpük Hazırlanması ..... 53
5.6 Termal Özelliklerin İncelenmesi ..... 54
5.6.1 TGA Analizi ..... 54
5.6.2 LOI Analizi ..... 54
5.6.3 Boyutsal Analiz ..... 54

BÖLÜM 6

DENEYSEL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ ..... 55

6.1 Monomer ve Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu ..... 55
6.1.1 Fenilfosfonik diklorür, Dietanolamin Reaksiyonu (DYM) ..... 55
6.1.2 Fosfor Esaslı Tetraol (DYM) ile Epokside Soya Yağının Halka Açılması (ESBO-DYM) Sentezi ..... 59
6.1.3 ESBO-DYM Molekülünün Poliüretan Formülasyonunda Kullanılması ..... 63
6.2 LOI Analizi ..... 66
6.3 Boyutsal Analiz ..... 67
6.4 SEM Analizi ..... 67

BÖLÜM 7

SONUÇ VE ÖNERİLER ..... 71

KAYNAKLAR ..... 73

ÖZGEÇMİŞ ..... 78

## SİMGE LİSTESİ

| | |
|---|---|
| °C | Santigrad derece |
| °C/dak | Santigrat derece/dakika |
| MHz | Megahertz |
| Ppm | Milyonda bir birim |
| δ | Kimyasal kayma değeri |

## KISALTMA LİSTESİ

| | |
|---|---|
| AESO | Akril Grubu İçeren Soya Yağı |
| ASTM | Amerikan Malzeme Ve Test Etme Derneği |
| $D_2O$ | Dötöro Su |
| DCM | Diklorometan |
| DMF | Dimetilformamid |
| DMSO | Dimetil sülfoksit |
| DYM | Fosfor Esaslı Tetraol |
| ESBO | Epokside Soya Yağı |
| ESBO- DYM | Epokside Soya Esaslı Poliol |
| FTIR | Fourıer Dönüşüm Kızılötesi |
| LOI | Limit Oksijen İndeksi |
| NMR | Nükleer Magnetik Rezonans |
| TGA | Termogravimetrik Analiz |
| TMS | Tetrametilsilan |

## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. 1 Fosfat esterlerinin oluşum şeması ..... 2
Şekil 1. 2 Fosfor esaslı poliol eldesi ..... 3
Şekil 1. 3 Poliüretan köpüğün LOI grafiği ..... 4
Şekil 1. 4 Soya yağlı fosfat esterin yapısı (PE) ..... 4
Şekil 1. 5 Farklı oranlarda fosfat esteri içeren poliüretanların mekanik özellikleri . ..... 5
Şekil 1. 6 Farklı oranlarda fosfat esteri içeren poliüretanların yanma hızları. ..... 5
Şekil 2.1 Sürdürülebilir gelişimin 3 bileşeni [8]..... 10
Şekil 2. 2 Kimya endüstrisi için hammadde kaynaklarının değişimi [8]. ..... 10
Şekil 2. 3 Petrol kaynaklarının tükenimi [9]. ..... 11
Şekil 2. 4 Petrol ve Bitkisel yağ hammaddelerinin fiyat grafiği ..... 12
Şekil 2. 5 Bitki esaslı yağlara dayalı polimer yayınları ..... 12
Şekil 2. 6 Trigiserit molekülünün yapısı..... 13
Şekil 2. 7 Trigliseritlerin aktif bölgeleri..... 14
Şekil 2. 8 Bitki yağı trigliseritlerinin reaktif kısımlarındaki reaksiyon tipleri [17]..... 15
Şekil 2. 9 Doymamış trigliseritlerin epoksidasyon reaksiyonu ..... 16
Şekil 2. 10 Akrilize epokside soya yağının sentez şeması..... 17
Şekil 2. 11 Epoksi halka açılma reaksiyonu [25] ..... 18
Şekil 2. 12 Soya fasulyesinin bileşimi ..... 18
Şekil 2. 13 Soya yağının yağ asidi bileşimi ..... 19
Şekil 2.14 Soya yağının genel modifikasyon yolları: polimerize olabilen grupların dahil edilmesi trigliseritlerin (A) alkil zincirinin modifikasyonu ve (B) trigliseritlerin monogliseritlere indirgenmesi ..... 20
Şekil 2. 15 Trigliseritlerin hidroksibromasyon ve akrilasyonu [40]. ..... 21
Şekil 2. 16 Ticari soya esaslı poliol üretmek için örnek bir reaksiyon yolu [43]. ..... 23
Şekil 2. 17 Soya-hint yağı esaslı poliollerin hazırlanması [44]. ..... 24
Şekil 2. 18 Poliollerden poliüretanların hazırlanması [44]. ..... 25

Şekil 2. 19 ESO ile poliol elde edilmesinin şematik gösterimi [45]. ..... 26
Şekil 3. 1 Yıllara göre yangın nedeniyle ölümlerin istatistikleri.....27
Şekil 3. 2 Dünya Çapında Alev Geciktirici Kimyasal Tüketimi ve Tahminleri..... 28
Şekil 3. 3 Yanma olayının sıcaklık ve zamana göre oluşumu ..... 30
Şekil 3. 4 Yanma mekanizması. ..... 30
Şekil 3. 5 UL 94 Dikey Yanma Derecelendirilmesi ..... 32
Şekil 3. 6 UL 94-HB Düzeneği . ..... 33
Şekil 3. 7 UL 94-5V1 ve UL 94-5V2 testi ..... 34
Şekil 3. 8 LOI Test Düzeneği ..... 35
Şekil 3. 9 Kütle Kaybı Kalorimetresi Düzeneği..... 38
Şekil 3. 10 Basit Bir TGA Düzeneği. ..... 40
Şekil 3. 11 Alev Geciktiricilerin Dünya Pazarı ..... 41
Şekil 4. 1 Poliüretan sentez şeması.....46
Şekil 4. 2 Poliüretan köpük eldesi; A) Poliol karışımı, B) İzosiyanat çözeltisi ..... 48
Şekil 4. 3 A) Sert poliüretan köpük hücre yapısı (kapalı hücre) B) Esnek poliüretan köpük hücre yapısı (açık hücre) . ..... 50
Şekil 6. 1 DYM sentezinin şeması.....56
Şekil 6. 2 DYM molekülünün $^{1}$H NMR spektrumu..... 57
Şekil 6. 3 DYM molekülünün $^{13}$C NMR spekturumu..... 58
Şekil 6. 4 DYM molekülünün ve Fenil fosfonik asit model molekülünün $^{31}$P NMR spektrumu..... 58
Şekil 6. 5 Epokside Soya Yağı, DYM Reaksiyonu (ESBO-DYM) ..... 59
Şekil 6. 6 ESBO-DYM poliolünün $^{1}$H NMR spektrumu..... 61
Şekil 6. 7 Epokside soya yağı ile ESBO-DYM moleküllerinin epoksi bölgelerinin $^{1}$H NMR spektrumları..... 61
Şekil 6. 8 ESBO-DYM poliolünün $^{13}$C NMR spektrumu..... 62
Şekil 6. 9 ESBO-DYM poliolünün $^{31}$P NMR spektrumu..... 62
Şekil 6. 10 Epokside soya yağı ve ESBO-DYM moleküllerinin FTIR spektrumları..... 63
Şekil 6. 11 ESBO-DYM esaslı poliüretan köpükler; a) %15 ESBO-DYM, b) %25 ESBO-DYM, c) %100 ESBO-DYM, d) standart ..... 65
Şekil 6. 12 Sentezlenen poliüretanlara ait TGA verileri ..... 66
Şekil 6. 13 Poliüretan köpüklerin LOI değerleri..... 67
Şekil 6. 14 Standart PU, %5 ESBO-DYM, %15 ESBO-DYM, %25 ESBO-DYM, 50 %ESBO-DYM PU, %75 ESBO-DYM PU, %100 ESBO-DYM PU SEM görüntüleri ..... 69
Şekil 6. 15 A) %50, B) %75, C) %100 ESBO-DYM içeren poliüretan köpüklerin fosfor haritası..... 70

# ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1. 1 Fosforlanmış poliüretanların içerikleri ve LOI değerleri ..... 3
Çizelge 2. 1 Yaygın olarak kullanılan bitkisel yağların yağ asidi dağılımları ..... 14
Çizelge 2. 2 Soya yağının genel özellikleri . ..... 19
Çizelge 3. 1 UL 94 Dikey Yanma Derecelendirilmesi .....33
Çizelge 3. 2 UL 94-HB Yanma dereceleri . ..... 34
Çizelge 3. 3 UL 94–5V Testi Yanma Derecelendirilmesi ..... 35
Çizelge 3. 4 Yaygın olarak kullanılan bazı polimerlerin LOI değerleri ..... 37
Çizelge 3. 5 Amerika ve Batı Avrupa'da Alev Geciktirici Malzemelerin Tüketim Yüzdeleri ..... 41
Çizelge 3. 6 Fosfor içeren alev geciktiriciler ..... 43
Çizelge 4. 1 Poliüretanların yıllık global pazar payları(CAGR), 2014-2020..... 47
Çizelge 4. 2 Esnek polieter köpük için tipik bir formülasyon ..... 49
Çizelge 4. 3 Sert polieter köpük için tipik bir formülasyon . ..... 49
Çizelge 6. 1 Sentezlenen ESBO-DYM Poliüretanların reaksiyon profilleri..... 64
Çizelge 6. 2 Sentezlenen ESBO-DYM poliüretanların yoğunlukları ..... 64
Çizelge 6. 3 Poliüretan köpük örneklerinin ICP-OES sonuçları..... 66
Çizelge 6. 4 Elde edilen poliüretan köpüklerin hücre büyüklükleri ve yoğunlukları ..... 70

# ÖZET

## FOSFOR GRUPLARI İÇEREN EPOKSİDE SOYA YAĞI ESASLI POLİOLLERİN SENTEZİ VE ALEV GECİKTİRİCİ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Deniz YERLEŞTİ

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Tarık EREN

Günlük hayatımızda kullandığımız ve çevremizde gördüğümüz malzemelerin büyük çoğunluğunu polimerler, plastikler oluşturmaktadır. Kullanım alanlarının çokluğu ve efektiflikleri nedeniyle polimerler günümüz araştırma dünyasının en popüler araştırma konularındandır. Geniş endüstriyel kullanımı olan sentetik polimerlerin ham maddeleri petrol türevleridir. Petrokimyasal hammaddelerinin kullanımlarının birçok dezavantajı bulunmaktadır. Bunlardan başlıcaları; petrol kaynaklarının gün geçtikçe azalması, üretim maliyetleri, taşıma maliyetleri ve en önemlisi yenilenebilir bir kaynak olmadıklarından çevreye verdiği olumsuz etkiler sayılabilir. Tüm bu dezavantajlar bilim insanlarını yeni, yenilenebilir, bitki yağı esaslı, kolay temin edilebilir, ucuz alternatifler aramaya itmiştir ve bitki yağı esaslı polimerlerin kullanımı artmıştır. Ayrıca, bitkisel yağların uzun yağlı asit zincirleri, epoksi, üretan ve polyester reçineler gibi bazı kırılgan reçine sistemlerine arzu edilen esneklik ve tokluğu kazandırmaktadır. Soya yağı da ucuz olması ve kolay temin edilebilmesi nedeniyle bitki esaslı polimer sentezinde oldukça fazla kullanılan bir yağdır. Polimer eldesinde genellikle soya yağının kimyasal oksidasyonu ile elde edilen ve ticari olarak da temin edilebilen epoksi modifiye hali kullanılmaktadır. Bitkisel kaynaklar, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen malzemeler için önemli bir hammaddedir.

Günlük hayatımızda kullandığımız polimerler ile diğer bir önemli problem ise polimerlerin yanma özelliklerinin iyi olmamasıdır. Alev geciktirici katkı malzemeleri ile polimerlere alev geciktirici özellik katılmaktadır. Bugün, halojenli bileşikler endüstride alev geciktirici katkı malzemesi olarak yoğun olarak kullanılmaktadır. Bromlu, klorlu alev

geciktiriciler nispeten efektif olmalarına karşın çevreye ve insan sağlığına büyük zararlar vermektedirler.

Sağlık ve çevre faktörleri yeni tür alev geciktirici malzemeler üretilmesini gerekli kılmıştır ve son yıllarda dikkatler halojen içermeyen alev geciktirici malzemelerin üretimi üzerine kaymıştır. Ayrıca uzun süre alev geciktirici özellikte olan, polimer matris kovalent bağlı alev geciktiriciler üzerine çalışmaların yoğunlaştığı görülmektedir. Özellikle fosfor içerikli alev geciktiriciler alev geciktirme özelliklerinin iyi olması, toksik gaz oluşturmamaları gibi sebeplerden ötürü halojen içeren alev geciktiricilerin yerini almaya başlamış ve bilim insanlarının ilgisini çeken bir konu olmuştur.

Bu çalışmada epokside soya yağı, fosfor içerikli tetraol bileşiği (DYM) ile reaksiyona giren soya yağı esaslı yeni alev geciktirici poliol (ESBO-DYM) sentezlenmiş olup, bu polioller poliüretan köpük formülasyonunda kullanılmış ve bunların alev geciktirici özellikleri incelenmiştir. Poliüretanların yanmazlık testleri kapsamında TGA analizleri, LOI (limit oksijen indeksi) değerleri de incelenmiştir. Sentezlenen poliüretanların ayrıca mekanik özellikleri ve hücre yapıları da incelenmiş bu kapsamda örneklerin SEM analizleri ve çekme-basma dayanımları yapılmıştır. Yapılan köpük çalışmasında fosfor miktarı arttıkça malzemenin ısıl dayanım özellikleri arttığı görülmüştür. Poliüretan köpük formülasyonunda fosfor içeren soya yağı esaslı poliol (ESBO-DYM) %5, %15, %25, %50, %75, %100 (poliol miktarı olarak) kullanıldığında LOI sonuçları %18.3, %18.8, %18.8, %21.8, %22.3, %22.9 bulunmuştur. TGA analizinde 40°C'den 700°C'ye ısıtılan ESBO-DYM poliüretan köpük örnekleri %3.47-4.87 arasında kalıntı bırakırken standart poliol ile hazırlanan poliüretan köpük örneği tamamen bitmiştir. Sonuç olarak ısıl dayanımları yüksek, fosfor içeren yağ esaslı poliüretan malzemeler elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler**: Yanmazlık, alev geciktirici, poliol, poliüretan, fosfor

## ABSTRACT

### SYNTHESIS OF PHOSPHORUS CONTAINING EPOXIDIZED SOYBEAN OIL POLYOLS AND EXAMINATION OF THEIR FLAME RETARDANT PROPERTIES

Deniz YERLEŞTİ

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Tarık EREN

The majority of materials which we use in our daily life are mainly polymers and plastics. Because of their versatility and effectiveness, polymers are the most popular research topic of the current research of the World. Raw materials of synthetic polymers are petroleum derivatives and there are many disadvantages for petrochemical feedstocks, such as energy, production, and transportation cost and nonrenewable resource. Consequently, much attention has been focused on the development of polymeric materials from renewable resources such as vegetable oils. Vegetable oil is one of the repretentative feedstock for petroleum based polymer because of their biodegradability, renewability and low price. Furthermore, the long fatty acid chains of vegetable oils impart desirable flexibility and toughness to some brittle resin systems such as epoxy, urethane and polyester resins. Plant resources are an important raw material for the materials obtained from renewable sources. Soybean oil is one of the most abundant and low-cost vegetable oils available in most parts of the World. Epoxidized soybean oil (ESO) can be derived by chemical oxidation of soybean oil and is commercially available.

Another problem of polymers' are flammability. Flame-retardant additives are often used and necessary for the finished commercial polymer based materials. Today, halogenated compounds for flame retardancy are mainly used in the industry. Halogenated organic molecules, such as brominated or chlorinated compounds, are particularly effective flame retardants. However, they cause environmental and health

hazards that are restricting their continued use in the industry. Due to health and environmental causes new flame retardant compounds are significant. Halogen-free flame retardants for polymeric materials have attracted increasing attention in recent years. It is also seen that the works centered around the Flame retardants which covalently bonded to the polymer matrix. Especially, phosphorus-containing flame retardants give off less toxic combustion products, influence the reaction in the condensed phase, and become an important replacement for halogen flame retardants.

This research focuses on the design and synthesis of novel polymer materials through the incorporation epoxidized soybean oil and phosphorus containing tetraol product (DYM) into the polymer structure to be used as non-flammable and biodegrable polyols. The synthesized polyols (ESBO-DYM) used in rijit polyurethane formulation.

TGA analyzes and LOI (limit oxygen index) values of polyurethanes were also examined within the scope of non-flammability tests. The mechanical properties and cell structure of the synthesized polyurethanes were also examined with SEM analysis. By the amount of phosphorus increased in the foam, the thermal stability properties of the material are also increased. LOI results were found %18.3, %18.8, %18.8, 21.8%, 22.3%, 22.9% when using %5, %15, %25, 50%, 75%, 100% (as polyol amount) of soybean based polyol (ESBO-DYM) containing phosphorus in the polyurethane foam formulation. Respectively in the TGA analysis ESBO-DYM polyurethane foam samples heated from 40 ° C to 700 ° C, and resulted in 3.47-4.87% char, while the polyurethane foam sample prepared with the standard polyol was completely depleted. This work is centered around the synthetic challenges of creating new well defined systems and their potential for advancing in the field of ultra high flame retardancy with an improvement performance for new applications.

**Keywords:** Flame retardant, flame retardant, polyol, polyurethane, phosphorus.

# BÖLÜM 1

# GİRİŞ

## 1.1 Literatür özeti

Günlük hayatımızda kullandığımız plastiklerin önemli bir kısmının hammaddesini petrol türevleri oluşturmaktadır. Petrol türevlerinin çevreye verdiği zararlar ve petrol kaynaklarının azalmasından dolayı biyo esaslı malzemelerin sentezi ve kullanılması günümüzün önemli araştırmalarından biridir. UN 2002 yılında Johannesburg'da yaptığı toplantıda biyo esaslı kaynakların kullanılması hususunu görüş birliği ile kabul etmiştir [1]. Hayvansal ve bitkisel yağlar kimya endüstrisi için yenilenebilir kaynakların en önemlilerini oluşturmaktadır.

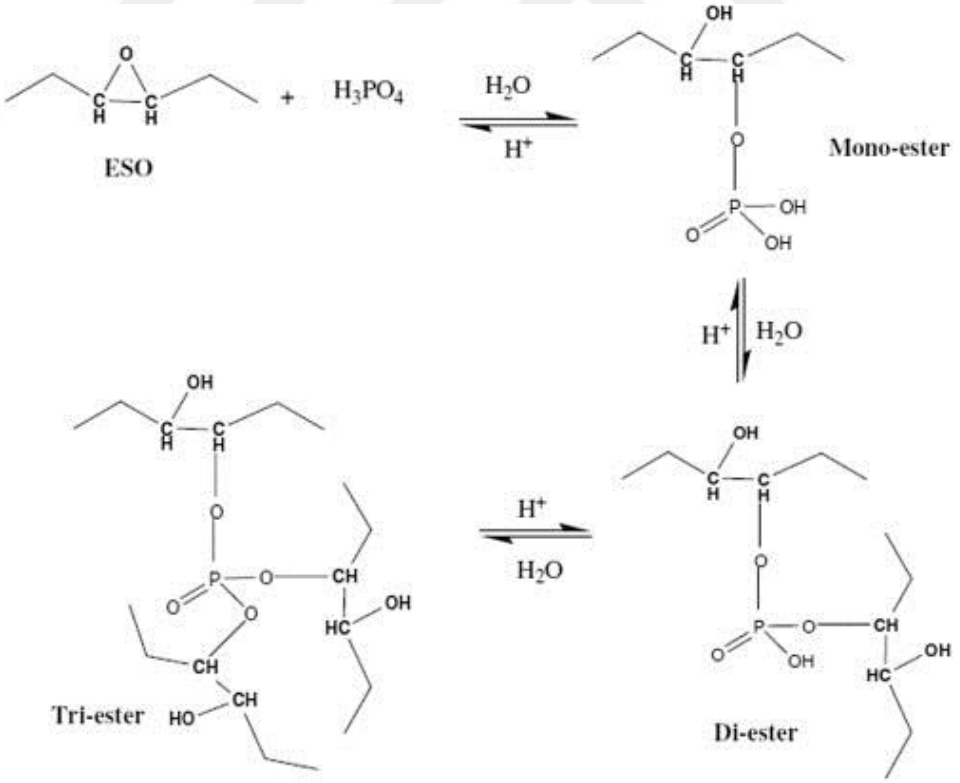
Özellikle bitkisel yağlar yenilenebilir, biyobozunur ve düşük maliyetli olmalarından dolayı çok tercih edilen hammaddelerdir. Soya yağı da tüm bu özelliklere sahip olan ve polimer eldesinde kullanılan en önemli hammaddeler arasındadır. Soya yağından elde edilen malzemelere termoset reçineler, biyobozunur polimerler, biyokompozitler, poliüretan dispersiyonlar örnek olarak verilebilir. Yağlardan polimer elde edilirken önce yağların (veya yağ asitleri) iyi polimerleşebilen monomer haline getirilmesi gerekmektedir. Buna örnek olarak soya yağının epoksilenmesi verilebilir. Epokside soya yağı ticari olarak da temin edilebilen bir hammaddedir.

Bir diğer önemli husus ise polimerlerin yanma özellikleridir. Yanma sorunu da polimerik malzemeler için oldukça önemli bir başlıktır. Günümüzde polimerlere alev geciktirici özellik halojen içeren katkı maddeleriyle sağlanmaktadır. Bu katkı malzemeleri zamanla yüzeyden göç etmeleri bu nedenle alev geciktirici özelliklerinin azalması, yandıklarında zehirli gaz açığa çıkarmaları, insan sağlığı ve çevreye olan olumsuz etkilerinden dolayı birçok ülkede yasaklanmıştır. Bundan dolayı uluslararası firmalar halojen içermeyen

yangın geciktirici polimer sentezi üzerine Ar-Ge projelerini hızlandırmışlardır. COST, Eurostars gibi programlarda sürekli bu tip projeler üzerine çağrı açılmaktadır.

Heinen ve grubu yaptıkları çalışmada bitkisel yağ kaynaklı fosforlanmış polioller sentezlemişler ve bunların alev geciktiriciliklerini araştırmışlardır [2]. Çalışmada, epokside soya yağı ile fosforik asit 2 farklı oranda (kütlece %5-poliol P1 ve %10-poliol P2) reaksiyona sokulmuştur (Şekil 1.1).

Elde edilen biyo esaslı polioller polimerik diizosiyanat ile birlikte poliüretan eldesi için kullanılmışlardır. Fosforlanmış polioller, poliüretan formülasyonuna diğer polioller (hint yağı, gliserin ve glikol polyesterleri) ile farklı oranlarda eklenmiştir. Sentezlenen rijit poliüretanların termal ve mekanik özellikleri incelendiğinde ticari olarak kullanılmakta olan bir alev geciktirici katkı malzemesi içeren poliüretandan daha iyi olduğu testlerle kanıtlanmıştır. Ticari olarak kullanılmakta olan alev geciktiriciyi içeren poliüretanın oksijen indeksi %20.8 iken fosforlanmış biyo esaslı poliüretanın oksijen indeksi %21.8 bulunmuştur.




Şekil 1. 1 Fosfat esterlerinin oluşum şeması [2].

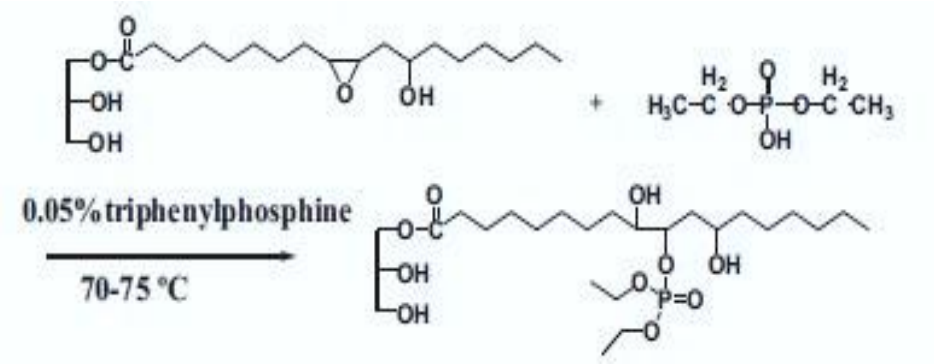
Çalışmada sentezlenen poliüretanların yapısında fosforun yanı sıra azot atomları da bulunmaktadır. Heinen ve ekibi azotun da alev geciktirici özelliklerini incelemişler ve

Çizelge 1.1’ de görüleceği üzere azotun tek başına fosfor kadar etkili olmadığı, fosfor ile birlikte kullanıldığında sinerjik etki ile olumlu sonuçlar verdiği tespit edilmiştir [2].

Çizelge 1. 1 Fosforlanmış poliüretanların içerikleri ve LOI değerleri [2].

| Rigid foam | % of P | % of N | OI |
|---|---|---|---|
| PU2 | 0.41 | 0.28 | 20.1 |
| PU3 | 0.42 | 0.29 | 20.5 |
| PU6 | 0.86 | 0.89 | 21.8 |
| PU7 | 0.77 | 0.80 | 21.3 |
| PU10 | 0.66 | 0.68 | 21.2 |
| PU11 | 0.35 | 0.36 | 20.2 |
| PU12 | 0.22 | 0.23 | 19.4 |
| PU13 | 0 | 0.90 | 19.6 |

Zhang ve ekibi hint yağı esaslı alev geciktirici poliollerin poliüretan uygulamasına yönelik çalışmalar yapmışlardır [3]. Yayımlanan çalışmada, hint yağı gliserol ile alkoliz edilmiş ve daha sonra peroksi ve formik asit varlığında oldukça reaktif olan epoksi formuna dönüştürülmüştür. Oluşan epoksi içerikli hint yağının difenil fosfat ile halka açılma reaksiyonu sonucunda fosfor içerikli polioller elde edilmiştir (Şekil 1. 2).

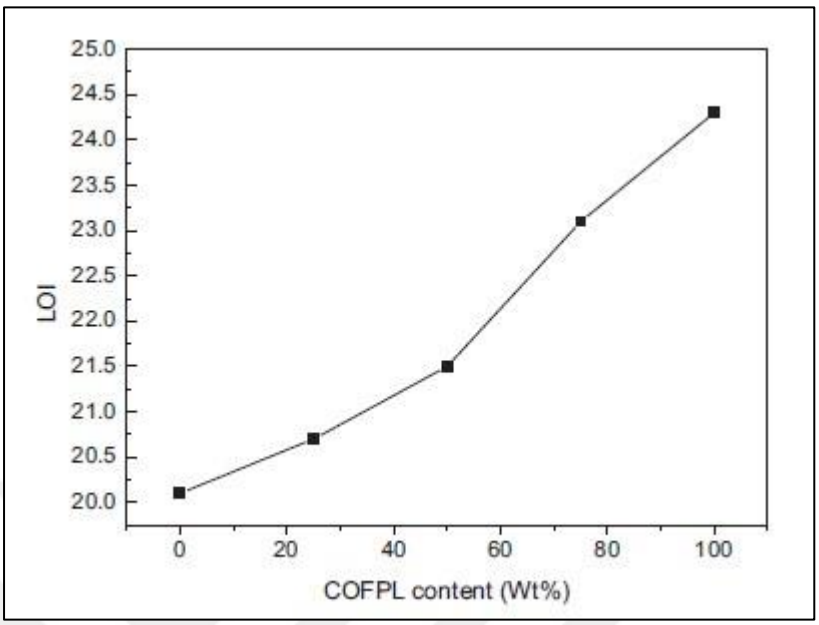



Şekil 1. 2 Fosfor esaslı poliol eldesi [3].

Fosfor esaslı polioller poliüretan köpük formülasyonunda kullanılmış ve alev geciktirici özellikleri incelenmiştir. Bu kapsamda yapılan termogravimetrik analizde de 248 °C' den 700°C'ye ısıtılan numunelerde %15,97 kömür miktarı kaldığı tespit edilmiştir.

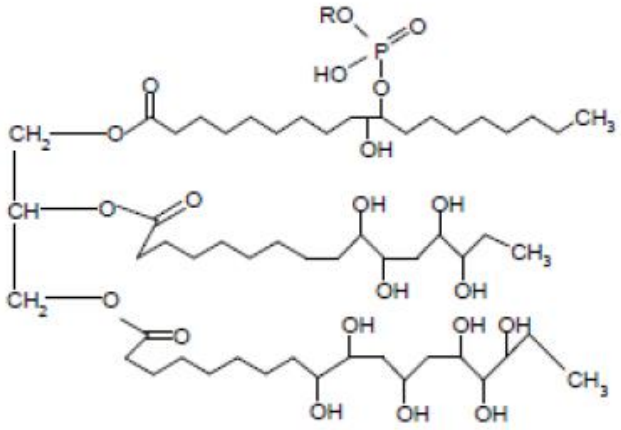
Limit oksijen indeksi testinde ise hint yağı esaslı alev geciktirici poliol içermeyen poliüretanların Şekil 1. 3’deki grafikte görüldüğü gibi limit oksijen indeksi %20 civarında

iken, yalnızca %3 fosfor içeren poliolün limit oksijen indeksi %24,3 olarak gözlenmiştir [3].




Şekil 1. 3 Poliüretan köpüğün LOI grafiği [3].

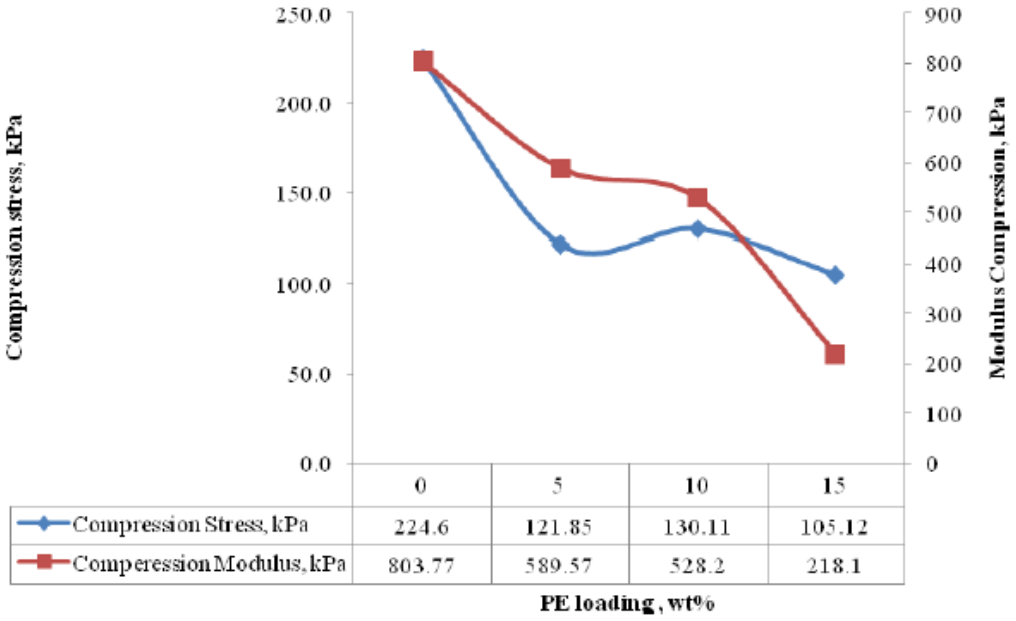
Norzali ve arkadaşları palmiye yağı ve soya yağı fosfat esteri ile alev geciktirici etkisi olan polioller elde etmişler ve poliüretan formülasyonunda kullanmışlardır [4]. Fosfat esterleri epokside soya yağının, fosforik asit varlığında verdiği halka açılma reaksiyonu sonucu bağlanmıştır (Şekil 1. 4).



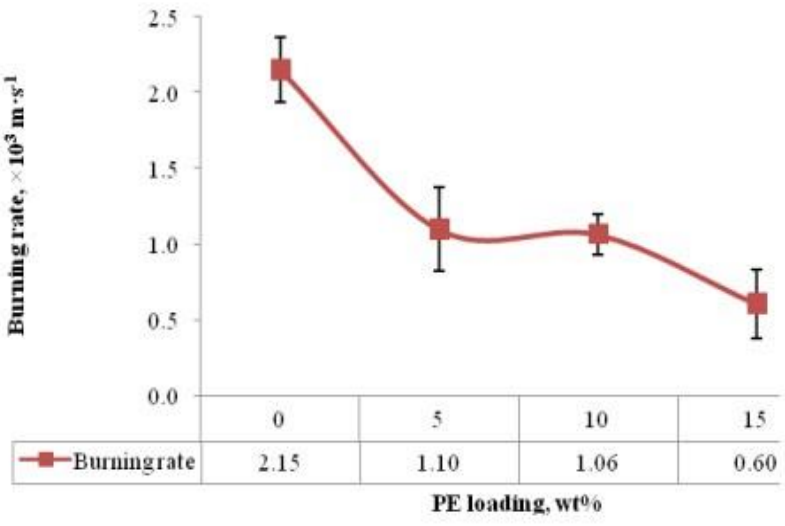

Şekil 1. 4 Soya yağlı fosfat esterin yapısı (PE) [4].

Fosfat esterleri yapıya %0, %5, %10, %15 oranlarında eklenerek poliüretanlar sentezlenmiştir.

Farklı oranlarda fosfat esterleri içeren poliüretanların mekanik özellikleri ve yanma özellikleri Şekil 1.5' de ve Şekil 1.6’ da görüldüğü üzere, fosfor miktarı arttığında alev geciktirici özelliklerinin arttığı fakat mekanik özelliklerinin %5'lik fosfat esteri içeren poliüretanda optimum olduğu saptanmıştır [4].




Şekil 1. 5 Farklı oranlarda fosfat esteri içeren poliüretanların mekanik özellikleri [4].




Şekil 1. 6 Farklı oranlarda fosfat esteri içeren poliüretanların yanma hızları.

## 1.2 Tezin Amacı

Polimerik malzemeler hayatımızda büyük öneme sahiptir. Polimerlerin uygulama alanları giderek daha da çeşitlenmektedir. Günlük hayatımızda çevremizde gördüğümüz, kullandığımız birçok ürün polimerlerden yapılmaktadır. Temel kullanım malzemeleri olan silgi, kumaş, sünger, tabak, bardak yapımında kullanılmasının yanında havacılık ve uzay sanayii ile ambalaj sanayiinden inşaat sektörüne kadar geniş bir spektrumda çeşitli malzemelerin üretilmesinde polimerler kullanılmaktadır. Oldukça geniş kullanıma sahip bu polimerlerin hammaddeleri petrol türevleridir. Son yıllarda petrol kaynaklarının azalması ve çevreye zararlarından dolayı alternatif olarak yenilenebilir kaynaklardan polimerler sentezi önem kazanmaktadır. Bitki ve hayvan yağları bu alternatif kaynaklara örnektir. Yağların hem yenilenebilir bir kaynak olması hem de çevre açısından biyo-degradasyona uğraması petrol bazlı polimer türevlerine karşı önemli bir alternatif oluşturmaktadır. Yağlardan sert plastik elde edilmesi özellikle 1970'lerden sonra önem kazanmıştır. Yağ bazlı reçinelerin üretiminin kısmen de olsa doğal bir tarım ürününden yapılabilmesi hem sosyal hem de ekonomik açıdan çok önemli bir katkı sağlayacaktır. Kullanılacak bitkisel yağlar gıdai tüzüklerde belirtilen saflıkta olması gerekmediği için, asit alma, renk alma ve koku alma işlemlerinden geçirilmeden kullanılabilecek ve bundan dolayı da çok ucuz bir ham madde olacaktır. Yağların iyi polimerleştirilebilmesi için çeşitli kimyasal modifikasyonlar yapılması gerekmektedir. Yağlar çeşitli kimyasal reaksiyonlar sonucu hidroksi, epoksi, akrilat ve karboksi gibi fonksiyonel gruplar içeren türevlerine dönüştürülebilir. Epokside soya yağı; bulunma kolaylığı, maliyeti ve reaktivitesi nedeniyle oldukça fazla rağbet gören bir hammaddedir. Günümüzde polimer/plastik türevlerinin petrol kaynakları yerine yenilenebilir kaynaklardan eldesi önemli çalışmaların başında gelmektedir. Bunun yanında malzemelerin alev geciktirici özellikte olması, uygulama kapsamında aranan özellikler arasındadır.

Çevre dostu polimerlerin yanısıra, polimerlerin yanma özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Yangınlar dünyanın her yerinde oluşabilmekte, can ve mal kayıplarına, emsalsiz tarihi eserlerin, sanat eserlerinin kaybına yol açabilmektedir. Ülkemizde hızlı nüfus artışının sebep olduğu çarpık kentleşme ve hızlı sanayileşme sonucunda her yıl gerçekleşen yangın sayısı ve yangından dolayı gerçekleşen can ve mal kayıpları

artmaktadır. Birçok gelişmiş ülke yangınlar ve yangınlar sonucunda ortaya çıkabilecek muhtemel zararları en aza indirgemek için çeşitli yönergeler geliştirmişlerdir. Özellikle binalarda kullanılan yapı malzemelerinin temel gereklerinden birisi yangın esnasında emniyet tedbirine olanak sağlayacak şekilde alev geciktirici özelliğinin olmasıdır. Bu husus Avrupa Birliği tarafından oldukça fazla önemsenmekte ve ülkemizde de yapı malzemeleri yönetmeliği 89/106/EEC gibi yönetmelikler geliştirilmektedir.

Yangınlardan dolayı ortaya çıkan tüm hasarları en aza indirmek için alınacak tedbirlerden biri yanmayan veya yanmayı geciktirici malzeme kullanımıdır. Alev geciktirici malzemeler, katkı maddeleri ve reaktif maddeler olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Katkı maddeleri, reaktif bileşenlerin aksine diğer bileşenlerle reaksiyona girmez, dolgu maddeleri olarak kullanılırlar. Plastik üretiminde polimer dışında kullanılan alev geciktirici mineral miktarı gün geçtikçe artmaktadır. Bu malzemeler viskozite değiştirici, plastikleştirici, döküm kalıbından gevşetici görevi görür ve aynı zamanda ürüne sertlik, mukavemet, esneklik ve kullanım şartlarına bağlı olarak direnç kazandırırlar. Alev geciktirme ve duman bastırma konusunda inorganik katkı malzemeleri önemli bir rol oynamalarına rağmen çevreye olan zararları, zamanla yüzeyden göç edip alev geciktiricilik özelliğinin yitirilmesi dolayısıyla araştırmalar, kendiliğinden alev geciktirici özelliğe sahip polimerik malzemelere yönelmektedir.

Çalışmamızda iki önemli soruna birden çözüm bulunması amaçlanmıştır. Bu kapsamda bitkisel kaynaklı fosfor içeren polioller sentezlenmiş olup bu polioller poliüretan formülasyonlarında kullanılmıştır. Böylece yeni dizayn edilen ürün hem biyo esaslı hem de kendiliğinden alev geciktirici bir poliüretan esaslı köpük haline gelmiştir. İleriki çalışmalarda bu malzemenin tekstil, kaplama, boya, suni deri uygulamaları yapılması planlanmaktadır.

### 1.3 Hipotez

Petrol esaslı polimerik malzemeler günümüzde kullanılmakta olmasına rağmen, petrol kaynaklarının azalması ve çevreye zararlarından dolayı biyo bazlı malzeme kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Petrol kaynaklarının 2050’ li yıllarda biteceği öngörülmekte ve bu süre zarfında hammadde fiyatlarında belirsizlik ve sürekli artış gözlenmesi ülkelerin proje desteklerini yenilenebilir kaynaklara önemli ölçüde aktardığı görülmektedir.

Gelişmiş ülkeler, hammadde ve çevre problemini çözmek için plastik atıkların geri dönüşümüne önem vermiş ve desteklemişlerdir. Fakat, geri dönüşümde elde edilen ürünlerin saf halde kullanılan hammaddeye göre farklılık gösterdiği görülmüştür. Geri dönüşüm tesisleri, polimerlerin atık problemini çözmeye yardımcı olsa da kendiliğinden bozunabilen, çevre dostu, yenilenebilir kaynakların kullanımı gün geçtikçe artmaktadır.

Polimerik malzemelere çevremizde gördüğümüz hemen hemen her şeyde rastlayabiliriz. Örneğin, boya, vernik, tekstil esaslı ürünler bunlardan sadece bazılarıdır. Polimerik malzemelerin günlük hayatımızda çok kullanılıyor olması nedeniyle bu malzemelerin yanma özellikleri de önemli bir husustur. Bildiğimiz üzere yangınlar birçok can ve mal kaybına neden olmaktadır. Bunları en aza indirgemek için polimerik malzemelerin alev geciktiriciliği çok önemlidir.

Brom, klor gibi halojen içerikli ürünler hala bazı ürünlerde alev geciktirici katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır fakat uluslararası standartlar ve politikaların yenilenmesi ile halojen içerikli bu ürünlerin tamamen yasaklanacağı öngörülmektedir. Örneğin, poli- brominated difenileter 'in kullanımı 2004 yılında hem Avrupa 'da hem de Amerika' da yasaklanmıştır. Halojen içeren alev geciktiricilere alternatif olarak çok kullanılan inorganik katkı malzemeleri de yüzeyden zamanla göz etmeleri ve matriste iyi dağılım yapmamaları nedeniyle problem teşkil etmektedir. Bu hem alev geciktirici özellik hem de çevre ve insan sağlığı için başka bir problem oluşturmaktadır.

Yanmayı önlerken insan sağlığı üzerine olumsuz etkisi olmayan, kendiliğinden alev geciktirici özelliğe sahip polimerik malzemeler sentezlenmektedir.

Çalışmamız kapsamında, fosfor içerikli kendiliğinden alev geciktirici özelliğe sahip soya yağı esaslı poliüretanlar sentezlenmiştir. Fosfor içerikli, bitkisel kaynaklı, poliüretanların alev geciktiricilik ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Tez kapsamında geliştirilmiş fosfor içeren soya yağı esaslı poliol, poliüretan köpük formülasyonunda kullanılmıştır. Hammaddenin doğal kaynaklardan elde edilmesi, fosforun matrikse kovalent bağlanması ile uzun süre alev geciktirici özelliğe sahip, salınım yapmayan, halojen içermeyen ve yenilenebilir kaynağın poliüretan formülasyonunda kullanılmasıyla petrol türevlerine alternatif bir malzeme geliştirilmiştir.

# BÖLÜM 2

# BİTKİSEL YAĞLAR

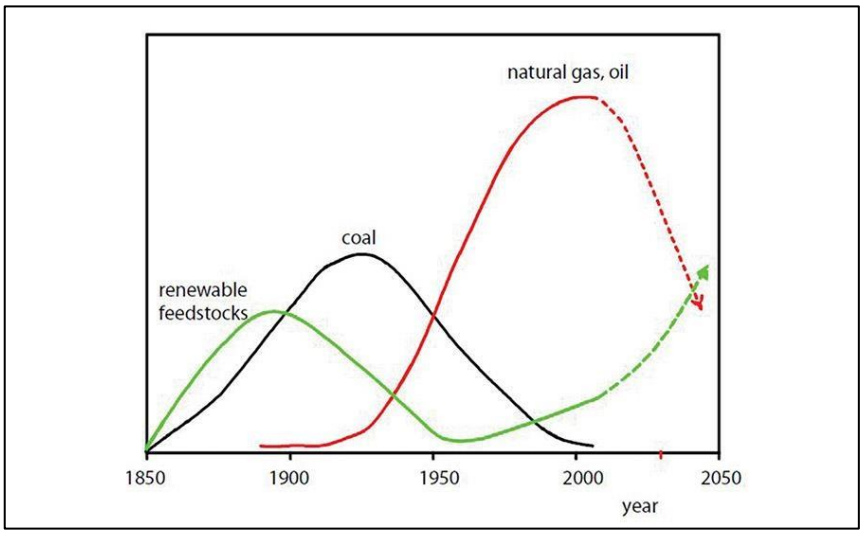
## 2.1 Yenilenebilir Kaynakların Kimya Endüstrisi İçin Önemi

**Sürdürülebilir gelişme;** "Çevreyi koruyarak insan ihtiyaçlarını karşılamayı ve bunu sadece şu anda değil aynı zamanda gelecek kuşaklar için de karşılanabilir hale getirmeyi amaçlayan bir modeldir" şeklinde tanımlanabilir [5]. Doğal kaynakların azalmasıyla birlikte sürdürülebilir gelişme daha da önem kazanmıştır. 1980 'de Uluslararası Doğa Koruma Birliği (IUCN) Dünya Koruma Stratejisi yayımladı, bu stratejide "sürdürülebilir gelişme" terminolojisini halka tanıttı ve küresel gelişmenin çevre üzerindeki etkilerini belirtti [6,7]. Dünya Koruma Stratejisi'nde tanıtılan kavramların geniş kullanımı 1897 de Brundtland komisyonunun yayımladığı "Dünya Çevre ve Kalkınma Komisyonu" raporundan sonra başladı [7]. Sürdürülebilirlik terimi süresiz sürdürülebilir süreçleri ifade eder; sürdürülebilir gelişmenin tanımı teorik bir tanımdır ve gerçek yaşam için tam olarak uygulanabilir değildir. Ekonomik büyüme ve gelişme, insan nüfusunun artan eğilimi sürdürülebilirlik için karşıt faktörlerdir (Şekil 2. 1) [8].

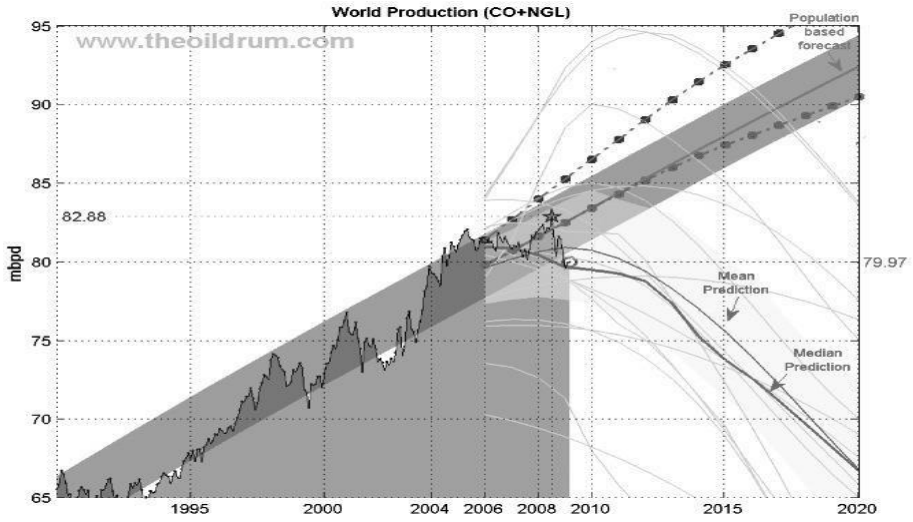



Şekil 2. 1 Sürdürülebilir gelişimin 3 bileşeni [8].

Sanayi devriminden önce insanların ihtiyaçları çoğunlukla bitki ve hayvan temelli, doğal olarak bulunan yenilenebilir kaynaklardan tedarik edilmiştir. Fakat sanayi devriminin başlangıcıyla nüfus artışı ve talep artışı sebebiyle yenilenebilir kaynaklar ihtiyaçların tamamını karşılayamamıştır. Bolluk ve nispeten madenlerden daha kolay çıkarılması nedeniyle kömür ana kaynak haline gelmiştir. Ancak 1950'lerde damıtma tekniklerinin gelişmesi ve yeni petrol kaynaklarının keşfiyle birlikte petrol kömürün yerine geçmiştir. Şekil 2. 2' deki grafikte de görüldüğü gibi günümüzde petrol hala kimya endüstrisi için en çok kullanılan kaynaktır.



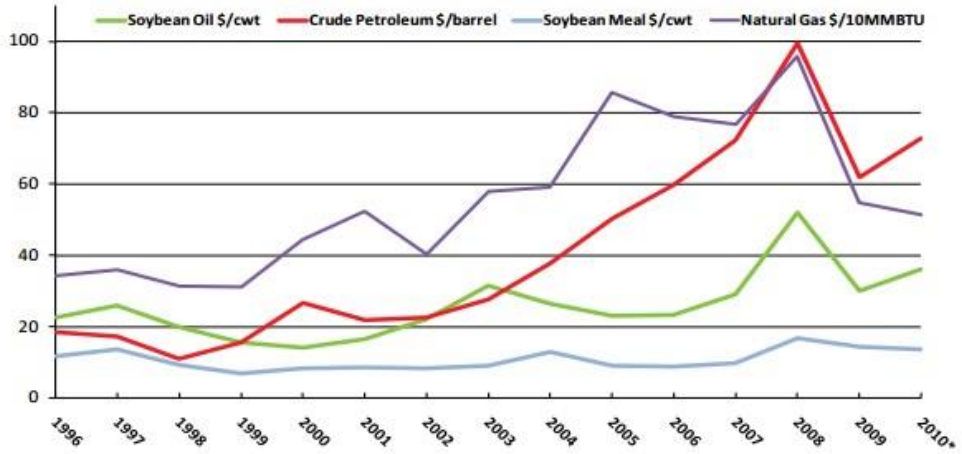

Şekil 2. 2 Kimya endüstrisi için hammadde kaynaklarının değişimi [8]



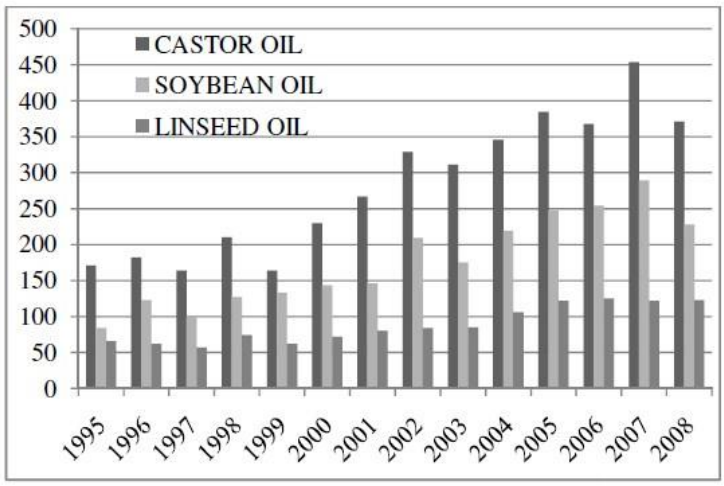

Şekil 2. 3 Petrol kaynaklarının tükenimi [9].

Petrol kaynaklarının gün geçtikçe azalması (Şekil 2. 3) ve yenilenebilir olmaması sebebiyle petrol bazlı hammaddelerin fiyatlarının daha da artması beklenmektedir. Bu gerçeklerin bir sonucu olarak, kamu talepleri ve etnik kaygılar kimyacıları çevresel olarak daha az zararlı aynı zamanda daha ekonomik hammaddeler üretmeye teşvik etmiştir [9]. Sürdürülebilir değişim açısından, polimer üretiminde yenilenebilir hammadde olarak bitki yağı trigliseritlerinin kullanılması birçok avantaja sahiptir; biyolojik bozunabilirlik, hammaddelerin yenilenebilirliği, $CO_2$ emisyonu azaltılması [10], enerji tasarrufu, petrol bazlı ürünlere kıyasla üretim kolaylığı [11], nispeten düşük fiyat (Şekil 2. 4) [12] ve trigliseritler üzerinde çeşitli kimyasal dönüşümlerin varlığı [13-14], bu avantajlardan bazılarıdır.

Biyo bazlı polimerlerin avantajlarından dolayı, biyo bazlı polimerler üretiminin 2020 yılına doğru artması beklenmektedir [10]. Bu alandaki akademik ve endüstriyel araştırmalar hızla artmaktadır "Bitki yağı polimeri" anahtar kelimeleriyle yapılan yayınların sayısı Şekil 2. 5' de verilmektedir.




Şekil 2. 4 Petrol ve bitkisel yağ hammaddelerinin fiyat grafiği



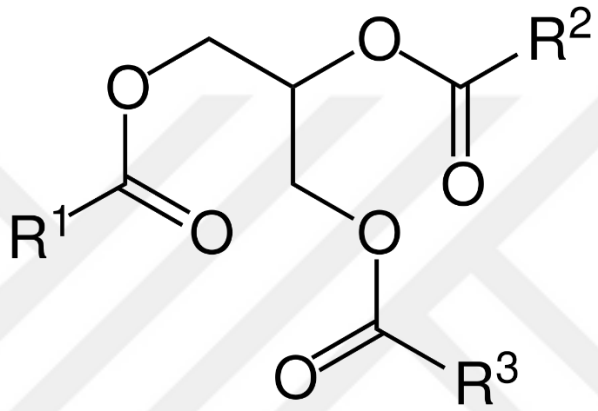

Şekil 2. 5 Bitki esaslı yağlara dayalı polimer yayınları

Doğal yağlar arasında soya yağı, yüksek kullanılabilirlik, düşük maliyet ve çevre açısından büyük ilgi görmektedir. Doymamışlığının yüksek olması (iyot sayısı 140), farklı kimyasal dönüşümlerle daha reaktif, fonksiyonlandırılmış yapılar elde edilmesine olanak sağlaması nedeniyle soya yağı yenilenebilir malzeme üretimi için kimya endüstrisinde oldukça fazla kullanılan bir hammaddedir [15].

### 2.2 Trigliseritlerin ve Yağ Asitlerinin Yapısı ve Özellikleri

Lipidler veya yağlar, 750 ila 1000 arasında değişen molekül ağırlığına sahip, doğal olarak oluşan maddelerdir. Trigliseritler olarak da adlandırılan bitkisel yağlar, bir gliserol birimine bir ester bağı vasıtasıyla bağlanan üç yağ asidi grubundan oluşur (Şekil 2.6). Doğada lipitler; sebze, hayvan veya deniz kaynakları gibi çeşitli kaynaklardan

türetilmiştir. Lipitler, çağlar boyunca besin maddeleri olarak ve daha yakın zamanlarda diğer kimyasalların sentezi için başlangıç maddesi olarak, yakıt olarak ve yağlayıcı olarak kullanılmıştır. Bu geniş uygulama alanı; benzersiz kimyasal yapı, fonksiyonalite ve çeşitli kimyasal reaksiyonlara olanak sağlayan fiziksel özellikler ile açıklanabilir. Buna ek olarak, yağın özellikleri, gliserollerin üç hidroksil ucunda esterleşen farklı yağlı asitlerin kombinasyonundan dolayı da farklılık gösterebilir. Bitkisel yağ (trigliserit) molekülünün genel bir yapısı Şekil 2. 6'da gösterilmiştir.




Şekil 2. 6 Trigiserit molekülünün yapısı.

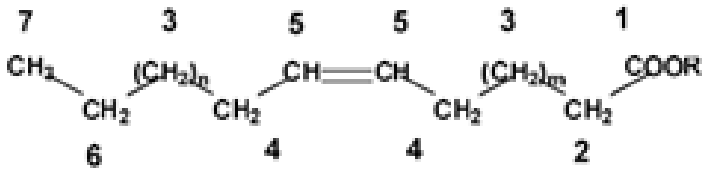
Trigliseritlerdeki yağ asitlerinin zincir uzunlukları 2 karbondan 80'e kadar değişebilir. 16, 18 ila 20, bitkisel yağlarda en rastlanan zincir uzunluğudur. Yağ asitleri genellikle 9, 12 ve 15 inci karbonlarda yaygın olarak görülen üç doymamış alana sahiptir. Genellikle yağ asitleri içindeki ana fonksiyonel gruplar çift bağ ve karboksil grupları olmakla beraber bazı olağandışı istisnalar da olabilir; Floro (balık yağı), dikarboksilik (bitki örtüsü), divinil eter (patates yaprakları), izomerik epidio (kanola yağı), nitratlanmış (insan plazması), hidroksi (hint yağı), keto (Likonia tohum yağı) ve epoksi grupları (vernonia yağı) gibi yağ asitleri de mevcuttur. Tipik bir bitki yağının bileşiminde 6 farklı yağ asidi vardır ve bunlar çift bağların dağılımıyla alakalıdır. Ayrıca yağ asitlerinin dağılımı aynı tür bitki yağları için kısmen de olsa hasat zamanına, toprak türüne ve aynı bitki alt türlerine göre değişiklik gösterebilmektedir. Bu bilgi bitkisel yağların yararlı kimyasal modifikasyonları için oldukça önemlidir. Çizelge 2. 1 bazı yaygın bitkisel yağların ortalama yağ asidi dağılımını göstermektedir.

Çizelge 2. 1 Yaygın olarak kullanılan bitkisel yağların yağ asidi dağılımları [16].

| | Fatty Acid (per cent) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Vegatable Oil | Palmitic Acid | Stearic Acid | Oleic Acid | Linoleic Acid | Linolenic Acid | Ricinoleic Acid | Other |
| Castor | 1.5 | 0.5 | 5 | 4 | 0.5 | 87.5 | - |
| Soybean | 10 | 4 | 25 | 55 | 6 | - | - |
| Linseed | 5 | 4 | 22 | 17 | 52 | - | - |
| Sunflower | 6 | 4 | 42 | 47 | 1 | - | - |
| Palm | 39 | 5 | 45 | 9 | - | - | 2 |

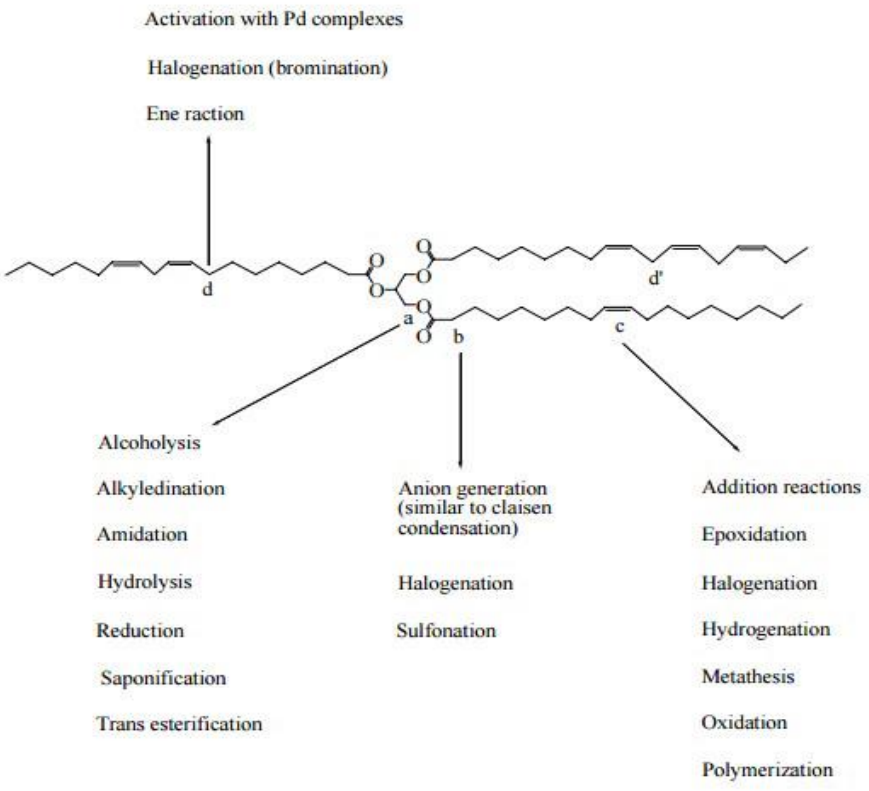
### 2.2.1 Trigliseritlerin Kimyasal yapısı ve Reaksiyonları

Trigliseritler kimyasal modifikasyona uygun 6 aktif bölgeye sahiptir. Bu aktif gruplar Şekil 2. 7' de gösterildiği gibi; ester grubu (1), ester α karbonu (2), metilen grupları (3,6), alilik karbonlar (4), doymamış karbon-karbon çift bağları (5), ω -metil (7) gruplarıdır. Bu gruplar polimerleşebilen gruplardır ve polimerleşmeyi başlatıcı olarak görev alırlar.




Şekil 2. 7 Trigliseritlerin aktif bölgeleri

Trigliseritler sahip oldukları aktif fonksiyonel gruplar ile hidroliz, transesterifikasyon, oksidasyon, halojenizasyon, ene reaksiyonları gibi reaksiyonlar verebilir (Şekil 2.8).




Şekil 2. 8 Bitki yağı trigliseritlerinin reaktif kısımlarındaki reaksiyon tipleri [17].

Karboksi fonksiyonel gruplarının en yaygın reaksiyonları hidroliz reaksiyonu, transesterifikasyon reaksiyonu, yüksek basınçlı hidrojenasyon ile yağ alkolü sentezi ve yağ amini sentezidir. Yağ asitlerinin hidrolizi, metanol ile transesterifikasyon sonucunda yağ asidi metil esterleri (biyodizel) ve gliserol elde edilir. Yağ alkolleri, yağ asidi metil esterlerinin yüksek basınçta hidrojenasyonuyla üretilir. Yağ asitleri ayrıca amonyakla reaksiyona girerek yağ aminlerini oluşturur [18].

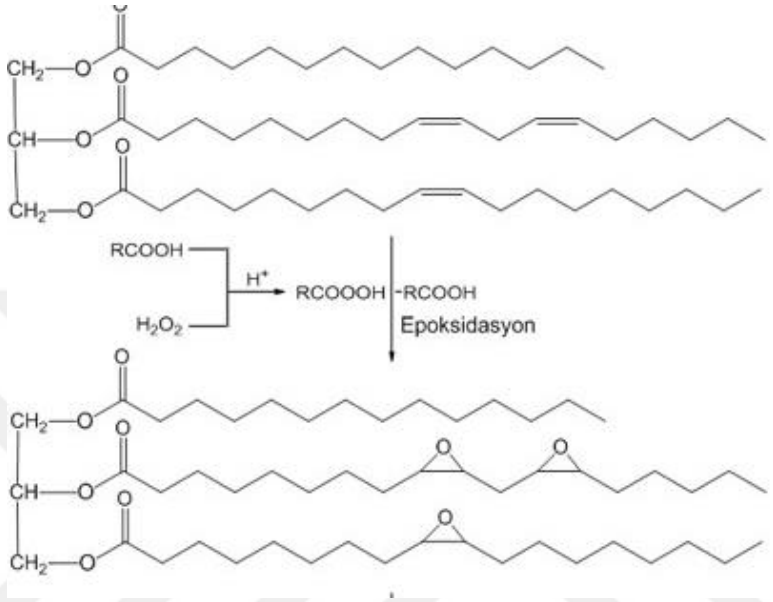
Yağ asidi zincirlerinin doymamış grupları diğer fonksiyonel gruplara göre en reaktif ve en kolay modifiye edilebilen kısımlarıdır. Çift bağların en iyi bilinen ve en yayın reaksiyonları; hidrojenasyon, epoksidasyon, oksidatif yarılma, karboksilasyon, Diels–Alder, olefin metatezi, çapraz metatezi ve dimerleşme reaksiyonlarıdır.

Karbon-karbon çift bağları, karbon–karbon tekli bağlarına göre oksidatif bozunmaya daha duyarlıdır.

Oksidatif stabiliteyi, raf ömrünü, renk stabilitesini ve doymamış yağ esterlerin erime noktalarını arttırmak için hidrojenasyon yöntemi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Nikel, platinyum ve paladyum katalistleri yağların endüstriyel hidrojnasyonunda en çok tercih edilen katalistlerdir.

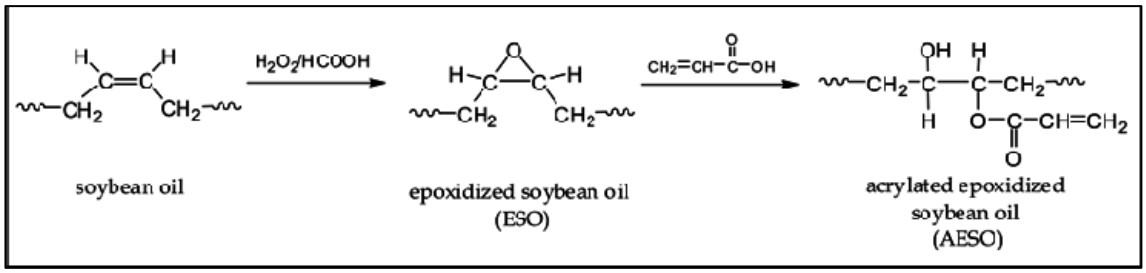
Epoksidasyon doymamış yağ asidi zincirlerinin en önemli reaksiyonlarından birisidir. Şekil 2. 9' da doymamış trigliseridin hidrojen peroksit ve formik asit katalistliğinde epoksidasyon reaksiyonu gösterilmiştir.




Şekil 2. 9 Doymamış trigliseritlerin epoksidasyon reaksiyonu

Epoksidasyon reaksiyonu üç üyeli ve gerilmiş epoksi halkasının nükleofilik halka açılma tepkimesine çok yatkın olması sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Epoksi halkalarının en çok kullanılan ve en verimli tepkimeleri epoksilerin su ile reaksiyona girerek komşu diol, alkoller ile hidroksi eter, karboksilik asitler ile hidroksi ester, hidrojen sülfit ile merkapto alkol, monoproik halojen asitler ile kloro-bromo ve iyodohidrinler, birincil ve ikincil aminler ile amino alkoller oluşturduğu reaksiyonlardır [19]. Epoksitlenmiş ve ketonlaştırılmış yağlar ayrıca PVC ve HDPE için plastikleştirici olarak da kullanılabilmektedir. Bunlara ek olarak su hidrolizi ile elde edilen komşu dioller ile biyolojik olarak parçalanabilen poliüretan köpükler üretilmektedir.

Epoksitlenmiş soya fasulyesi yağının (ESO) nükleofilik halka açılmasına ilişkin diğer başarılı bir örnek, ESO' nun akrilik asit halkası açılmasıyla üretilen Akrilize Epoksitlenmiş Soya Yağı (AESO)' dir (Şekil 2.10). AESO, reaktif seyrelticilerle serbest radikal polimerizasyonu verebilir. Örneğin stiren ile ticari olarak başarılı mekanik özelliklere sahip polyester ve vinil ester reçinelere benzer ürünler elde edilebilmektedir [20].




Şekil 2. 10 Akrilize epokside soya yağının sentez şeması

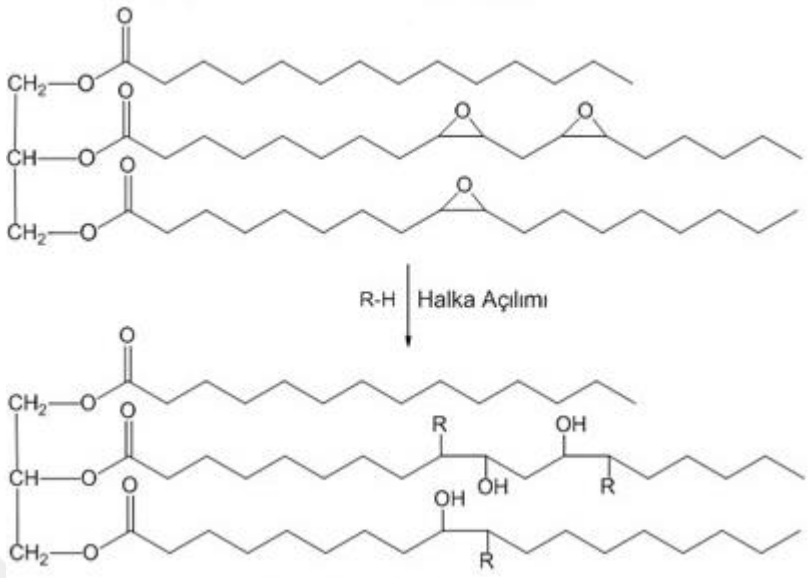
Öztürk ve çalışma arkadaşları epoksitlenmiş soya fasulyesi yağı trigliseritlerine 4-vinil benzen sülfonik asidin eklenmesiyle yeni bir polimerize olabilen trigliserit esaslı monomer elde etmişlerdir. Elde edilen monomer stiren ve asiklik dien (ADMET) vasıtası ile homopolimerizasyon ve kopolimerizasyon yapılmıştır. Bu polimerizasyon tekniğinde terminal dienlerin metatezi kullanarak kademeli büyüme kinetiği ile lineer polimerler ve etilen elde edilmiştir [21].

Wallenberger ve çalışma arkadaşları, imidazoller, alüminyum asetilasetonat ve tersiyer aminler gibi kür katalizörlerinin varlığında epoksitlenmiş soya fasulyesi yağı ile çeşitli dikarboksilik asit anhidridleri kürleyerek geniş bir yelpazede çapraz bağlanmış polyesterlerin sentezini gerçekleştirmiştir. Sentezlenen kalıp reçinelerinin mekanik ve termal özellikleri anhidritin türüne bağlı olarak belirlenmiştir. Heksahidroftalik asit, süksinik asit ve norbonen dikarboksilik asidin anhidritleri oda sıcaklığının altında camsı geçiş sıcaklığına sahip esnek ve lastiksi materyal verirken, maleik ve ftalik asitin daha sert anhidritleri camsı geçiş sıcaklıkları 43 ila 73° C arasında değişen, daha yüksek camsı geçiş sıcaklıklarına sahip amorf polyesterler vermiştir [22].

Epoksi halka açılması bitkisel yağlardan poliol eldesinde kullanılan yaygın bir yöntemdir [23]. Bitkisel yağlardaki çift bağlar performik veya perasetik asitler ile hidrojen peroksidin reaksiyonu ile iyon değiştirme reçinesi katalizörlüğünde epoksilere dönüşür. Epoksi halkalar asetik asit, perklorik asit, formik asit varlığında su ile hidrolize edilebilmektedir. Su en ucuz halka açıcıdır.

Halka açılma reaksiyonunda teorik olarak bir mol su kullanıldığında iki hidroksil grubu oluşur. Bu reaksiyonda fosfonik asit gibi asitler de kullanılmaktadır. Epoksi gruplarının bir kısmı da fosfonik asit içerisinde bulunan su ile açılabilir. Epoksi gruplarının birbiri içerisinde oligomerizasyonu gerçekleşebilir. Oligomerizasyon sonucunda mono-, di-, triesterler oluşturmak üzere fosforik asit ile reaksiyona girebilir. Tetrafloroborik asit ve

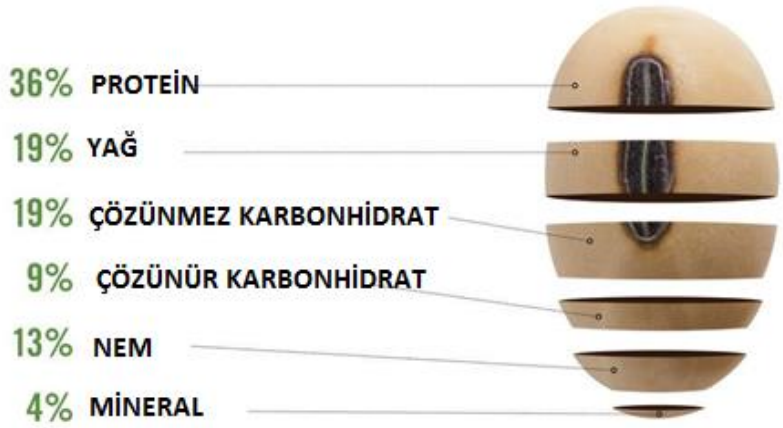
floroborik asit gibi güçlü asitlerin varlığında epoksi halkaları alkollere de açılabilmektedir [24].




Şekil 2. 11 Epoksi halka açılma reaksiyonu [25]

### 2.3 Soya Yağının Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

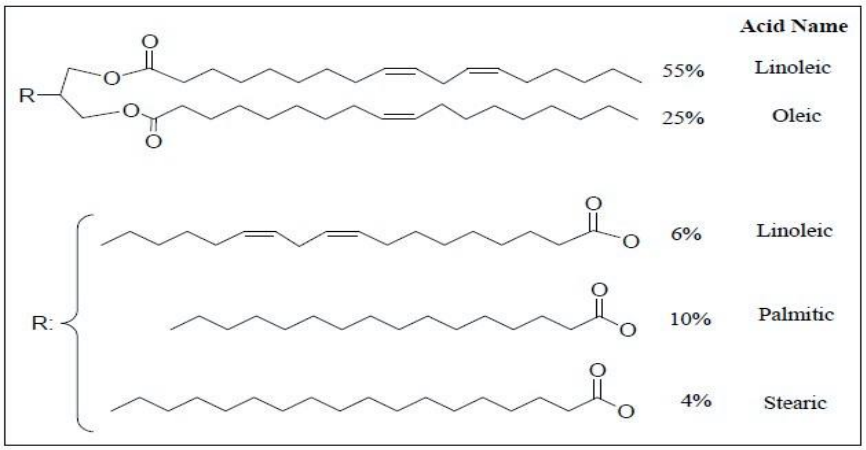
Soya, yüksek oranda yağ ve protein içeren yağlı tohumlu bitkidir ve %40 protein, %30 karbonhidrat ve yaklaşık %20 yağ içerir (Şekil 2.12) [26].




Şekil 2. 12 Soya fasulyesinin bileşimi

Soya yağının yaklaşık %32'si Birleşik Devletlerde, %17si Brezilya'da, %13,5 'i Çin'de, %12' si Arjantin, %11'i Avrupa Birliği'nde ve %3'ü Hindistan ve Japonya'da üretilmektedir [27]. Soya yağı çeşitli yöntemlerle rafine edilir ancak en yaygın yöntem solvent

ekstraksiyonudur. Soya yağı doymamış oleik, linoleik ve linolenik gliserol esterlerin ve doymuş palmitik, stearik asitlerin bir karışımından oluşur. Her bir trigliserit molekülünde ortalama 4.2 çift bağ bulunur. Soya yağının yapısı Şekil 2.13' de görülmektedir.




Şekil 2. 13 Soya yağının yağ asidi bileşimi

Soya yağı, kimyasal olarak yenilenebilir hammaddelerin arasında en çok tercih edilenlerden biridir.

Bunun nedenlerinden bazıları şunlardır; yüksek miktarda üretilebilir, bulunması kolaydır ve doymamışlığı da yüksektir. Fakat doymamışlığın yüksek olmasına rağmen bu çifte bağlar çok fazla reaktif değildir bu nedenle polimerizasyon reaksiyonlarında monomer olarak kullanılmadan önce fonksiyonlandırma işlemi yapmak gerekmektedir [28]. Çizelge 2.2'de soya yağının fiziksel özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 2. 2 Soya yağının genel özellikleri [28]

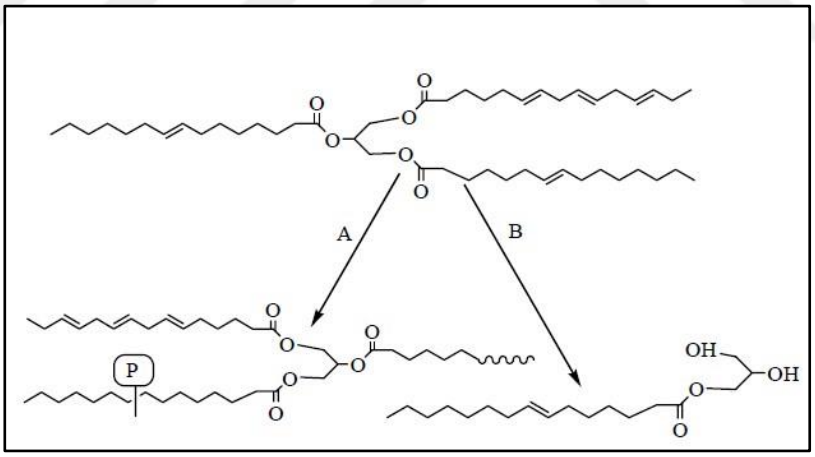
| | |
|---|---|
| **İyot numarası** | **117-140** |
| **Sabunlaşma sayısı** | **189-195** |
| **Viskozite (cP) 40℃** | **28** |
| **Dumanlanma noktası** | **213℃** |
| **Parlama noktası** | **317℃** |
| **Alevlenme noktası** | **342℃** |
| **Yoğunluk (15℃)** | **0.910- 0.934** |
| **Molekül ağırlığı (g/mol)** | **850-870** |

### 2.3.1. Soya Yağı Esaslı Polimerler

Soya yağı ile elde edilen polimerlerin petrol kaynaklı polimerlere göre birçok avantajı bulunmaktadır. Son on yılda modifiye edilmiş bitki yağlarından özellikle soya yağından elde edilen polimerler, kompozit malzemeler ve uygulamaları giderek artmıştır. Soya yağının reaktif bölgeleri doğrudan polimerize edilebildiği gibi modifiye edildikten sonra da polimerize edilebilmektedir. Bu polimerleşebilen trigliserit yapısı, petrol esaslı polimerlerin sentez teknikleri kullanılarak polimerizasyon gerçekleştirilebilmektedir. Trigliserit molekülünün çift bağları ya serbest radikal ya da katyonik mekanizma ile doğrudan polimerize edilebilir [29]. Katyonik polimerizasyon Larock ve grubu tarafından oldukça fazla çalışılmış ve termoset polimer uygulamalarında kullanmışlardır [30-31].

Şekil 2. 14' de farklı modifikasyon yolları örnek olarak verilmektedir. Bunlar;

a) Alifatik zincirlere reaktif gruplar getirilmesiyle polimerleşme kolaylıkla yapılabilir.
b) Gliseroliz veya amidasyon reaksiyonu yoluyla trigliseritlerin monogliseritlere indirgenmesi ile.




Şekil 2. 14 Soya yağının genel modifikasyon yolları: polimerize olabilen grupların dahil edilmesi trigliseritlerin (A) alkil zincirinin modifikasyonu ve (B) trigliseritlerin monogliseritlere indirgenmesi

Çift bağlara maleatların bağlanması, epoksidasyon ve hidroksi fonksiyonunun eklenmesi ile trigliseritlerin fonksiyonlandırılması ile polimerizasyona olanak sağlar.

Epokside bitki yağlarının farklı kimyasal reaktiflerle reaksiyona sokulmasıyla poliüretan sentezi için uygun birçok trigliserit esaslı poliol sentezlenebilir. Polimerize olabilen

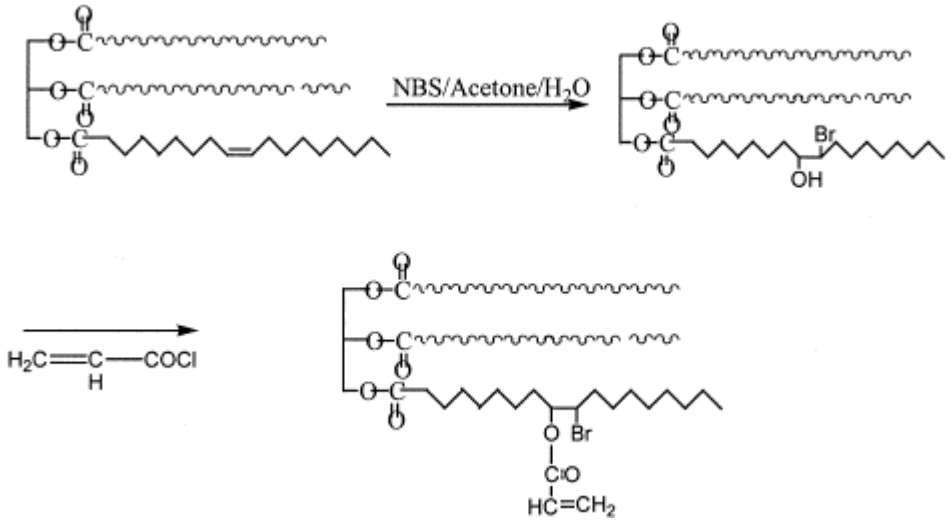
gruplar doğrudan bir trigliserit yapısına, oksiran halkasına karşı karboksilik asit tipi reaktifleri -COOH reaktivitesinden faydalanarak sokulabilir.

Trigliseridin modifiye edilmesi ile elde edilen epoksi fonksiyonel soya yağı daha sonra, akril grubu içeren soya yağı (AESO) formuna dönüştürülebilir bu gruplar siklik gruplar ihtiva eden siklohekzan dikarboksilik anhidrid ile reaksiyona sokularak sertleşmeye elverişli polimer sentezi yapılabilir [32, 33]. Soya yağı, akrilik asit ve N-bromosüksinimid varlığında bromo akrilat içeren monomerin homo ve stiren kopolimeri elde edilmiştir [34].

Trigliseritlerin akrilamid türevi, soya fasulyesi ile ayçiçeği yağı arasında Ritter reaksiyonu ile sülfürik asit varlığında elde edilmektedir [35].

Katalizör olarak rodyum veya kobalt kullanılan hidroformilleme ve daha sonra Raney nikel ile hidrojenasyon ile bitkisel yağlardaki C = C çift bağlarını primer alkollere dönüştürmek için kullanılmıştır [36].

Ayrıca farklı bitki yağları ozonoliz reaksiyonu sonucunda terminal primer hidroksil grupları ve farklı fonksiyonellikleri olan verimli polioller verir [37]. Soya yağı ile para formaldehidin bir Lewis asidi katalizörlüğünde reaksiyona sokulması ile hidroksillenmiş bir soya yağı türevi elde edilmiştir [38]. Hidroksi bromür içeren trigliserit türevleri aynı zamanda tek basamakta NBS/aseton /$H_2O$ karışımı kullanılarak sentezlenmiştir (Şekil 2.15) [39].



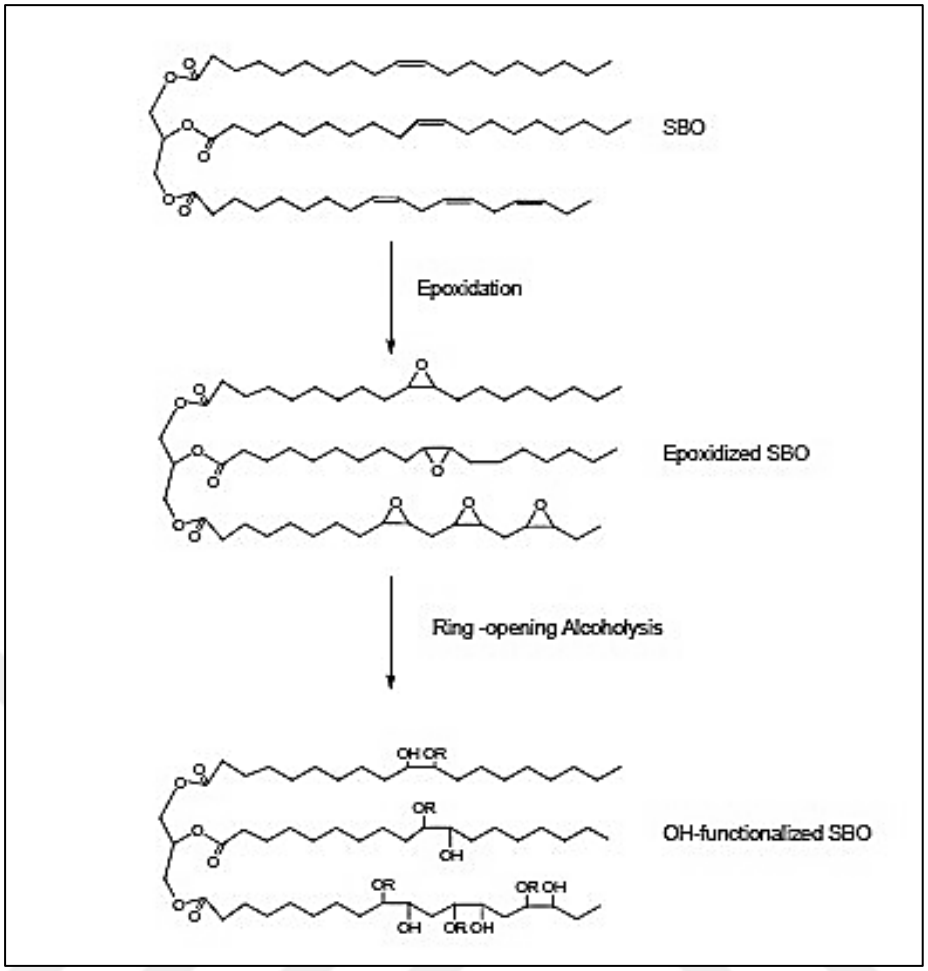

Şekil 2. 15 Trigliseritlerin hidroksibromasyon ve akrilasyonu [40]

Maleik anhidrit doymamış bileşiklere bağlanabilir, bitki yağlarının malenizasyon reaksiyonları oldukça fazla kullanılan bir tepkimedir, ene tepkime yolunu izler ve sonuçta yağ asidinin alilik pozisyonu ile reaksiyona girerek süksinik anhidrid grubu eklenir. Eren ve Küsefoğlu soya yağının süksinik anhidrid modifiye soya yağı haline dönüşmesi ve ardından bunların farklı alkollerle polimerizasyonu ile ilgili çalışmalarını yayınlamışlardır [40].

Olefin metatezi de bir polimerizasyon reaksiyonu olarak kullanılmıştır. Çapraz metatez soya yağına uygulanmış ve sonuçta kauçuğumsu polimerler elde edilmiştir [41]. Trigliseritlerin gliseroliz tepkimesi yoluyla monogliseritlere indirgenmesi, trigliseritlerden monomer sentezlemek için var olan bir diğer yöntemdir. Bu yöntemde trigliseritlerin gliserolle reaksiyonu sonucunda ürün olarak monogliserit ve digliserit karışımı oluşur. Örneğin, Wool ve grubu soya yağı monogliserit maleatlarını sentezleyip polimerleştirerek katı termoset polimerler elde etmişlerdir [42].

### 2.4 Bitkisel Yağ Esaslı Polioller ve Poliüretan Uygulamaları

Polioller çok fonksiyonlu OH grupları içeren ve poliüretan üretimi için kaynak oluşturabilen malzemelerdir. Poliüretan sentezinde kullanılan bitki yağları genellikle modifiye edildikten sonra formülsayonda kullanılır. Şekil 2.16’ da ticari olarak yaygın olarak kullanılan bir poliol gösterilmektedir. Bu poliol soya esaslı olup, soya yağının epokside soya yağına modifikasyonunun ardından OH fonksiyonel hale getirilmiştir. Şekilde görüleceği üzere soya yağının trigliserit omurgası aynı kalmış, poliüretan sentezinde izosiyanat reaktivitesini arttırmak için OH fonksiyonalitesi eklenmiştir [43].




Şekil 2. 16 Ticari soya esaslı poliol üretmek için örnek bir reaksiyon yolu [43]

Cargill limited şirketi tarafından piyasaya sürülen BiOH ™ poliolleri soya esaslı polioller olup mobilya, yatak takımı, halı, döşeme için esnek köpük formülasyonunda kullanılmıştır. Söz konusu poliollerin üretiminde %36 daha az küresel ısınma emisyonu oluşumu (karbon dioksit), yenilenemeyen enerji kullanımında %61 azalma (yanan fosil yakıtlar) ve toplamda kullanılan enerjiden %23 oranında tasarruf edildiği öne sürülmüştür. BiOH™ poliolleri, daha az petrol bazlı katkı maddesi içeren bir poliüretan köpük formülasyonunda kullanılmıştır [43].

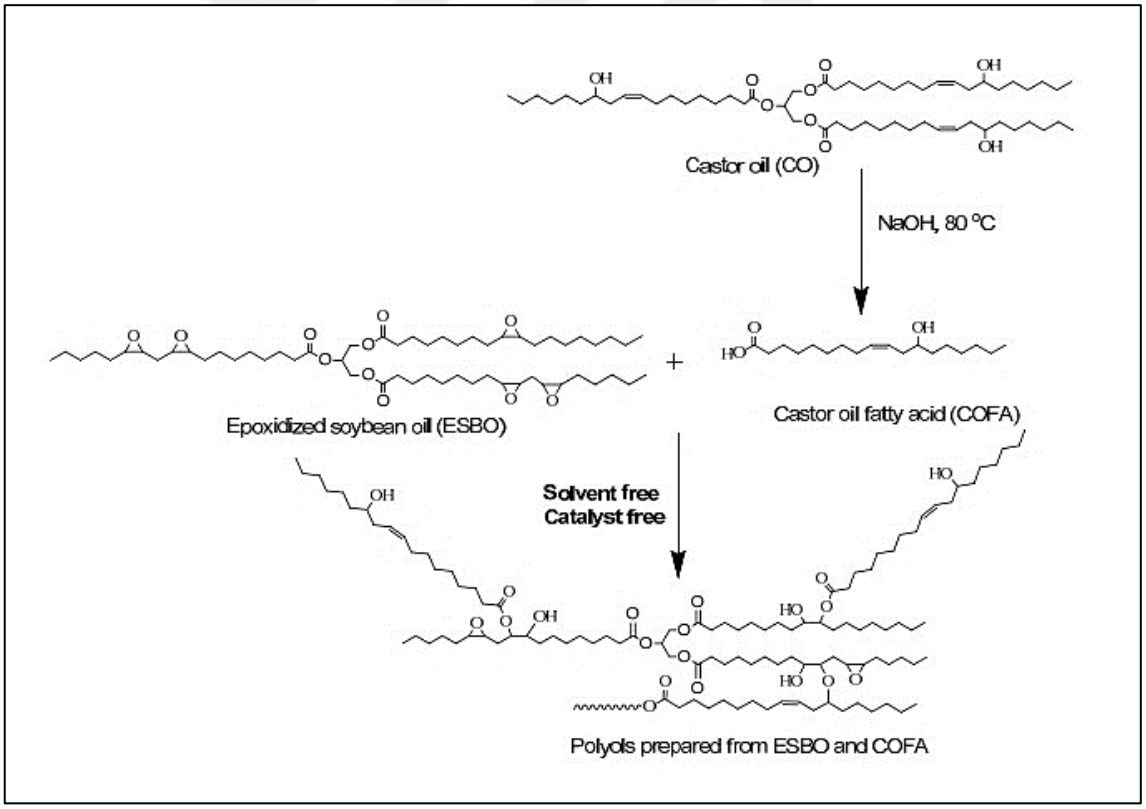
BioBased Technologies®, soya esaslı poliol serisi olan Agrol®'ü endüstriyel poliüretan uygulamalarında (yalıtım, kaplama, yapıştırıcılar, elastomerler, sızdırmazlık macunları, döşeme ve kaplama) kullanmışlardır. Bu poliol, kokusuz, atık madde içermeyen ve fonksiyonalitesi 2,0-7,0 arasında olan nötr pH 'a sahip bir polioldür [43]

Urethane Soy Systems A.Ş., sırasıyla 50-60 ve 160-180 mg KOH / g hidroksil sayılarına sahip iki ve üç fonsiyonaliteli poliol serisi piyasaya sürdü. Piyasaya sürülen poliollerin,

ticari ismi Soyol™ olup, bu ürünler soya yağı modifiye edilmeden elde edilmiştir ve elastomerler, yapışkanlar, kaplamalar gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Akademik alanda da bitki yağı esaslı poliollerden elde edilen poliüretan sistemler oldukça popüler bir araştırma konusudur.

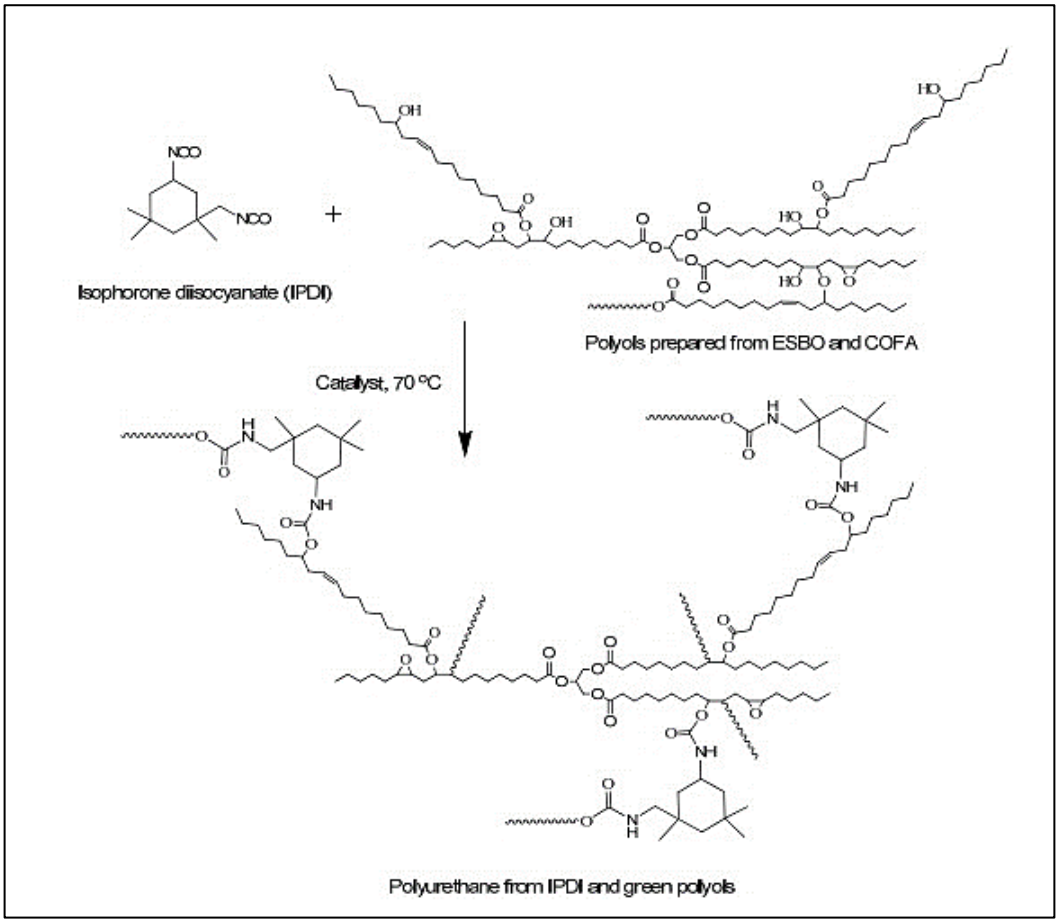
Zhang ve grubu epokside soya yağı ve hint yağı içeren, çevreye duyarlı, çözücü ve katalizör içermeyen, biyobozunur poliollerle ilgili bir çalışma yayımlamışlardır. Bu çalışmada epokside soya yağı, hint yağının hidrolizi sonucu oluşan hint yağı yağ asidi ile halka açılma oksiran reaksiyonu vermiş ve bu reaksiyon sonucu OH fonksiyonlu polioller oluşmuştur (Şekil 2.17). Halka açılması esnasında yapıdaki karbonil grupları katalizör gibi davranıp reaksiyonun verimli bir şekilde ilerlemesine olanak sağlamıştır. Poliüretanların mekanik ve termal özellikleri elde edildikleri poliollerle doğrudan ilişkili olduğundan Zhang ve ekibi çalışmalarında farklı reaksiyon süreleri, farklı sıcaklıklar ve farklı epoksi: karbonil oranları kullanmışlar ve sonuç ürüne etkilerini incelemişlerdir [44].




Şekil 2. 17 Soya-hint yağı esaslı poliollerin hazırlanması [44]

Optimum koşullarda, en verimli elde edilen soya-hint yağı esaslı polioller ile izofosfat diizosiyonatın molar olarak %5 fazlası ile poliüretan reaksiyonu gerçekleşmiştir (Şekil

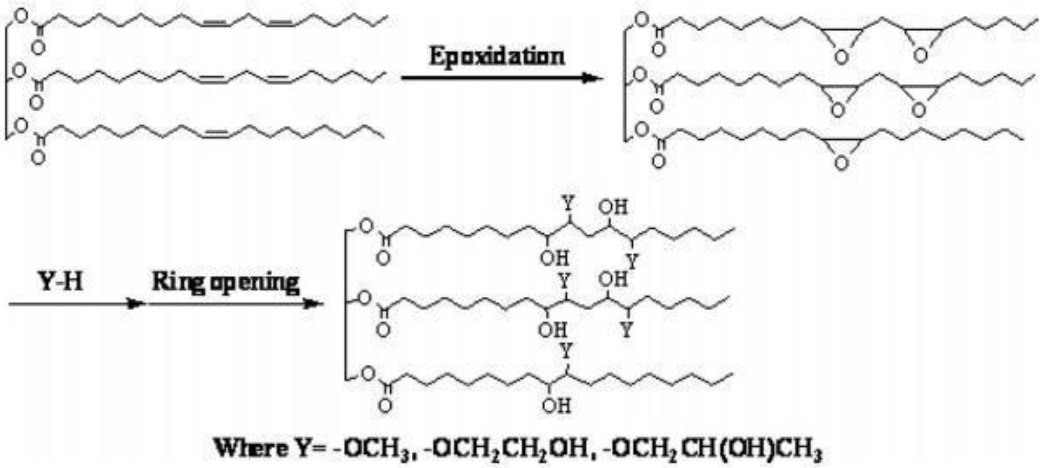
2.18). Elde edilen poliüretanlar ticari olarak iyi kabul edilen iki farklı poliüretanla karşılaştırıldığında soya-hint yağı esaslı poliüretanın mekanik özelliklerinin, young modülünün ve camsı geçiş sıcaklığının bu poliüretanlardan daha yüksek olduğu görülmüştür. Sonuç olarak çözücü içermeyen biyo esaslı ve mekanik özellikleri çok iyi olan poliüretanlar elde edilmiştir [44].




Şekil 2. 18 Poliollerden poliüretanların hazırlanması [44]

Wang ve çalışma arkadaşları da yine çeşitli poliollerle, farklı OH numaralarına sahip soya yağı ve epokside soya yağı kullanarak bir çalışma yapmışlardır. Soya yağı öncelikle daha reaktif olan epoksi formuna dönüştürülmüş daha sonra ise Şekil 2.19' da görüldüğü gibi epoksi halkalarının metanol, glikol ve 1,2-propandiol ile halka açılma reaksiyonu sonucu reaktif polioller sentezlenmiştir. Burada elde edilen polioller 2,4-toluen diizosiyanat ile biyo esaslı poliüretanlar elde edilmek üzere reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen poliüretanların çapraz bağ yoğunluklarının ve mekanik özelliklerinin poliollerin OH sayıları ile ilişkisi incelenmiş ve sonuç olarak poliüretanların çapraz bağ yoğunluklarının poliollerin fonksiyonalitesi ile doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir. Örneğin OH sayısı

170 mg KOH/g 'dan düşük olan poliollerle hazırlanan poliüretanların camsı ve kırılgan yapıda, OH sayısı 170 mg KOH/g 'dan yüksek olan poliollerle hazırlanan poliüretanların kauçuğumsu, elastik yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen poliüretanların en önemli avantajları ise, düşük maliyetli olmaları, hammaddelerinin kolay temin edilebilmesi ve yenilenebilir kaynak içermeleri olmuştur [45].




Şekil 2. 19 ESO ile poliol elde edilmesinin şematik gösterimi [45]

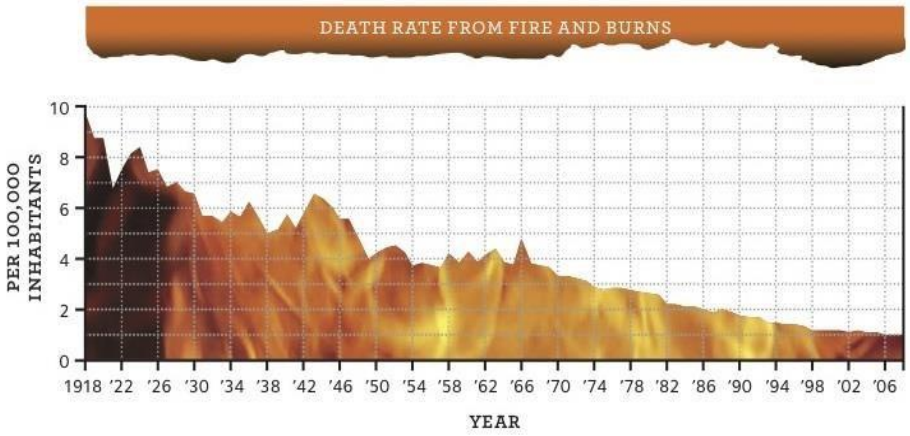
Hu ve grubu kanola yağından rijit poliüretan sentezi ile ilgili bir çalışma yayımlamışlardır. Yapılan çalışmada kanola yağının yapısı $H_2O_2$ ve formik asit varlığında modifiye edilerek epoksi formuna dönüştürülmüştür ve daha sonra da poliüretan sentezi için gerekli olan OH fonksiyonalitesine sahip polioller trietanolamin varlığında, LiOH katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen poliollerin ticari ismi 'Suprasec'™ 2085 olan izosiyanat ile reaksiyonu sonucunda rijit poliüretanlar elde edilmiştir. Elde edilen bu ürünlerin özellikleri ticari olarak kullanılmakta olan ürünlerle karşılaştırılmış ve depolama ömrünün düşük olduğu gözlemlenmiştir [46].

Yapılan çalışmalardan da anlaşılacağı üzere biyo esaslı poliüretan malzemelerin sentezleri ve uygulamaları oldukça önemli bir başlıktır, bu konu ile ilgili yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır.

# BÖLÜM 3

## YANMA VE YANGIN NEDİR

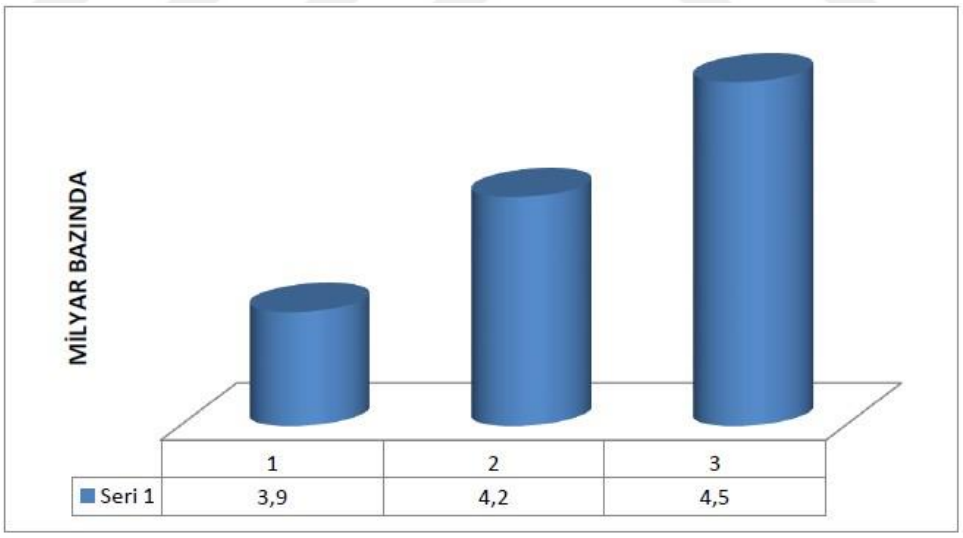
Yanıcı maddenin, herhangi bir kaynaktan ısı alıp tutuşma sıcaklığına ulaşmasından sonra, oksijenle zincirleme ve ekzotermik bir tepkimeye girerek, kontrol dışı yanmasına, yangın denir. Yanıcı maddenin çeşidine göre, yanma sonunda değişen miktarda ısı, ışık, duman ve yanma gazları ortaya çıkar. Yanma sonrasında açığa çıkan bu unsurlar, yangın kontrol alınıp söndürülmediği sürece iletim, taşınım ve ışınımla, ortamdaki her şeyi ve komşu ortamları da yakar [47]. Yangınlar her an her yerde karşılaşabileceğimiz ve gerekli önlemler alınmadığı takdirde büyük hasarlara, can ve mal kayıplarına neden olabilecek tehlikeli bir sorundur. Gelişmekte olan ülkelerde çarpık kentleşmenin artmasıyla yangınlar oldukça fazla meydana gelmekte ve felaket derecesinde yıkımlara sebep olabilmektedir [48]. Yangınları sebep olduğu ölüm istatistikleri Şekil 3. 1' de verilmiştir.




Şekil 3. 1 Yıllara göre yangın nedeniyle ölümlerin istatistikleri

Polimerik malzemeler çok fonksiyonel olmalarına rağmen yangına, can ve mal kayıplarına sebep olabilecek derecede yanıcıdır. Can ve mal kayıplarını en aza

indirgemek için alev geciktirici malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır, bu malzemelerin sanayide ve günlük hayatta kullanılmasıyla birlikte kayıplar minimuma inecektir. İstatistiklere göre ülkemizde her yıl yangın olayı %15 ile %20 arasında artış göstermektedir [47]. Yangınların artmasına rağmen alev geciktirici malzemelerin hayatımıza girmesiyle bu yıllarda can ve mal kayıpları artış göstermemiş, aksine azalmıştır. Birçok alanda alev geciktirici malzemelerin kullanımı söz konusudur. Örneğin; tekstil, taşımacılık, mobilya, elektronik gibi alanlarda alev geciktirici malzeme kullanımı, yangın sebepli birçok mal ve can kaybının önüne geçmiştir. Günümüzde bu sektörlerde 100'ün üzerinde alev geciktirici kullanılmaktadır. Şekil 3. 2' deki grafikte de görülmekte olduğu gibi alev geciktirici malzeme kullanımı tüm dünyada artmaktadır. Bu malzemeler genel olarak brom, klor, metal hidroksit, nitrojen bazlı veya karbon polimeri yapısındadır [48]. Halojen bazlı alev geciktirici içeren malzemelerin kullanımı, çevreye ve insan sağlığına zararlı toksik yanma ürünleri oluşumuna sebep olduğu için 2000 yılından sonra kullanımları kısıtlanmış veya yasaklanmıştır. Bu ürünlerin yasaklanması kimya endüstrisini dağılımı polimerde iyi, yanma sonucu toksik gaz yaratma ihtimali düşük yeni nesil alev geciktiriciler aramaya sevk etmiştir [49].




Şekil 3. 2 Dünya Çapında Alev Geciktirici Kimyasal Tüketimi ve Tahminleri 2002-2019 [50]

Alev geciktiricilerin verimliliği kullanılan kimyasalın oranına da bağlıdır, örneğin %1, %5 ve %10 miktarında katkı maddesi kullanılması son ürünün performans değerlerine etki edebilir ve malzemenin maliyetinin artmasına sebep olabilir. Alev geciktirici malzemeler ticari olarak kullanılmakta olan polimerlerin (örneğin polipropilen, polietilen, PET,

polistiren, poliüretan gibi) içerisine üretim sırasında katılmaktadır. Bu alev geciktirici malzemelerin plastik matriksi içerisinde iyi dağılması gerekmektedir. Halojen esaslı alev geciktiriciler polimer matriksinde iyi karışabilmekte fakat özellikle inorganik esaslı alev geciktiricilerde matrikste agregat oluşması, zamanla yüzeyden göç etme gibi problemlerle karşılaşılabilmektedir. Bununla birlikte halojen esaslı alev geciktiricilerin diğer bazı dezavantajları aşağıda belirtilmiştir:

i. Plastiklerin mekanik ve elektriksel özelliklerinin kötüye gitmesi

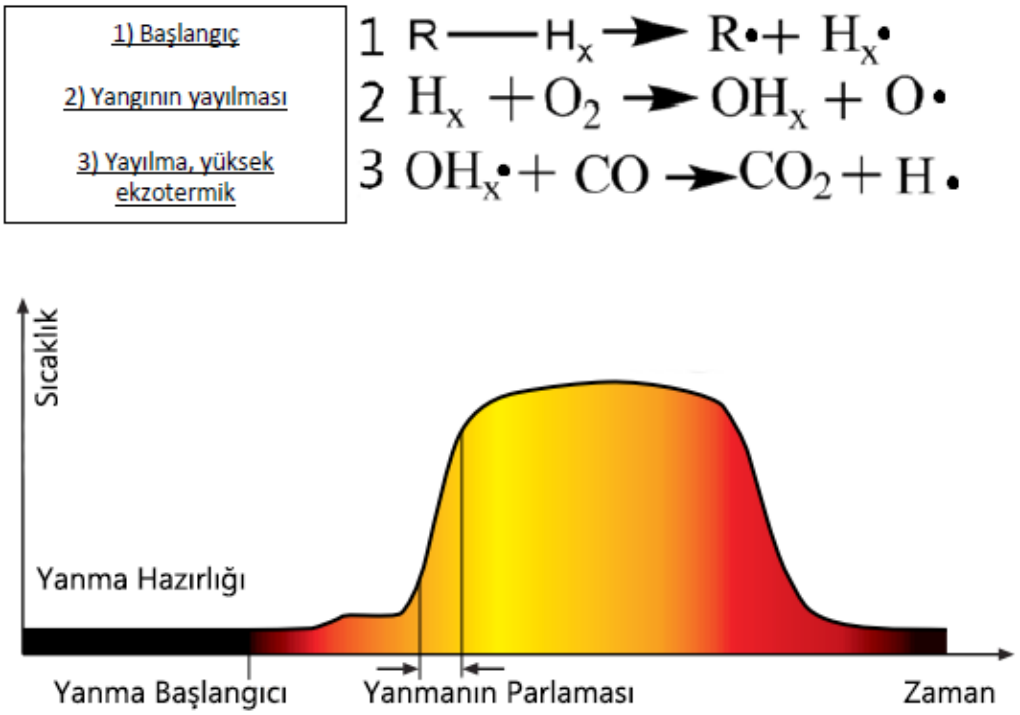
ii. Kimyasal, yüksek sıcaklık, güneş ışığı ve suya karşı direnç özelliklerinde değişim

iii. Matriks içerisinden zamanla salınım yapması

iv. Özellikle plastiklerin tekrar geri kazanımı sırasında toksik yan ürünlerin oluşması (örn. Halojen esaslı alev geciktiricilerde korozif özellikteki dumanların oluşması) [51].

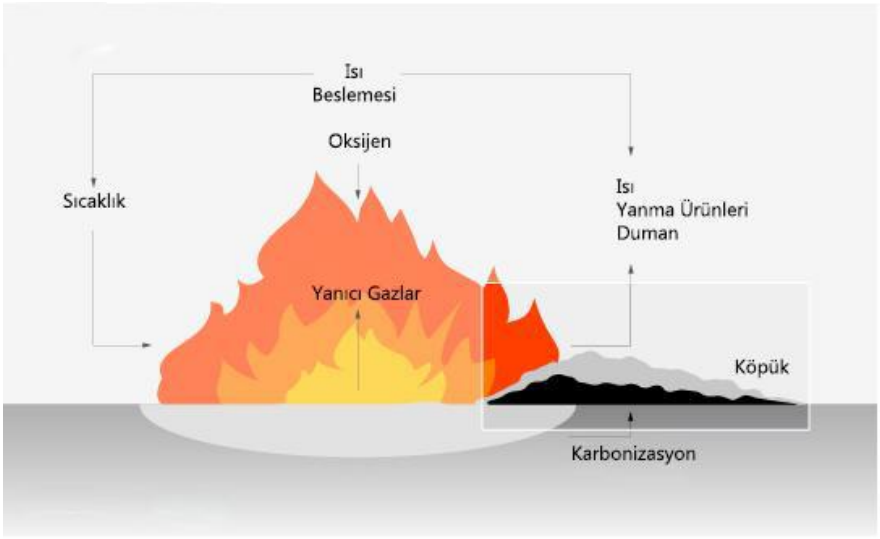
### 3.1 Yanma Mekanizması

Yanma olayı oksijenli bir ortamda, malzemenin ısıtılmasıyla başlayan bir olaydır. Yanma olayının gerçekleşebilmesi için üç unsurun belirli oranlarda bir araya gelmesi gerekir, bunlar; alev kaynağı, yakıt ve oksijendir. Yangın döngüsünde belirtilen ISI, OKSİJEN ve YANICI MADDE den herhangi birinin olmaması yanma olayının gerçekleşmemesi manasına gelmektedir. Yani yanma olayı bu kaynaklardan biri izole edilerek durdurulabilir. Yanma sonucunda hidrojen monoksit, karbon monoksit ve hidrokarbonlar gibi çok sayıda tehlikeli madde oluşur [52]. Şekil 3.3’ de yanmanın sıcaklık ve zamana göre oluşumu görülmektedir.




Şekil 3. 3 Yanma olayının sıcaklık ve zamana göre oluşumu [48]

Yanma mekanizmasına bakıldığında alev geciktirici madde alev içindeki kimyasal reaksiyonun önlenmesi, alev geciktiricilerin sinerjik olarak performansının artırılması ve ara yüzey oluşturarak karbonlaşarak bir bariyer oluşturulması ile görevlidir. Şekil 3.4 ' de yanma mekanizması şematize edilmiştir. Oluşan karbon tabakası “char foam” havayla teması keserek yanmayı önlemektedir.

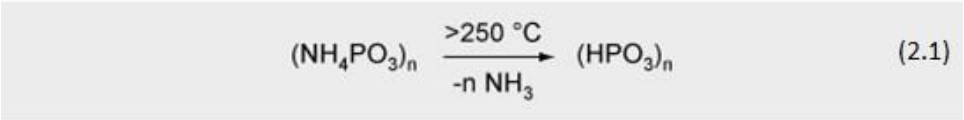



Şekil 3. 4 Yanma mekanizması [53]

Şekil 3. 4' de verilen mekanizmaya örnek olarak alev geciktirici katkı içeren polipropilenin yanma reaksiyonu verilebilir;

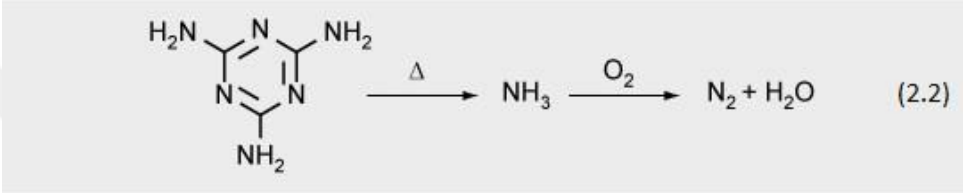
a) Polipropilenin yumuşaması

b) İnorganik asitlerin (örneğin ammonium polyphosphate) açığa çıkması




c) Karbonlaşma

d) Ortamdaki yakıt kaynağı (örneğin melamin) ile gaz oluşması




e) Karışımın kabarması

f) Çapraz bağlama sonucunda katılaşma

### 3.2 Yanma Testleri

Polimerlerin alev geciktiriciliyi öncelikli olarak tutuşabilme, alev yayma oranı ve yanma sırasındaki ısı salınım hızları ile karakterize edilir. Hedeflenen uygulama alanına bağlı olarak malzemenin yanıcılığı bir dizi test ile ölçülebilir. Araştırma ve geliştirme, kalite kontrol laboratuvarlarında kullanılan birkaç küçük, orta ve büyük ölçekli alevlenme testi bulunmaktadır. Bu bölümde en sık kullanılan yanma testi yöntemleri hakkında bir değerlendirme yapılacaktır.

#### 3.2.1 UL 94 Yanma Testi

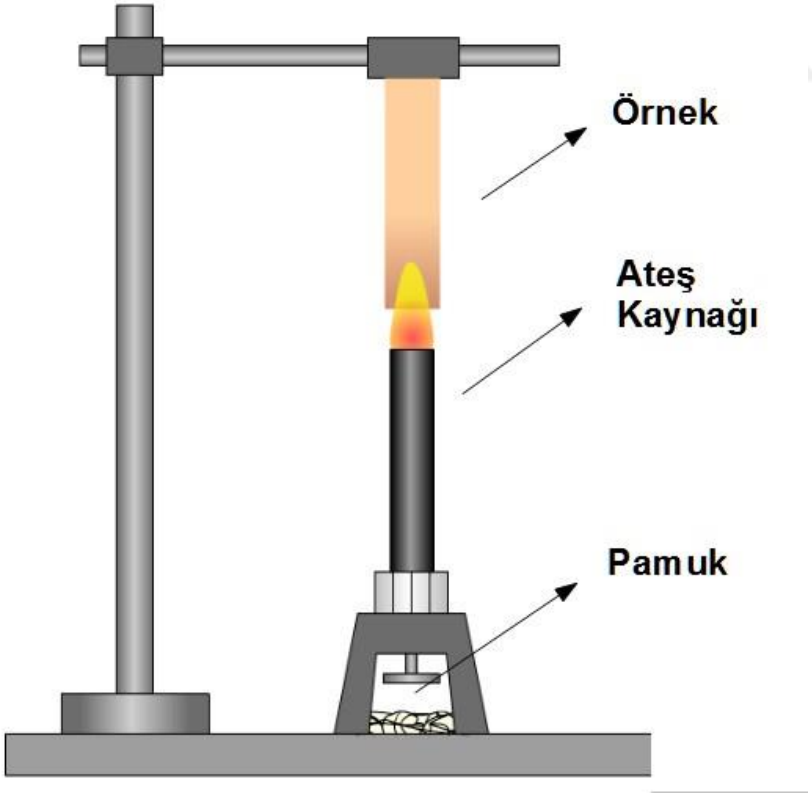
UL 94 Yanıcılık Testi, Underwriters Laboratuvarları tarafından, alevlere maruz kaldıklarında farklı plastiklerin fiziksel özelliklerini ve güvenliğini değerlendirmek için geliştirilmiştir. UL 94 oldukça yaygın kullanılan bir test olup küçük bir alev kaynağı tarafından aleve maruz kalan bir polimerdeki yanma ve alev yayılma özelliklerini inceleyen bir testtir [54].

### 3.2.1.1 UL 94-V (Dikey) Yanma Testi

UL 94 –V (dikey) yanma testi, yatay yanma testiyle incelenemeyecek kadar ince, 120 mm ± 5 mm uzunluğunda ve 13 mm ± 0.5 mm genişliğinde polimerik örneklerin yanma davranışlarını incelemek için kullanılmaktadır. İnce numunelerin dikey yanma yatkınlığı bulunmaktadır [55].

UL 94 Dikey yanma testi düzeneği Şekil 3. 5' de görüleceği üzere 20 mm ± 1 mm alev yüksekliği ayarlanacak şekilde, maksimum 0,08 mg ve 50 x 50 x 6 mm boyutlarında pamuk kullanılarak kurulur. Numune 10 saniye aralıklarla aleve maruz bırakılır ve periyodik olarak alev kaynağından uzaklaştırılır. Uzaklaştırma esnasında numunenin erimiş kısımlarının pamuğa damlaması ve pamuğu yakması gözlenir [55].

Çizelge 3. 1' de görüldüğü gibi derecelendirme V-0, V-1 ve V-2 şeklinde yapılır. UL94-V yanma testi ASTM D3801–10 standart test metotları arasında bulunur [56].



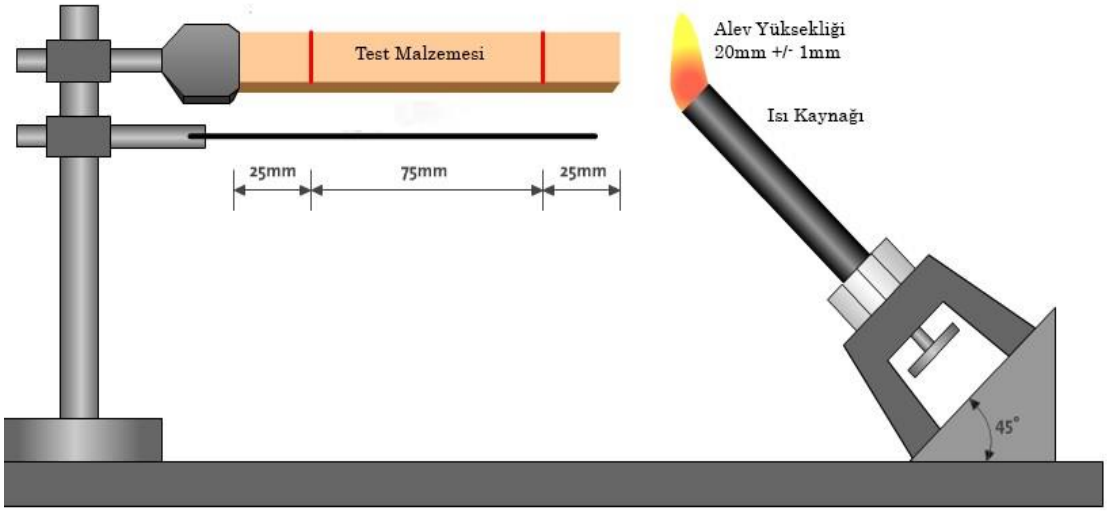

Şekil 3. 5 UL 94 Dikey Yanma Derecelendirilmesi [55]

Çizelge 3. 1 UL 94 Dikey Yanma Derecelendirilmesi

| UL 94 V Yanma Derecelendirilmesi | V-0 | V-1 | V-2 |
|---|---|---|---|
| Alevin uygulanmasından sonra yanma süresi (sn) | ≤10 | ≤30 | ≤30 |
| Toplam yanma süresi (sn) (Alev 10 defa tatbik edilir) | ≤50 | ≤250 | ≤250 |
| Alevin 2. kez uygulanmasından sonra yanma süresi (sn) | ≤30 | ≤60 | ≤60 |
| Örnekten dripping(damlama) gözleniyor mu? | Hayır | Evet | Evet |
| Örnek tamamen yandı mı? | Hayır | Hayır | Hayır |

### 3.2.1.2 UL 94-HB (Melez) Yanma Testi

Test, Şekil 3.6’ da görüleceği gibi bir ucunda yatay bir konumda tutulan, 125 mm uzunluğundaki, yere paralel örneğe, örneğin ucundan 45 derece açıyla 20 mm ± 1 mm alev kaynağı 30 saniye boyunca uygulanılarak yapılır ve numunenin yatay şekilde alevi ne kadar yaydığı ölçülür [57].




Şekil 3. 6 UL 94-HB Düzeneği [57]

Bu testte numunenin ilk 25 mm' lik kısmı yandıktan sonra, geri kalan 75mm’ lik kısmın ne kadar sürede yandığı gözlenir. Geri kalan kısmın yanma sürelerine bağlı olarak Çizelge 3.2' de gösterildiği gibi derecelendirmeler yapılır. Malzemeler, kalınlıklarına göre, eğer çizelgedeki değerlerin altında kalıyorsa, UL 94-HB testinden geçememiş olurlar [57].

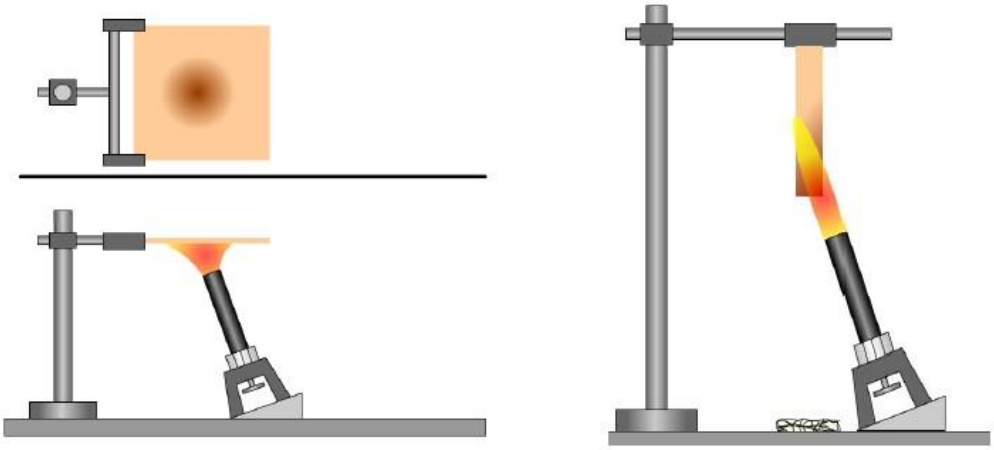
Çizelge 3. 2 UL 94-HB Yanma dereceleri [57]

| Test Kriterleri | Yanma Derecelendirilmesi | Yanmazlık Sınıfı |
|---|---|---|
| Numune kalınlığı 3-13 mm | ≤ 40 mm / dakika | HB |
| Numune kalınlığı <3 mm | ≤ 75 mm / dakika | HB |
| Alev ilk 25 mm'ye gelmeden söndüyse | =0 mm/dakika | HB |

UL94-HB yanma testi, ASTM D3801–10 ve ASTM D635–10 standart test metotları arasında bulunur [56].

### 3.2.1.3 UL 94-5V Yanma Testi

Bu testte numunenin yanarken damlamasının yanı sıra yapısındaki bozulmasının da gözlendiği bir testtir ve iki aşamadan oluşur. Birinci aşamada Şekil 3. 7’ de görüldüğü gibi zeminle 20 derece açı yapan alev kaynağı, malzemeye beş saniye aralıklarla periyodik olarak beşer saniye beş kere uygulanır [58].



Şekil 3. 7 UL 94-5V1 ve UL 94-5V2 testi [58]

İkinci aşamada ise Şekil 3.7' de gösterildiği gibi numune dikey şekilde yerleştirilir ve zeminle 20 derece açı yapan alev kaynağı numuneye beş saniye aralıklarla periyodik olarak beşer saniye beş kere uygulanır [58]. Çizelge 3.3' de test sonuçlarına göre derecelendirmeler görülmektedir.

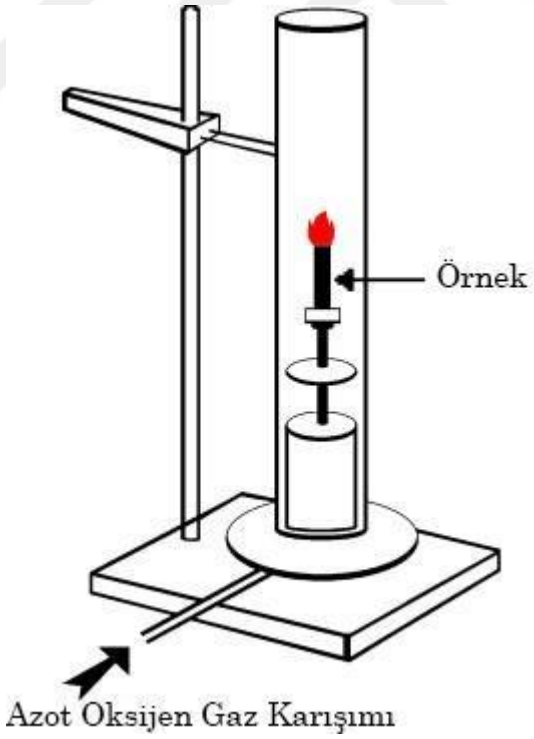
Çizelge 3. 3 UL 94–5V Testi Yanma Derecelendirilmesi [58]

| Test Kriteri | 5 VA | 5VB |
|---|---|---|
| Beşinci uygulamadan sonra yanma ne kadar süre devam etti? | ≤60 s | ≤60 s |
| İlk test sırasında delik açıldı mı? | Hayır | Evet |
| Damlama var mı? | Yok | Yok |

UL 94-5V testi ASTM D5048-09 standart test metotları arasında bulunur [56].

### 3.2.2 Limit Oksijen İndeksi Testi (LOI)

Limit Oksijen İndeksi testi, malzemenin yanması için gerekli olan oksijen ve azot karışımındaki asgari oksijen konsantrasyonunu ölçer. Bu test Fransa'da (NF T 51-071) ve Amerika Birleşik Devletleri'nde (ASTM D 2863) standartlaştırılmıştır. LOI testi şimdilerde ise uluslararası olarak standartlaştırılmıştır (ISO 4589). LOI test yöntemi, katı, çok katlı veya hücresel maddelere uygulanabilir, malzemenin serbest yoğunluğu 15 kg / $m^{3}$'den yüksek olmalıdır. Şekil 3. 8' de LOI test düzeneği gösterilmektedir.




Şekil 3. 8 LOI Test Düzeneği [59]

Bu test sırasında temel olarak numune farklı oksijen-azot konsantrasyonlarında, dikey olarak propan alevi ile yakılır, numunenin yanma davranışı incelenir ve yanma süresi hesaplanır [58]. Test sırasında oksijenin düşük konsantrasyonundan başlanarak numune

30 saniye boyunca alev almadığı taktirde, oksijen konsantrasyonu belli oranlarda yükseltilir. Yanma gerçekleşene kadar bu işlem kademeli olarak tekrarlanır. LOI oksijen ve azotun bir fonksiyonu şeklinde ifade edilir.

$$\mathrm{LOI} = 100 \times \frac{[O_2]}{[O_2]+[N_2]}$$

Bu testte yanma kriteri, numune üzerinde 50mm yanma genişliği veya alev aldıktan sonra 180 saniye boyunca yanmaya devam etmesidir. LOI testi, küçük boyutlu numunelere de uygulanabildiğinden tekrarlanabilir ve elde edilen sonuçları doğrusal olduğu için kullanışlıdır [60].

Yaygın olarak kullanılmakta olan bazı polimerlerin limit oksijen indeksi (LOI) değerleri Çizelge 3. 4' de verilmiştir.

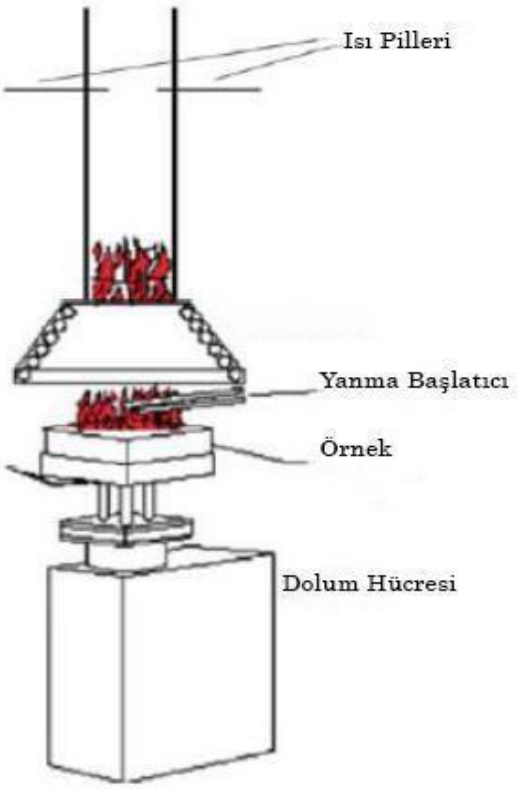
Çizelge 3. 4 Yaygın olarak kullanılan bazı polimerlerin LOI değerleri

| | | | |
|---|---|---|---|
| Akrilonitril Bütadien Stiren | 18-39 | Epoksi (Dolgusuz) | 18,3-49 |
| Naylon 6,12 | 25 | Florinli Etilen-Propilen | >95 |
| Alkid (Cam Elyaf Katkılı) | 29-63,4 | Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE-FR'siz) | 16-18 |
| Poliimid | 18,6 | Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE-FR ile) | 26-27 |
| Selüloz | 19 | Melamin Formaldehit (Selüloz Katkılı) | 30-60 |
| Selüloz Asetat | 18-27 | Naylon 6 | 31,8 |
| Selüloz Asetat Butirat | 18-20 | Naylon 6,6 | 31,2 |
| Selüloz Bütirat | 18,8-19,9 | Naylon 6,10 | 32,6 |
| İzosiyanürat Köpüğü | 29 | Naylon 11 | 32,8 |
| Polietilen Oksit | 15 | PET | 20 |
| Üre Formaldehit (Selüloz Dolgulu) | 30 | SBR | 16,9 |
| SAN | 19,1 | Silikon Kauçuk | 25 |
| Sünger Kauçuk | 20,3 | Polietilen Sülfid (PPS) | 52 |
| Düşük Yoğunluklu Polietilen(FR'siz) | 16-18 | Noryl | 29 |
| Düşük Yoğunluklu Polietilen(FR ile) | 26-27 | RADEL | 38 |
| Fenol Formaldehit (dolgusuz) | 35 | Polipropilen | 17,5-18 |
| Polibenzimidazol | 38-43 | Polistiren | 18,3-19 |
| Polibütadien | 18,3 | FR | 30-32 |
| Polikarbonat | 22,5-28 | Politetrafloroetilen (PTFE) | >95 |
| Poliester, BMC | 19-20,6 | Poliüretan | 16,5 |
| Polieter, Klorinli | 23,2 | Polivinil Klorid PVC (Sert) | 21,6 |
| Victrex (PES) | 38 | Polivinil Klorid PVC (Esnek) | 35,5 |
| Naylon 12 | 36,2 | Polivinilden Klorid (PVDC) | 60 |
| PMMA | 16,6-18,2 | Polivinilden Florid (PVDF) | 44 |

Limit oksijen indeksi testi alevlenme ve tutuşabilirlik konusunda işe yarar sonuçlar vermesine rağmen oda sıcaklığında ölçüm yapıldığı için, malzemenin gerçek yangın esnasındaki performansını tahmin etmemize yardımcı olamamaktadır [56]. Ancak, LOI değerlerinin 29'dan büyük olması durumunda yanmaz özellikte malzeme olarak sınıflandırılır.

### 3.2.3 Kütle Kaybı Kalorimetresi (MLC)

Malzemenin yanma özelliklerini incelemek için en güvenilir tekniklerden birisi ısı dağıtım hızı ölçümüdür. Kütle kaybı kalorimetresi, bu ölçümlerde kullanılan bir yöntemdir. Genel olarak bu yöntem ısıya maruz kalan malzemenin yanarken harcadığı oksijen miktarını ölçmesi prensibine dayanır [61]. Şekil 3.9' da kütle kaybı kalorimetresi düzeneği görülmektedir.




Şekil 3. 9 Kütle Kaybı Kalorimetresi Düzeneği [62]

100x100x4 mm boyutlarında kare şeklindeki numuneler, hücreye yerleştirilir, yanma bir elektrik kıvılcımıyla başlatılır ve malzemenin ısı dağıtım hızı gözlenir. PHRR olarak adlandırılan bu ısı yayılma hızı, polimerlerin yanma performanslarını belirlemek için kullanılan önemli bir parametredir [61].

PHRR parametresine ek olarak, toplam yanma zamanı (TBT), kütle kaybı kalorimetresi ateşleme (TTI), toplam kütle kaybı (TML), zaman içinde sıcaklık artış oranı (TTP) gibi parametreler de gözlenebilir [61].

### 3.2.4 Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA, azot, helyum, hava, diğer gaz veya vakum atmosferinde, artan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak veya izotermal olarak zamanın bir fonksiyonu olarak bir maddenin kütle değişimini ölçer [63].

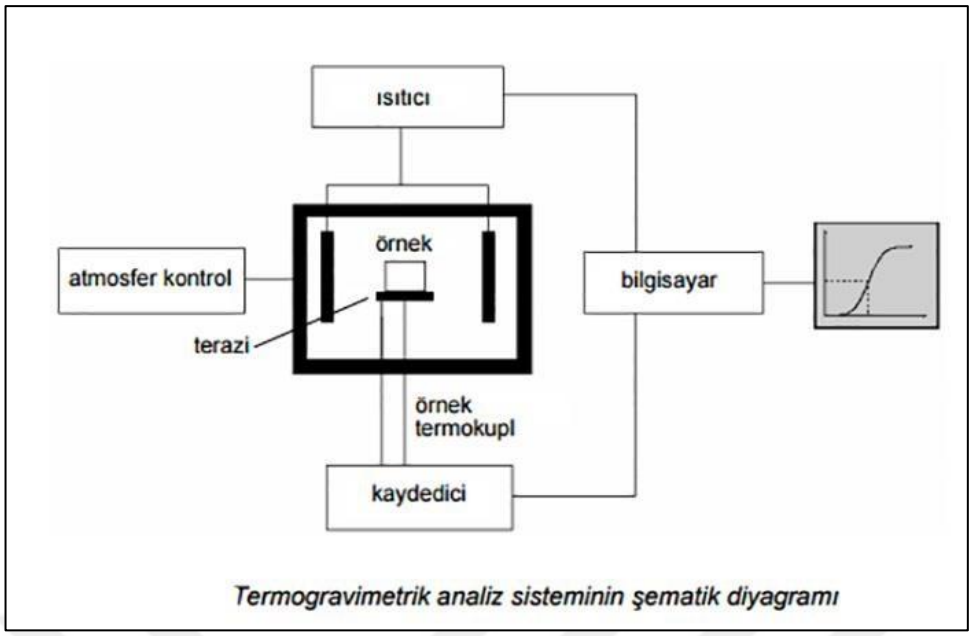
Bu yöntemle inorganik malzemeler, metaller, polimerler ve plastikler, seramikler, camlar ve kompozit malzemeler analiz edilebilir. Termogravimetrik bir analizde, örnek sıcaklığı çevre koşullarından başlayarak 1200 °C 'ye ulaşan sıcaklıklara kadar ısıtılırken kütlesi(ağırlığı) sürekli olarak izlenir. Kütlenin sıcaklığa karşı çizilen grafiğine "termogram" denir ve kalitatif/kantitatif tayinlerde kullanılır.

Termogravimetrik analiz cihazında Şekil 3.10' da görüleceği gibi, hassas bir analitik terazi, bir fırın, bir fırın sıcaklığı kontrol edici ve programlayıcı ve bir kaydedici bulunur. Kaydedici, örnek kütlesinin sıcaklığa karşı grafiğini çizer. İnert bir atmosferde gerektiği hallerde bunu sağlayacak yardımcı sistemlere de gereksinim olur. TGA-FTIR analizi ile örneğin saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği incelenir.

TGA'nın uygulama alanları;

i. Bozunma proseslerinde
ii. Adsorbsiyon ve desorbsiyon, oxsidasyon/redüksiyon
iii. Kantitatif analizlerde
iv. Nem ve uçucuların belirlenmesinde
v. Reaksiyon kinetiğinin belirlenmesinde

TGA sayesinde polimerlerin hem karbonlaşma verimleri hem de bozulma sıcaklıkları tayin edilebilir. Karbonlaşma verimi, TGA 'de 800°C'de bozunma sonucunda kalan karbonlaşmış kalıntının tüm malzeme ağırlığına oranının yüzde şeklinde ifadesidir ve malzemenin yanmaya karşı dirençlerinin ölçümünde kullanılmaktadır. Malzemenin karbonlaşma verimine kadar yüksekse yanmaya karşı o kadar dirençli olduğu söylenebilir [64].




Şekil 3. 10 Basit Bir TGA Düzeneği [65]

Bu test metodu, ASTM D3045- 92(2010) standartlarına uygundur [56].

### 3.3 Günümüzde Kullanılan Alev Geciktiriciler

Plastiklerin kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Plastiklerin özelliklerin iyileştirilmesinde çeşitli katkı maddeleri kullanılmaktadır. Plastiklerin ve birçok polimerik malzemenin aleve dayanımları iyi değildir, bu nedenle alev geciktirici özellik alev geciktiriciliyi yüksek olan kimyasal maddeler ile karıştırılarak arttırılmaktadır. Bu alev geciktiriciler, katkı maddesi olarak kullanılan alev geciktiriciler şeklinde bir yan grup oluşturabilirler.

Şekil 3.11'de görüldüğü gibi alev geciktiricilerin dünya pazarı oldukça geniştir. Halojen içeren alev geciktiricilerden özellikle brom içeren alev geciktiricilerin insan ve çevreye zararlı etkilerinden dolayı alev geciktirici olarak kullanımları birçok ülkede yasaklanmış, ülkemizde de kullanımlarına kısıtlanma getirilmiştir. İnorganik katkıların polimer matrisinde iyi dağılmaması, agregat oluşturması, zamanla yüzeyden göç etmeleri ve alev geciktirici özelliklerini kaybetmeleri nedeniyle daha iyi özelliklerde alev geciktiricilerin araştırılmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

Günümüzde halojenli, metal oksit içeren, azot bazlı, silikon esaslı, bor türevleri içeren çok çeşitli alev geciktiriciler kullanılmaktadır. Bu bölümde sadece fosfor esaslı alev geciktiriciler hakkında kısa bilgi verilecektir.

Çizelge 3. 5 Amerika ve batı avrupa'da alev geciktirici malzemelerin tüketim yüzdeleri [66]

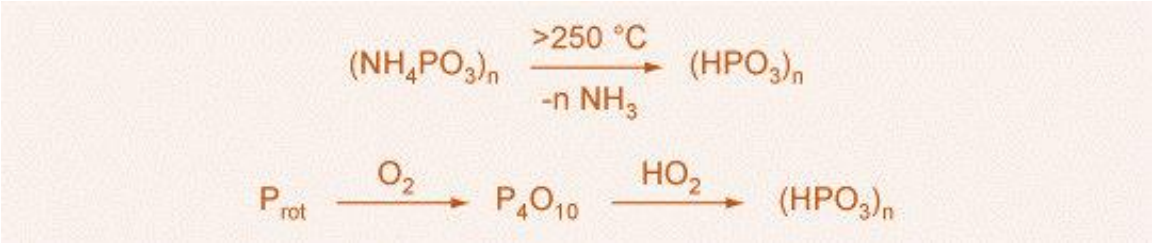
| Alev Geciktirici Malzeme | Amerika | Batı Avrupa |
|---|---|---|
| Alüminyum Hidroksit | 39 | 47 |
| Brom Bazlı | 27 | 13 |
| Fosfor Bazlı | 12 | 23 |
| Klor Bazlı | 11 | 3 |
| Antimon Oksit | 8 | 7 |
| Magnezyum Hidroksit | 1 | 2 |
| Çinko Borat | 2 | 5 |




Şekil 3. 11 Alev geciktiricilerin dünya pazarı [63]

Organik ve inorganik fosfor bileşikleri polimerler için alev geciktirici özellik göstermektedir. Fosforlu bileşikler sanayide katkı malzemesi olarak ya da yapıya kovalent bağlanarak aktif olarak kullanılmaktadır. Fosfor içerikli katkı malzemeleri selüloz gibi yüksek miktarda hidroksillenmiş polimerler için alev geciktirici özelliği gösterir [67]. Fosfor içeren alev geciktiricilerin etki mekanizması şu şekildedir;

i. Fosfor içeren alev geciktiriciler esas olarak polimerin katı fazında etkimektedir. Alev geciktirici, termal degredasyon ile fosforik aside dönüştürülür ve polimer yüzeyinden su salınımı gerçekleşir.



ii. Oluşan fosforik asit ortamdaki karbon ile reaksiyona girerek, polimer yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturur. Bu koruyucu tabaka, karbon ve fosfor oksitlerin birbirine giren ağlarından oluşur.

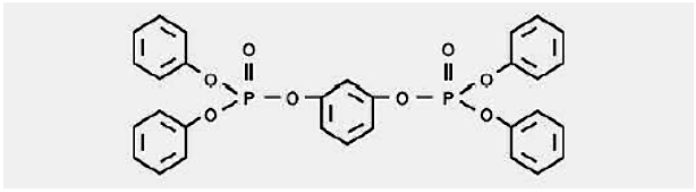


Metal fosfinatlar gibi spesifik fosfor alev geciktiriciler, aynı zamanda, yanma işleminin radikal zincir mekanizmasını kesen, yanmanın gaz katmanında fosfor ve fosfat radikalleri oluşturarak, yanmaya negatif etkide bulunabilir.

Sanayide en yaygın kullanılan fosfor içerikli alev geciktiricilerden Çizelge 3.6' da verilmiştir [53].

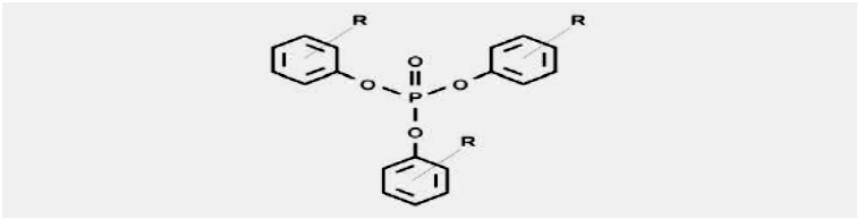
Çizelge 3. 6 Fosfor içeren alev geciktiriciler

**Resorsinol bis (difenil fosfat) (RDP)**



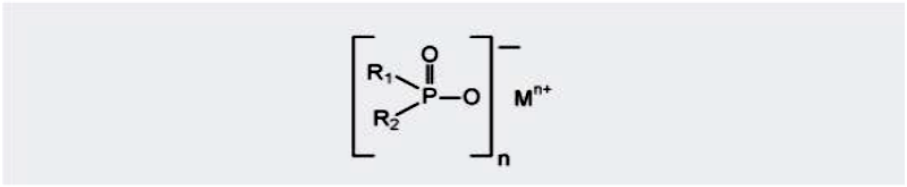
- Esas olarak PC/ ABS için kullanılır

**Triaril fosfat**



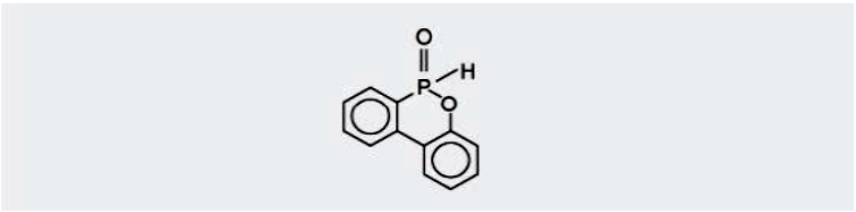
- Termoplastiklerdeki birçok uygulama için kullanılır.

**Metal fosfinatlar**



- Cam elyaf takviyeli poliamitler ve polibutilen tereftalatta yaygın olarak kullanılmaktadır.

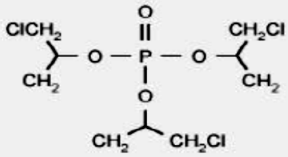
**9,10-dihidro-9-oksa-10-fosfafenantiren-10-oksit (Dopo)**



- Polyester liflerde ve basılı devre levhalarında kullanılmaktadır.

Çizelge 3. 7 Fosfor içeren alev geciktiriciler (devamı)

**Trikloropropil fosfat (TCCP)**



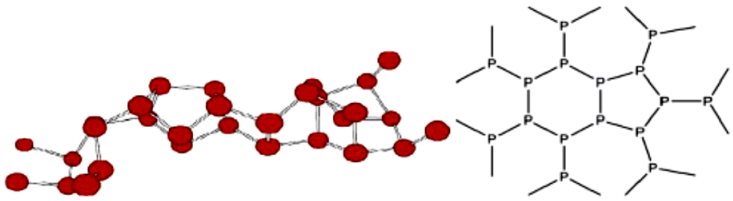
- Esas olarak poliüretan esnek köpüklerde kullanılır.

**Amonyum polifosfat (APP)**



- Polipropilen ve doymamış poliesterler gibi termosetlerde uygulanır.

**Kırmızı Fosfor**



- Çoğunlukla poliamitlerde kullanılır.

# BÖLÜM 4

# POLİÜRETANLAR

Poliüretanlar 1930'lu yıllarda Prof. Dr. Otto Bayer tarafından icat edilmiştir. Yapıları, görünümleri ve özellikleri birbirinden farklı birçok poliüretan türü vardır. Poliüretanlar sanayide kaplamalar, ayakkabı tabanları, yapıştırıcılar, köpüklü yalıtım gibi birçok üründe kullanılmaktadır. Kullanım alanları ve görünümleri her ne kadar farklı olsa da bütün türlerin temel yapısı özünde aynıdır [68].

Poliüretanlar 2.Dünya Savaşı dönemlerinde pahalı ve elde edilmesi zor olan kauçuğa alternatif olarak ilk defa yaygın olarak yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Savaş döneminde uçak cilaları ve dayanıklı kıyafetlerin kaplamaları gibi farklı uygulamaları geliştirilmiştir.

1950'lerde ise poliüretanlar elastomerlerde, yapışkanlarda, sert köpüklerde kullanılmaya başlanmıştır. 50'lerin sonuna doğru ise günümüzdeki kullanım alanlarına benzer esnek ve koruyucu köpüklerde kullanılmaya başlanmıştır.

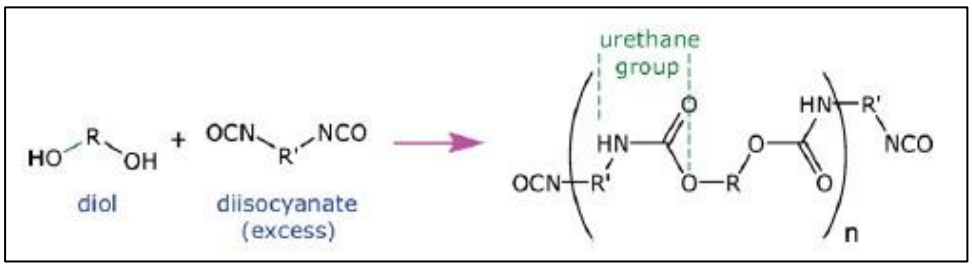
İleriki yıllarda ise birçok gelişme kaydedilmiş ve kullanım alanları çok genişlemiştir.

## 4.1 Poliüretanların Özellikleri

Düşük maliyeti ve güvenli malzemeler olmaları nedeniyle poliüretanlar, günlük hayatımızı daha konforlu hale getiren ve güvence altına alan sürdürülebilir malzemelerdir.

Poliüretanlar yapılarında üretan grupları içeren, diizosiyanatlar ile diollerin oluşturduğu kopolimerlerdir. Poliüretan polimerleri iki veya daha fazla -OH grubu içeren maddeler

ile iki veya daha fazla -NCO grubu içeren izosiyanatlar ekzotermik reaksiyonu sonucu katılma polimerizasyonu ile art arda birleşmesinden oluşur (Şekil 4.1).




Şekil 4. 1 Poliüretan sentez şeması

Katılma reaksiyonu poliüretan formülasyonuna göre -20°C 'den 100°C 'ye kadar sıcaklıklarda gerçekleşebilmesine rağmen genellikle oda sıcaklığı yeterlidir. Reaksiyon hızı birtakım katalizörlerle kontrol edilebilmektedir. Bu amaçla genellikle kalay ve amin türevleri kullanılmaktadır. Ekzotermik reaksiyonun düzgün ilerleyebilmesi için formülasyona silikon yağı katılır ve köpük oluşumu floro karbonlu bir bileşiğin reaksiyon sıcaklığında gaz haline gelmesiyle sağlanır. Poliüretanların son formu poliol-izosiyonat oranına bağlı olarak değişir. Bu oran ile oynayarak ve çeşitli alev geciktirici, sörfaktan ve üflame ajanları (hidroflorokarbonlar, hidrokarbonlar veya su) kullanılarak ayarlanabilir.

Poliüretanlar yumuşak ve sert kısımlardan oluşmuş blok kopolimerler olarak düşünülebilir. Polioller tarafından sağlanan uzun esnek kısımlar malzemenin daha yumuşak ve elastik formda olmasını sağlar. NCO grubu ise çapraz bağlayıcıları nedeniyle sert ve esnek olmayan polimerlerin üretimine olanak sağlar. Çapraz bağlanmalar poliüretanların üç boyutlu hücresel yapıya sahip polimer oluşturmasını sağlar ve bu yapıdaki hücre boyutları, içeriği poliüretanın özelliklerini etkiler. Poliüretanlar genel olarak termoset özelliktedirler yani ısıtıldıklarında erimezler. Fakat çeşitli modifikasyonlar ile termoplastik poliüretan üretimi de mümkündür [69].

Poliüretanlar yukarıda da bahsedildiği gibi poliol–izosiyanat, üfleme ajanı gibi reaktanlarının oranlarının oynanmasıyla farklı uygulama alanlarında kullanıma olanak sağlar. Bu alanlar şunlardır;

- Sert ve esnek köpükler
- Sert ve esnek iç yüzey köpükleri
- Elastomerler

- Yapışkanlar
- Kaplamalar
- Sızdırmazlık malzemeleri

Çizelge 4.1'de poliüretan esaslı malzemelerin yıllık global pazarı görülmektedir.

Çizelge 4. 1 Poliüretanların yıllık global pazar payları(CAGR), 2014-2020

| Ürün | 2014 (kiloton) | 2020 (kiloton) | CAGR (2014-2020) |
|---|---|---|---|
| Sert Köpük | 4,296 | 5,844.3 | 5.2 % |
| Esnek Köpük | 6,395.4 | 8,540.6 | 4.9 % |
| Boyalar için yapıştırıcılar ve sızdırmazlık ürünleri | 2,304.0 | 3,124.4 | 5.2 % |
| Poliüretan yapıştırıcılar | 1,268.3 | 1,671.0 | 4.7 % |
| Elastomerler | 1,830.0 | 2,439.1 | 4.9 % |
| Diğerleri | 338.6 | 439.0 | 4.4 % |
| **Toplam (kiloton)** | **16,432.2** | **22,058.4** | **5.0 %** |

Kaynak: Grand View Research, Inc.

Sahip olduğu birçok efektif özelikten dolayı poliüretanlar birçok polimerik malzemenin yerini almaktadır. Poliüretanların kullanım alanları değişik sektörlerde gün geçtikçe artmaktadır. Örneğin otomotiv sektöründe yüksek esneklik özelliği, düşük yoğunluğu ve maliyeti nedeniyle araba koltukları ve iç dolgu malzemelerinde kauçuğun yerine kullanılmaktadır. Poliüretanlar su, çözücü ve yağ direncinin yüksek olması nedeniyle birçok plastik malzemeye alternatif olmaktadır [70].

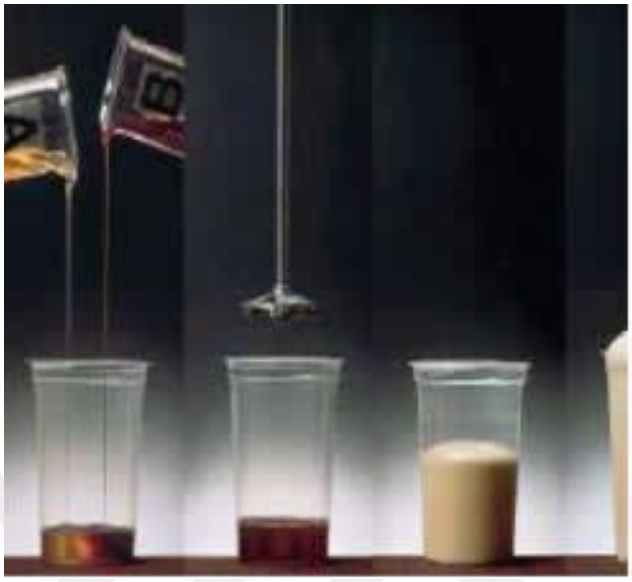
Tüm bu uygulama alanlarının yanında, poliüretanlar uygun reaktanların kullanımı ile hidrofilik yapılar haline getirilebilir ve medikal malzeme olarak da kullanılabilirler [71].

### 4.2 Poliüretan Esaslı Köpükler

Poliüretanlar geniş kullanım alanlarına sahip çok çeşitli polimer veya plastik ailesinin önde gelen üyelerinden birisidir. Poliüretanlar katı ve açık bir hücresel yapıya sahip olan poliüretanlar poliüretan köpük olarak adlandırılır. Poliüretan köpükler esnek veya katı olabilmektedir.

Poliüretan köpükler, bir gaz çıkışı prosesi ile birlikte bir poliüretan polimerin oluşturulmasıyla üretilir. Basit bir açıklama yapmak gerekirse poliüretan köpükler, Şekil

4.2'de de görüleceği gibi diizosiyanot ile poliol reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerdir. Köpüğün kullanılacağı uygulamaya bağlı olarak, yüksek kaliteli PU köpük ürünleri üretmek için bir dizi katkı maddesi gereklidir [72].



Şekil 4. 2 Poliüretan köpük eldesi; A) Poliol karışımı, B) İzosiyanat çözeltisi [73]

### 4.2.1 Esnek Poliüretan Köpükler

Esnek köpüklerin üretiminde kullanılan gaz genellikle izosiyanat ile su arasındaki etkileşim sonucu oluşan karbon dioksittir. Yani bir diizosiyanat, poliol ve su içeren sistemde iki ana tepkime aynı anda devam eder.

Diizosiyanat + Poliol ⟶ Poliüretan

Diizosiyanat + Su ⟶ Karbondioksit

Yukarıda belirtildiği gibi, iyi bir köpük, ancak bu iki reaksiyonun basamağında olması durumunda elde edilir [74].

Esnek polieter köpük için tipik bir formülasyon aşağıdaki gibidir;

Çizelge 4. 2 Esnek polieter köpük için tipik bir formülasyon

| | |
|---|---|
| **Polieter triol:** | **ağırlıkça 100 kısım** |
| **80:20 Tolilen diizosiyanat:** | **40** |
| **Su:** | **3.0** |
| **Trietilendiamin:** | **0.5** |
| **Kalın oktoat:** | **0.3** |
| **Silikon blok kopolimer:** | **1.0** |

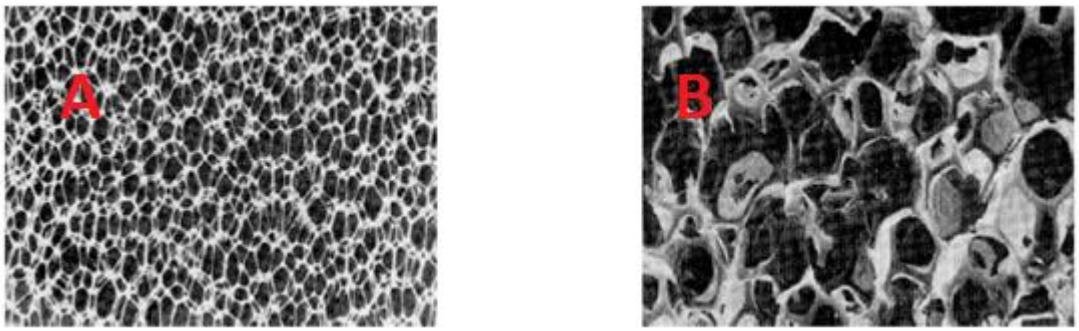
### 4.2.2 Sert Poliüretan Köpükler

Sert poliüretan köpüklerin üretiminin altında yatan ilke esas olarak esnek köpükler için kullanılanla aynıdır, yani bir izosiyanat / poliol karışımı reaksiyonu ve aynı anda gaz üretimi ile elde edilir. İki ürün arasındaki temel fark, çapraz bağlanma derecelerine dayanmaktadır; esnek köpüklerde çapraz bağ yoğunluğu daha düşük iken sert köpüklerde ise çapraz bağ yoğunluğu oldukça yüksektir. Yüksek derecede çapraz bağlanma, izosiyanatla birleştirme için nispeten düşük molekül ağırlıklı poliollerin kullanılmasıyla sağlanır [74].

Sert polieter köpük için tipik bir formülasyon aşağıdaki gibi olabilir;

Çizelge 4. 3 Sert polieter köpük için tipik bir formülasyon [74]

| | |
|---|---|
| **Polieter poliol:** | **Ağırlıkça %** |
| **Ham difenilmetan:** | **Stokiyometrik +%5** |
| **Diizosiyanat** | |
| **Trikloroflormetan:** | **50** |
| **Trietilamin:** | **0.5** |
| **Silikon blok kopolimer:** | **1.0** |
| **Gliserol:** | **10 (çapraz bağlama)** |




Şekil 4. 3 A) Sert poliüretan köpük hücre yapısı (kapalı hücre) B) Esnek poliüretan köpük hücre yapısı (açık hücre) [75]

Şekil 4.3 ‘de de görüldüğü üzere sert ve esnek poliüretan köpüklerin hücre yapıları da farklılık göstermektedir. Sert poliüretan köpükler kapalı hücre yapısına sahip iken esnek poliüretan köpükler açık hücre yapısına sahiptir [75].

# BÖLÜM 5

# DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR

## 5.1 Materyal ve Yöntem

### 5.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Dietanolamin, fenilfosfonik diklorür, trietilamin, dietil eter, aseton, dimetil sülfoksit, dimetilformamid, diklorometan maddeleri Aldrich Sigma firmasından satın alındı. Epokside soya yağı (4.2 epoksi eşd) Flokser A.Ş.' den temin edildi. Para toluen sülfonik asit, sodyum klorür Sigma Aldrich firmasından satın alındı.

### 5.1.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Bu çalışmada Yıldız Teknik Üniversitesi NMR Laboratuvarında bulunan Bruker-500 MHz NMR cihazı ile, nükleer magnetik rezonans spektrumları ($^{1}$H NMR (500 MHz) ve $^{13}$C NMR (75 MHz) spektrumları) alındı. Çözücü olarak $d_6$- DMSO, $CDCl_3$ ve standart olarak TMS kullanılarak kullanıldı. Infrared spektrumları ATR cihazı ile "PerkinElmer, FT-IR" spektrofotometresinde, Yıldız Teknik Üniversitesi Enstrümantal Analiz Laboratuvarı'nda alındı. Termogravimetrik analizler Flokser A.Ş. Laboratuvarı'nda TA-SDTQ 600 marka TG cihazında 40-700°C arasında ve azot atmosferinde yapıldı. $^{31}$P NMR analizleri Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler ARGE Laboratuvarı'nda yapıldı. Poliüretan köpüklerin hücre boyutları ve şekilleri Boğaziçi Üniversitesi AR-GE Merkezi Electron Mikroskopu ve Mikroanaliz Birimi'ndeki "The Philips XL30 ESEMFEG/EDAX system" kullanılarak ölçüldü. Yine elde edilen poliüretanların Limit Oksijen İndeksleri (LOI) Marmara Üniversitesi Kimya Bölümü'nde test edildi. Poliüretan köpüklerin mekanik testleri Flokser A.Ş. 'de

yapıldı. Köpüklerdeki % fosfor miktarları YTÜ Merkez Laboratuvarı'nda ICP-OES cihazı ile tespit edildi.

### 5.2 Fosfor Esaslı Tetraol sentezi (DYM)

Trietilamin (0.012 mol) ve dietanolamin (4,206 gram, 0.04 mol) iki boyunlu reaksiyon balonuna alındı ve 4 mL DMSO (dimetil sülfoksit) içerisinde çözüldü. Fenilfosfonik diklorür (1,94 gram, 0.01 mol) 4.86 mL DMSO içerisinde çözülerek reaksiyon ortamına 30 dakikada damla damla eklendi. Reaksiyon azot atmosferi altında 4 saat –10 ℃ 'de 48 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon sonucunda sarı, hafif viskoz ürün elde edildi. Elde edilen ürün dietil eter (7x30 mL) ve aseton (7x30 mL) ile ekstrakte edildikten sonra 1 gece vakumda kurutuldu. Sonuç ürün %75-80 verimle, sarı, viskozumsu olarak elde edildi.

$^{1}$H NMR (500 MHz, DMSO-$d_6$, δ): 7.628-7.332 (Aromatik protonlar), 4.395 (-OH, s), 3.627 (-$OCH_2$, t), 2.898 (-$NCH_2$, t)

$^{13}$C NMR (600 MHz, DMSO-$d_6$, δ): 140.795- 127.067 (Aromatik protonlar), 57.106 (-$OCH_2$), 49.527 (-$NCH_2$)

$^{31}$P NMR (600 MHz, DMSO-$d_6$, δ): 9.377(1P, S), 2.332 (1P, S)

### 5.3 Fenilfosfonik asit Model Bileşiği Sentezi

DYM sentezinin karakterizasyonu sonucunda $^{31}$P NMR' da gözlenen ikinci fosfor pikinin tayini için reaksiyon sırasında oluşabilecek yan ürün olan fosfonik asidin model bileşiği hazırlandı. NMR tüpü içerisinde fenilfosfonik diklorür (0, 1 gram, 0.55 mmol), trietilamin (0,1043 gram, 1 mmol) 0,2781 mL dötero DMSO ve 1 mL dötero su içerisinde çözüldü. Reaksiyon azot atmosferinde 4 saat –10 ℃ 'de 48 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve $^{31}$P NMR ile karakterize edildi.

$^{31}$PNMR (600 MHz, DMSO-$d_6$, δ): 11.6, 2.24

### 5.4 Epoksi Halka Açılması Reaksiyonu ile Epokside Soya Yağının Tetraol (DYM) ile açılması (ESBO-DYM) Sentezi

Epokside soya yağı (4,87 gram, 0.05 mol) ve DYM (3,32gram, 0.01mol), 6 mL DMF dimetilformamid içerisinde çözüldü katalizör olarak para toluen sülfonik asit (0,06 gram, 0.39 mmol) kullanıldı. Reaksiyon azot atmosferinde, reflux altında 150 ℃ 'de 4 saat sürdürüldü.

Ürüne 20 mL diklorometan eklenerek %5'lik NaCl (5x25 mL) çözeltisi ile ekstrakte edildi, sodyum sülfat eklenerek kurutuldu, filtre edildi. Filtrasyon işleminden sonra sonuç madde içerisindeki çözücüler evaporatör ile uçuruldu. %70 verimle poliol sentezi gerçekleştirildi.

$^{1}$H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ): 7-8 (Aromatik protonlar), 5.835 (-$OCH_2$), 4.177-4.130 ($OCH_2$), 0.888 (-$CH_3$)

$^{13}$C NMR (600 MHz, DMSO-$d_6$, δ): 126-132 (Aromatik karbonlar), 173 (-COO), 74 ($CH_2CH_2$0-), 62 (CO-)

$^{31}$P NMR (600 MHz, DMSO-$d_6$, δ): 11.8- 19

FTIR ($cm^{-1}$): 3373, 2922, 2852, 2359, 2341, 1739, 1661, 1463, 1024, 749

### 5.5 ESBO-DYM Esaslı Poliüretan Köpük Hazırlanması

Sentezlenen fosfor içerikli soya yağı esaslı molekül (ESBO-DYM) rijit poliüretan formülasyonunda kullanıldı. ESBO-DYM poliolleri poliüretan formülasyonunda poliol karışım oranına göre kütlece %5, %15, %25, %50, %75, %100 oranlarında eklenerek çalışmalar yapıldı.

Çizelge 5.1'de görülen oranlarda poliol karışımı hazırlandı. 1:1,4 poliol:izosiyanat oranında poliol ve polimerik metilen difenil diizosiyanat (PMDI) 21 ℃'de karıştırılarak poliüretan köpükler elde edildi. Elde edilen köpüklerin reaksiyon profilleri, yoğunlukları ve termal özellikleri incelendi.

Çizelge 5. 1 Poliüretan köpük formülasyonu

| PU KÖPÜK FORMÜLASYONU (KÜTLECE %) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| PU KOD | POLİETER P. | ESBO-DYM | PMDI | SİLİKON | KATALİZÖR | SU |
| STD (%0) | 70% | 0 | 19,40% | 1% | 7,50% | 2,10% |
| ESBO-DYM %5 | 66,50% | 3,50% | 19,40% | 1% | 7,50% | 2,10% |
| ESBO-DYM %15 | 59,5 | 10,50% | 19,40% | 1% | 7,50% | 2,10% |
| ESBO-DYM %25 | 52,5 | 17,50% | 19,40% | 1% | 7,50% | 2,10% |
| ESBO-DYM %50 | 35 | 35% | 19,40% | 1% | 7,50% | 2,10% |
| ESBO-DYM %75 | 15,5 | 52,50% | 19,40% | 1% | 7,50% | 2,10% |
| ESBO-DYM %100 | 0 | 70% | 19,40% | 1% | 7,50% | 2,10% |

### 5.6 Termal Özelliklerin İncelenmesi

ESBO-DYM' nin poliüretan formülasyonuna %5, %15, %25, %50, %75 ve %100' lük katılmasıyla hazırlanan poliüretan köpüklerin termal ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

#### 5.6.1 TGA Analizi

Sentezlenen poliüretan köpüklerin termal özelliklerinin incelenmesi için termal taramalar, termal analiz cihazı (TA-DTA 200 markalı) ile azot atmosferinde, 0.016 mg ile 1,095 mg arasında örnekler hazırlanarak, 10 °C/ dk ısınma hızlarında 40-700 °C tarama aralığında yapıldı.

#### 5.6.2 LOI Analizi

Genişliği 1 cm, boyu 10 cm olarak kesilen köpüklerin LOI analizleri Marmara üniversitesi merkez laboratuvarında yapıldı.

#### 5.6.3 Boyutsal Analiz

Atmosferik şartlarda -20°C ile +70°C'leri arasında soğutulup ısıtılan poliüretan örneklerinin en, boy kesitlerindeki genleşme miktarına bakılmıştır.

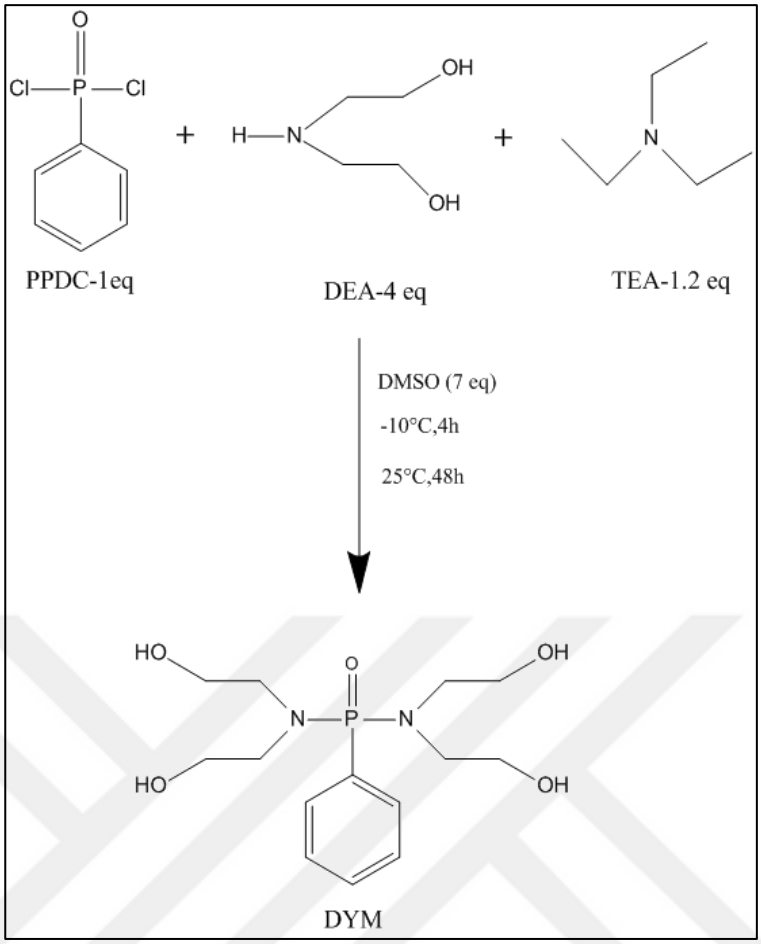
# BÖLÜM 6

# DENEYSEL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

## 6.1 Monomer ve Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

### 6.1.1 Fenilfosfonik diklorür, Dietanolamin Reaksiyonu (DYM)

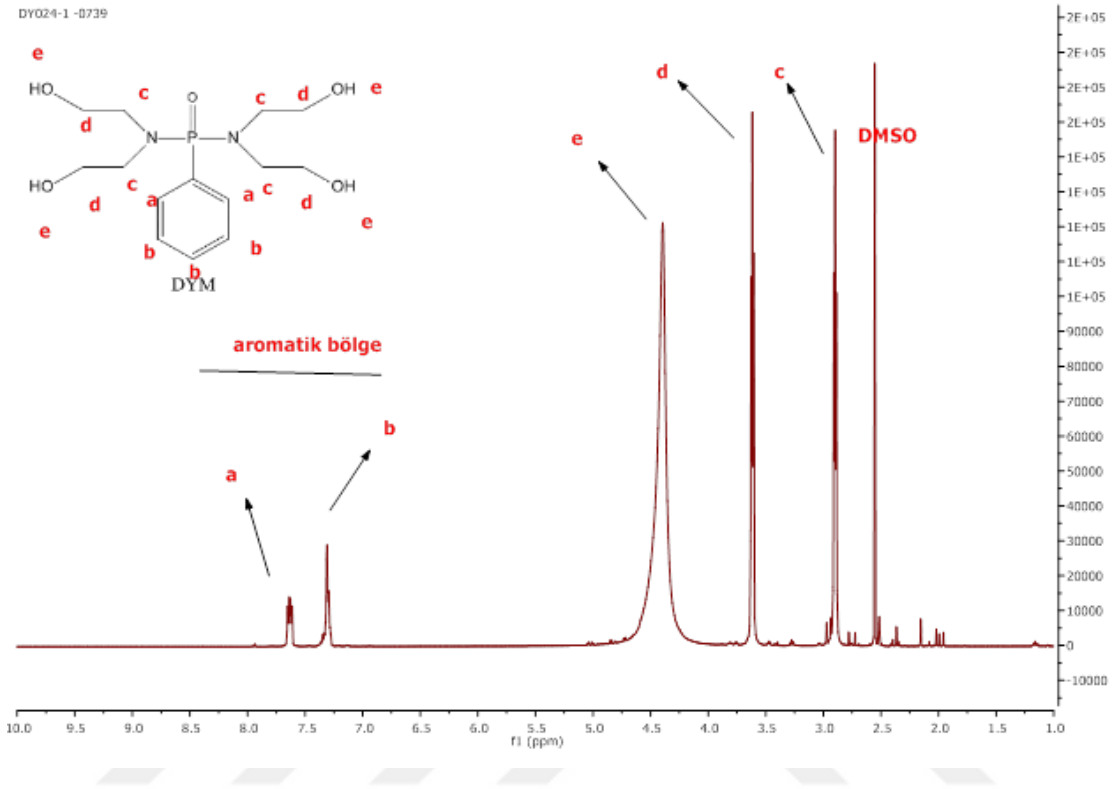
Şekil 6.1'de görüleceği gibi sentez sırasında öncelikle Fenil fosfonik diklorür ile dietanolaminin katılma reaksiyonu sonucu fosfor esaslı bir tetraol (DYM) oluşturulmuştur. Katılma reaksiyonu -10 °C 'de 4 saat, oda sıcaklığında 48 saat sürdürüldükten sonra dietil eter ve aseton ile ekstrakte edilmiş, vakumda 1 gece kurutulmuştur. Sonuç ürün olarak %75-80 verimle sarı viskoza yakın bir şekilde elde edilmiştir.



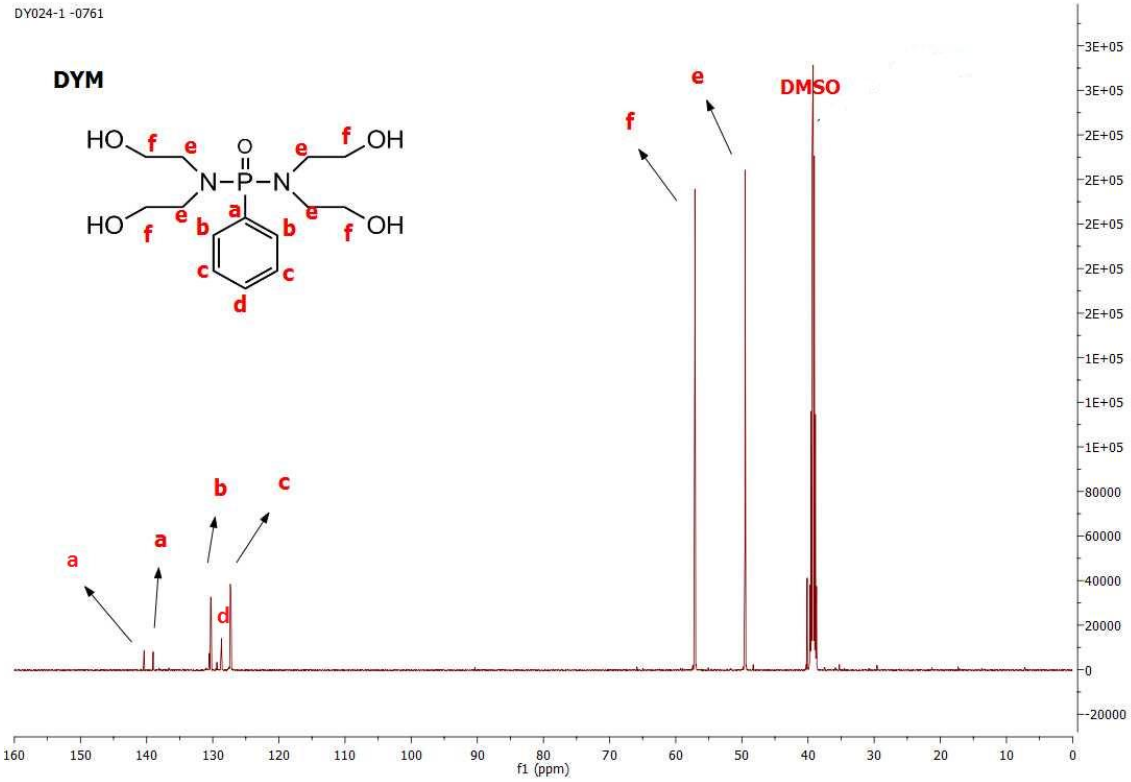

Şekil 6. 1 DYM sentezinin şeması

Karakterizasyon kapsamında $^{1}H$ NMR, $^{13}C$ NMR ve $^{31}P$ NMR analizi yapılmıştır. DYM molekülünün $^{1}H$ NMR spektruma bakıldığında (Şekil 6. 2) 7.62-7.33 ppm arasında aromatik halkaya ait proton pikleri görülmektedir. Bu spektrum başlangıç maddesi olan dietanolamin' in $^{1}H$ NMR spektrumları ile karşılaştırıldığında yapıya aromatik grupların bağlandığı kolaylıkla anlaşılabilmektedir. Şekil 6.3'deki $^{13}C$ NMR sonuçları incelendiğinde 127-140 ppm arasında yapıya bağlanan aromatik halkanın karbon pikleri görülmektedir. Aromatik halkaya ait "a" karbonunun normalde verdiği singlet pikinin aksine 138.9- 140 ppm arasında verdiği dublet piki ise bize bu karbon atomunun fosfor ile etkileşim sonucu dublet verdiğini göstermektedir. Yapının $^{31}P$ NMR spektrumlarına (Şekil 6.4) bakıldığında ise yapıda bir adet fosfor atomu bulunmasına rağmen spektrumda iki adet fosfora rastlanmıştır. İkinci bir fosforun yapıya yan ürün olma ihtimali olan fenil fosfonik asit olduğu öngörülmüş ve bunu kanıtlamak için fenil fosfonik asit model bileşiği sentezlenmiştir. Bu kapsamda NMR tüpü içerisinde fenil fosfonik diklorür ile trietilamin $D_2O$ ve $d_6$ DMSO varlığında reaksiyona sokulmuş ve tek bir fosfor piki görülmüştür (2.26

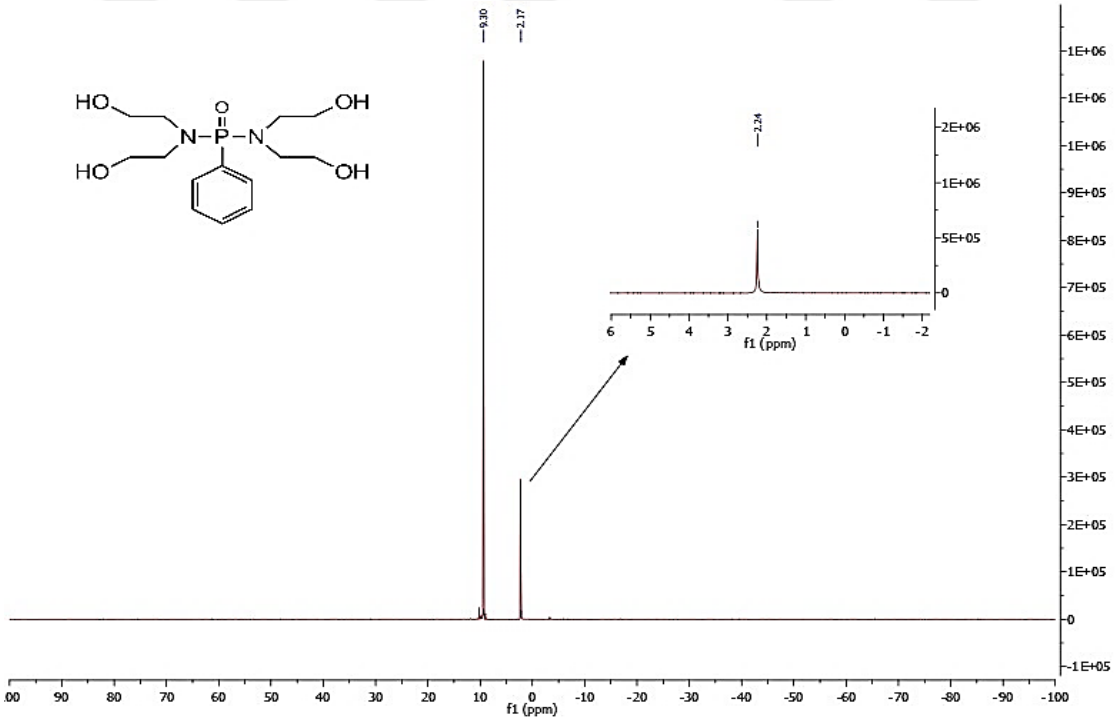
ppm). Öngörüldüğü üzere ikinci fosfor atomunun yan ürün olan fenil fosfonik asitten geldiği kanıtlanmıştır. Yan ürünün ana bileşim içerisindeki yüzdesi yaklaşık %0,4 olduğu $^{1}$H NMR ile belirlenmiştir.




Şekil 6. 2 DYM molekülünün $^{1}$H NMR spektrumu



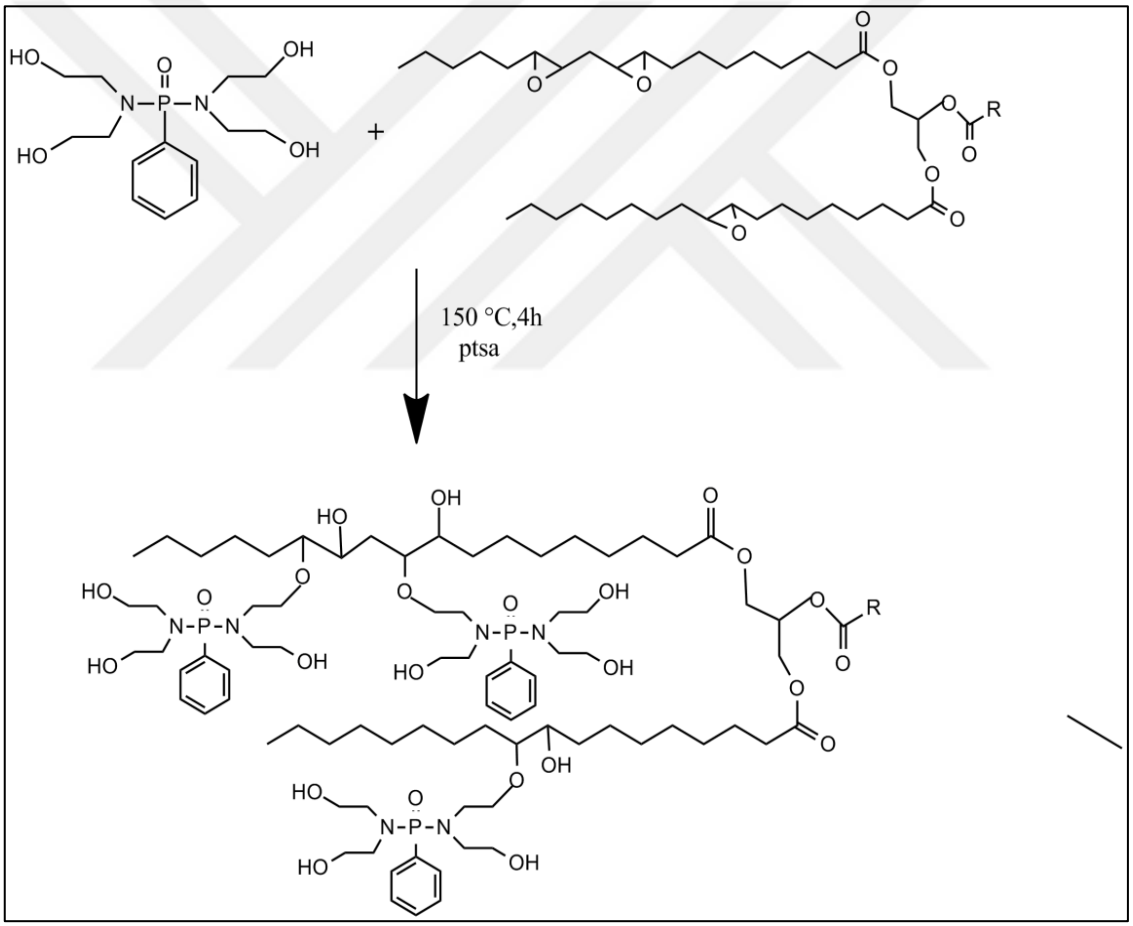

Şekil 6. 3 DYM molekülünün $^{13}C$ NMR spekturumu




Şekil 6. 4 DYM molekülünün ve Fenil fosfonik asit model molekülünün $^{31}P$ NMR spektrumu

### 6.1.2 Fosfor Esaslı Tetraol (DYM) ile Epokside Soya Yağının Halka Açılması (ESBO-DYM) Sentezi

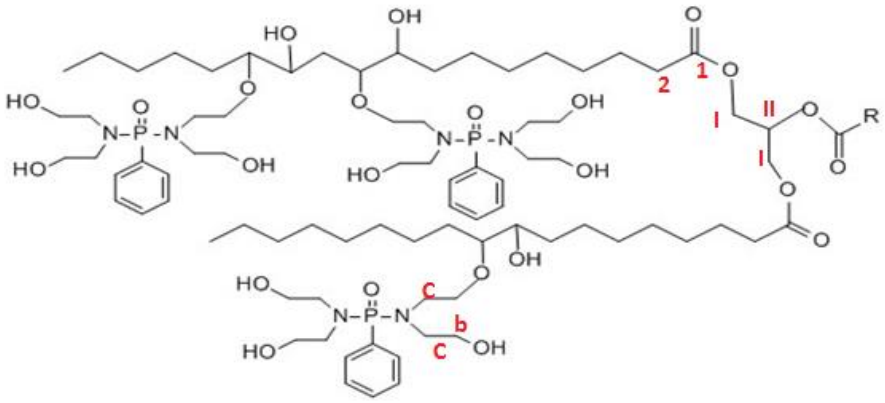
Fosfor esaslı tetraol (DYM) ve epokside soya yağının asit katalistli halka açılma oksiran reaksiyonu sonucunda ESBO-DYM ürünü elde edilmiştir (Şekil 6.5). Epoksi açılma reaksiyonu DYM ile epokside soya yağının 150°C 'de 4 saat süren reaksiyonu ile elde edilmiştir. Elde edilen ürün DCM ile çözülüp %5' lik NaCl ile ekstrakte edildikten sonra sodyum sülfat ile kurutulmuş ve çözücüler evaporotörde uçurulmuştur. Eser miktar su trigliserit halkasında ester bağlarının hidroliz olmasına sebep olabilmektedir. Bu nedenle reaksiyon öncesinde ESBO, p-toluensülfonik asit, etüvde 120 °C'de kurutularak eser miktarda su uzaklaştırılmıştır.

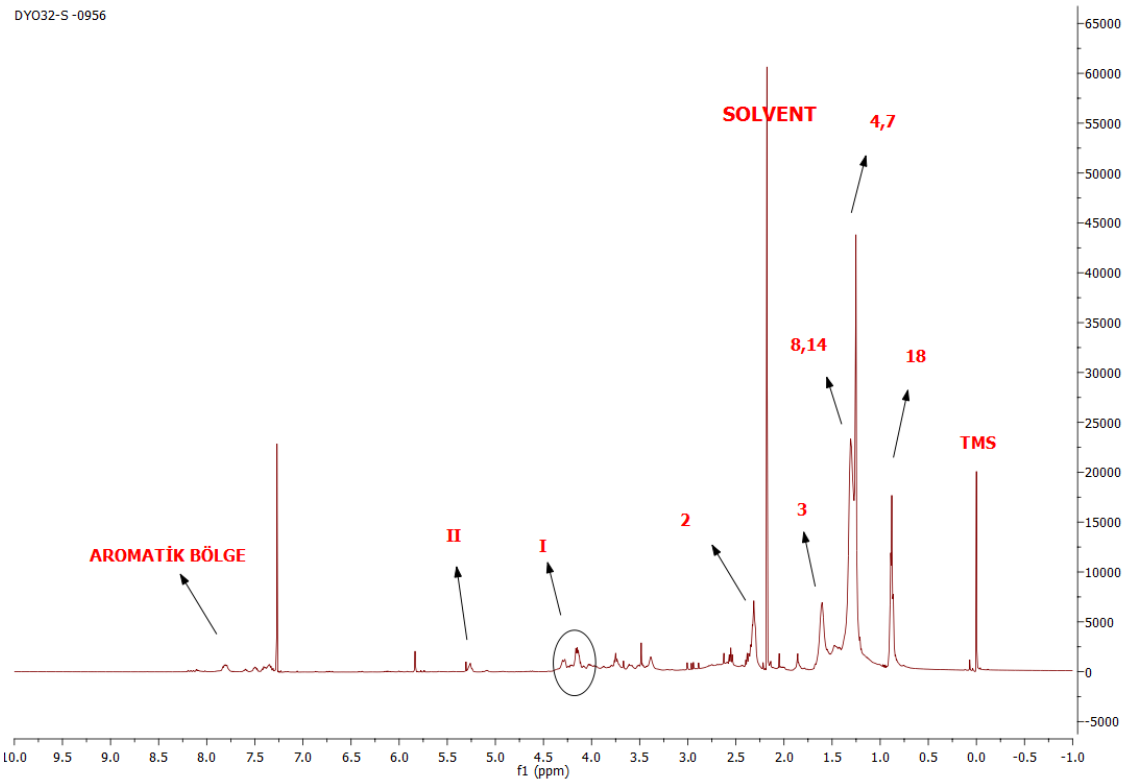



Şekil 6. 5 Epokside Soya Yağı, DYM Reaksiyonu (ESBO-DYM)

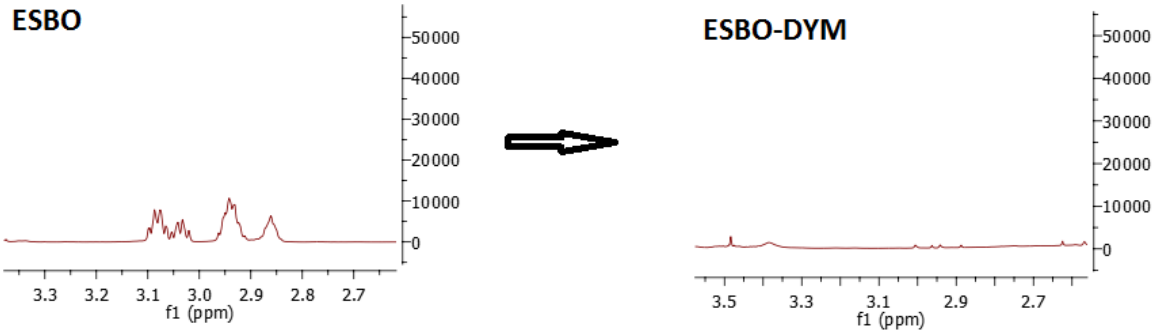
Sonuç olarak %70 verimle kahverengi viskoza yakın ürün elde edilmiştir. Karakterizasyon kapsamında $^{1}$HNMR, $^{13}$C NMR ve $^{31}$P NMR, FTIR analizleri yapılmıştır. Soya yağında görülen epoksi halkalarının 825 $cm^{-1}$ de görülen piki, reaksiyon sonucunda epoksi halkalarının açılmasıyla kaybolmuştur (Şekil 6. 10).

ESBO-DYM poliolünün $^{1}H$ NMR spektrumları (Şekil 6. 6) epokside soya yağının spektrumları (Şekil 6. 7) ile karşılaştırıldığında spesifik olarak 2.8-3.1 ppm arasında görülen epoksi piklerinin kaybolduğu ve aromatik grupların yapıya eklendiği görülmektedir. Bu veriler ayrıca FTIR spektrumları ile de desteklenmiştir. Şekil 6. 10 'da görülen FTIR spektumlarında epokside soya yağında 823 $cm^{-1}$' de görülen epoksi halkasına ait pikler, ESBO-DYM poliolünün spektrumlarında görülmemektedir. Buna ek olarak poliolde 3373 $cm^{-1}$' de görülen OH gerilme pikleri ESBO 'ya ait spektrumda görülmemektedir. Şekil 6.8'de görülen $^{13}C$ NMR spektrumlarına bakıldığında 126-132 ppm arasında görülen aromatik karbon pikleri de soya yağının yapısına DYM molekülünün bağlandığını işaret etmekedir. Tüm bu veriler bize yapıya aromatik, alkol grupların eklendiği ve epoksi halkalarının açıldığını göstermektedir.

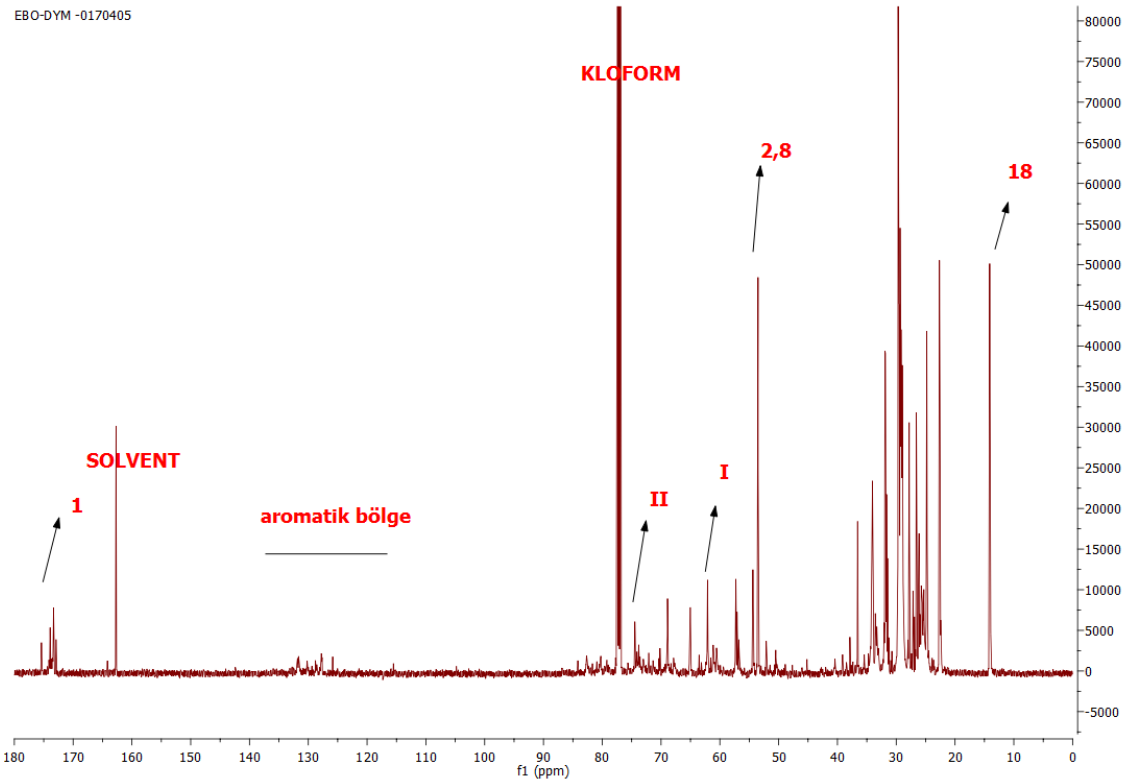




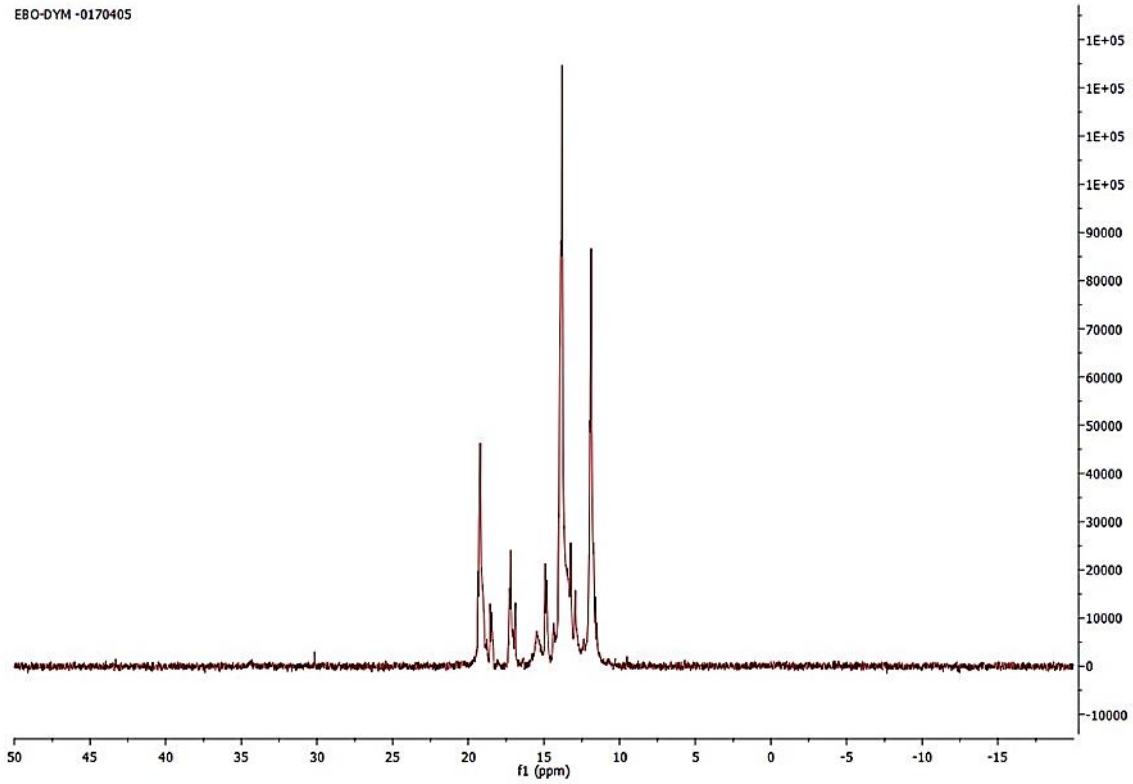

Şekil 6. 6 ESBO-DYM poliolünün $^{1}$H NMR spektrumu




Şekil 6. 7 Epokside soya yağı ile ESBO-DYM moleküllerinin epoksi bölgelerinin $^{1}$H NMR spektrumları

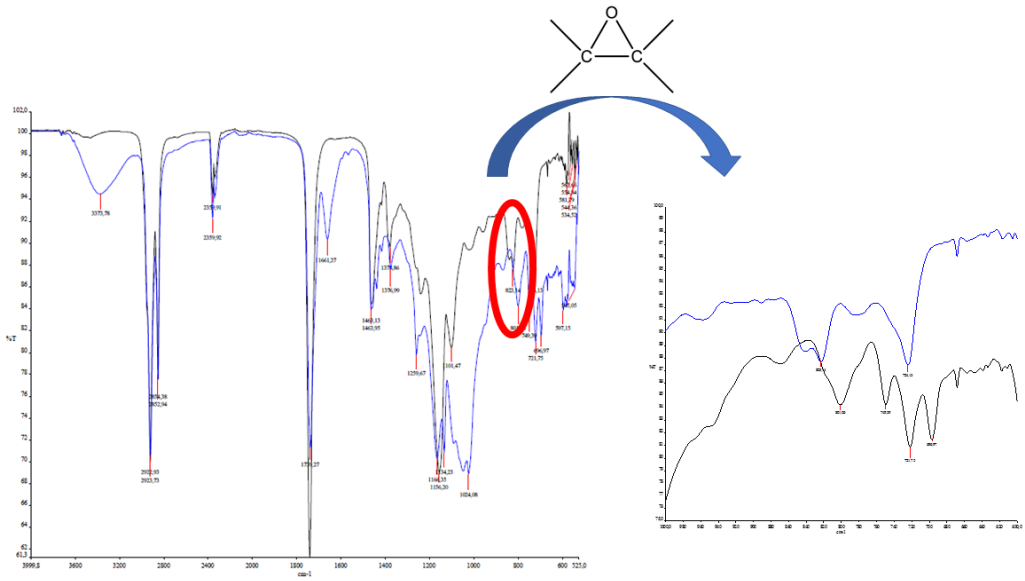



Şekil 6. 8 ESBO-DYM poliolünün $^{13}C$ NMR spektrumu




Şekil 6. 9 ESBO-DYM poliolünün $^{31}P$ NMR spektrumu

Şekil 6.9’ da görülen $^{31}P$ NMR spektrumunda, birden fazla fosfor sinyali görülmüştür. Reaksiyon ortamında hala eser miktarda fosfonik asit bulunmaktadır ve bu fosfonik asit aynı zamanda epoksi halkasını açarak yan ürün olarak oluşturabilir. Diğer fosfor piklerinin bu yan ürünlerden geldiği öngörülmektedir.




Şekil 6. 10 Epokside soya yağı ve ESBO-DYM moleküllerinin FTIR spektrumları

### 6.1.3 ESBO-DYM Molekülünün Poliüretan Formülasyonunda Kullanılması

Sentezlenen biyo esaslı polioller ile PMDI arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu rijit poliürtan köpükler elde edilmiştir. Poliüretan eldesi için farklı oranlarda ESBO-DYM ile birlikte gerekli katalizör, su, zincir uzatma ajanı ve polieter poliol ile bir karışım hazırlanmıştır. Bu karışım ile polimerik metilen difenil diizosiyanat (PMDI) 21°C 'de karıştırılmıştır. Poliol karışımının ve PMDI'ın bu sıcaklıkta olmasına özellikle dikkat edildi. İki malzeme karıştırıldıktan sonra poliüretan köpüklerin oluşumunda kremleşme zamanları, jelleşme zamanları ve dokunma zamanları Çizelge 6.1' de görüldüğü gibi ölçülmüştür. Çizelgede görüldüğü gibi standart polieter poliol ile hazırlanan poliüretan örneklerinin kremleşme zamanı, jelleşme zamanı, dokunma zamanı sırası ile 6.76 sn, 16.90 sn, 21.03 sn iken %50 oranda ESBO-DYM içeren formülasyonda bu süreler sırası ile 6.35 sn, 13.24 sn, 21.06 sn olarak ölçülmüştür. Yapıdaki ESBO-DYM poliolünün miktarı arttıkça dokunma zamanları da azalmıştır.

Çizelge 6. 1 Sentezlenen ESBO-DYM poliüretanların reaksiyon profilleri

| NUMUNE | KREMLEŞME ZAMANI (s) | JELLEŞME ZAMANI (s) | DOKUNMA ZAMANI (s) |
|---|---|---|---|
| Standart (polieter poliol) | 6.76 | 16.90 | 21.03 |
| ESBO-DYM %5 | 13 | 43 | 80 |
| ESBO-DYM %15 | 9 | 22 | 32 |
| ESBO-DYM %25 | 9 | 25 | 33 |
| ESBO-DYM %50 | 6.35 | 13.24 | 21.6 |
| ESBO-DYM %75 | 7.56 | 16.22 | 21.5 |
| ESBO-DYM %100 | 7.00 | 13.87 | 19.60 |

Poliüretan formülasyonuna poliol yüzdesine; %5, %15, %25, %50, %75 ve %100 oranlarında ESBO-DYM girilerek ticari olarak kullanılmakta olan ve ESBO-DYM içermeyen polieter poliol ile reaksiyon profilleri, yoğunlukları ve termal özellikleri karşılaştırıldı. Çizelge 6.2'de görüleceği gibi formülasyondaki ESBO-DYM yüzdesinin artmasıyla köpük yoğunluklarının düştüğü gözlenmiştir. Örneğin standart polieter poliol ile hazırlanan poliüretan köpük örneğinde yoğunluk 46.6 kg/$m^3$ iken %100 ESBO-DYM içeren köpük örneğinin yoğunluğu 29.1 kg/$m^3$ olarak bulunmuştur. Şekil 6.11'de elde edilen köpüklerin fotoğrafları gösterilmiştir.

Çizelge 6. 2 Sentezlenen ESBO-DYM poliüretanların yoğunlukları

| NUMUNE | YOĞUNLUK (kg/$m^3$) |
|---|---|
| Standart (polieter poliol poliüretan) | 46,6 |
| ESBO-DYM %5 | 46.8 |
| ESBO-DYM %15 | 34.8 |
| ESBO-DYM %25 | 34.0 |
| ESBO-DYM %50 | 31,8 |
| ESBO-DYM %75 | 30,2 |
| ESBO-DYM %100 | 29,1 |

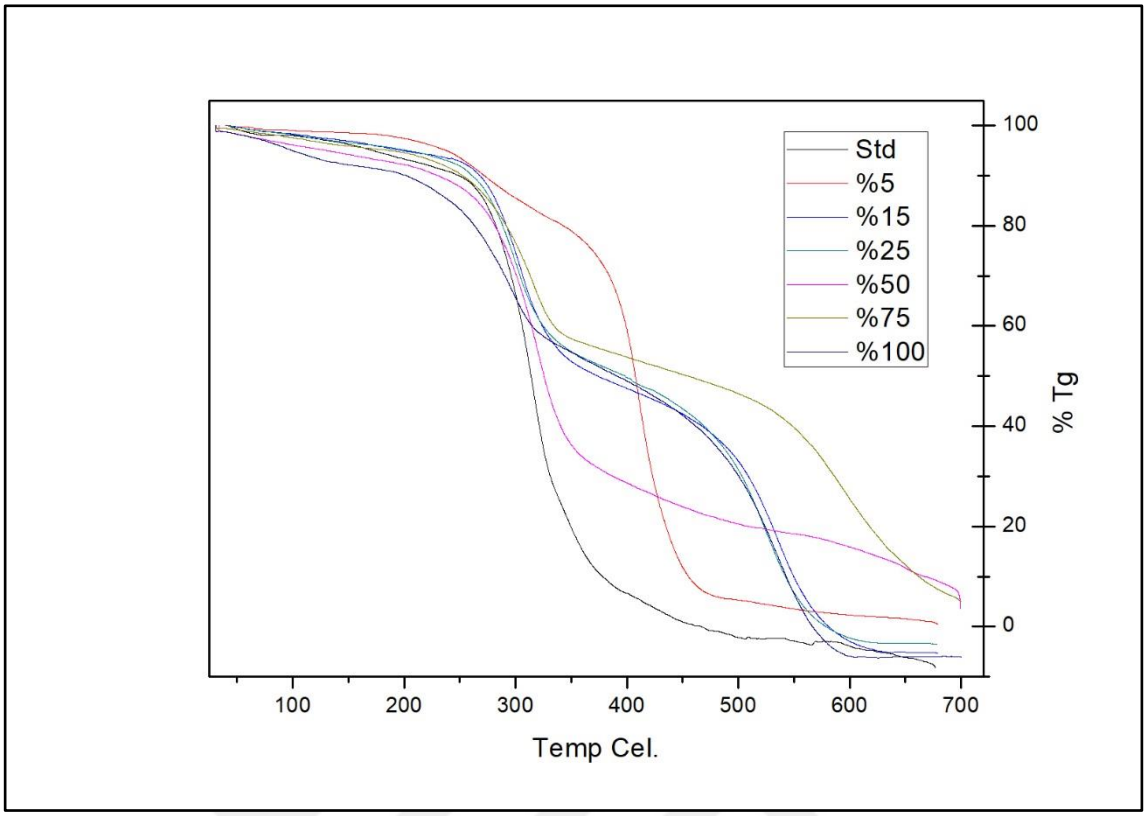



Şekil 6. 11 ESBO-DYM esaslı poliüretan köpükler; a) %15 ESBO-DYM, b) %25 ESBO-DYM, c) %100 ESBO-DYM, d) standart

Poliüretan köpüklerin ısıl dirençlerinin incelenmesi kapsamında TGA analizi yapılmıştır. Şekil 6. 12' deki grafikte görüldüğü gibi farklı oranlarda ESBO-DYM ile hazırlanan poliüretan örnekleri ve standart polieter poliol ile hazırlanan poliüretanlar 3 bozunma basamağı göstermiştir.

İlk bozunma 200-300 °C 'de gerçekleşmiştir, bu bozunma yapıdaki üretan bağlarının bozunmasına aittir. 300-450°C'de gerçekleşen ikinci bozunma soya yağı esaslı poliollerin zincir yarılmasına aittir. 450°C 'den daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelen bozunmalar ise poliüretana ait temooksidatif bozunmaya aittir.

Poliüretan örneklerinin bozunmaları incelendiğinde 600 °C civarında standart poliüretan tamamen yanmıştır. %50 ESBO-DYM içeren poliüretan %3.47 kalıntı ve %75 ESBO-DYM içeren poliüretan %4.87 kalıntı bırakmıştır. Fosfor miktarı arttıkça malzemenin ısıl dayanımlarının arttığı gözlenmiştir. Köpüklerin fosfor miktarı ayrıca ICP-OES tekniği ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 6.3 ‘de verilmiştir. Standart poliüretan köpükte fosfor bulunmazken, formülasyona katılan ESBO-DYM yüzdesinin artması ile birlikte fosfor miktarının da arttığı tespit edilmiştir.




Şekil 6. 12 Sentezlenen poliüretanlara ait TGA verileri

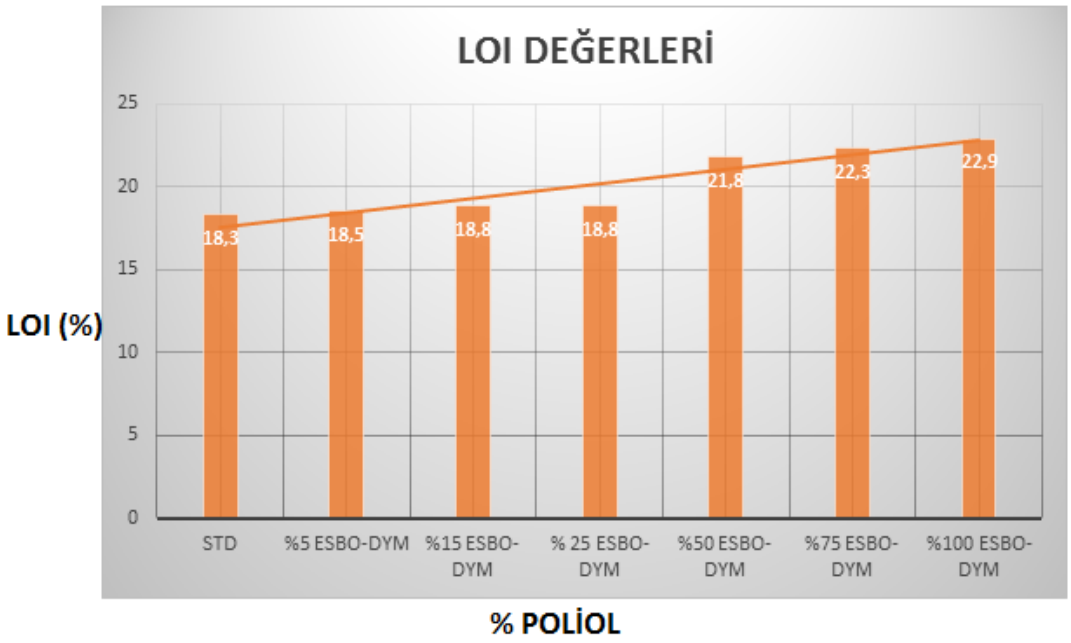
Çizelge 6. 3 Poliüretan köpük örneklerinin ICP-OES sonuçları

| Numune | P (mg/L) |
|---|---|
| Std | ND* |
| ESBO 50% | 922.25 ± 36.63 |
| ESBO 100% | 2386.36 ± 94.78 |

ND* (Fosfor gözlenmeyen)

**6.2 LOI Analizi**

1X 1X 10 cm boyutlarında kesilen köpüklerin limit oksijen indeksleri Şekil 6. 13'deki gibidir.




Şekil 6. 13 Poliüretan köpüklerin LOI değerleri

LOI değerleri incelendiğinde standart polieter poliüretanın LOI değeri %18.3 iken %50, %75 ve %100 ESBO-DYM içeren örneklerin LOI değerleri sırası ile %21.8, %22.3 ve %22.9 olarak tespit edilmiştir.

### 6.3 Boyutsal Analiz

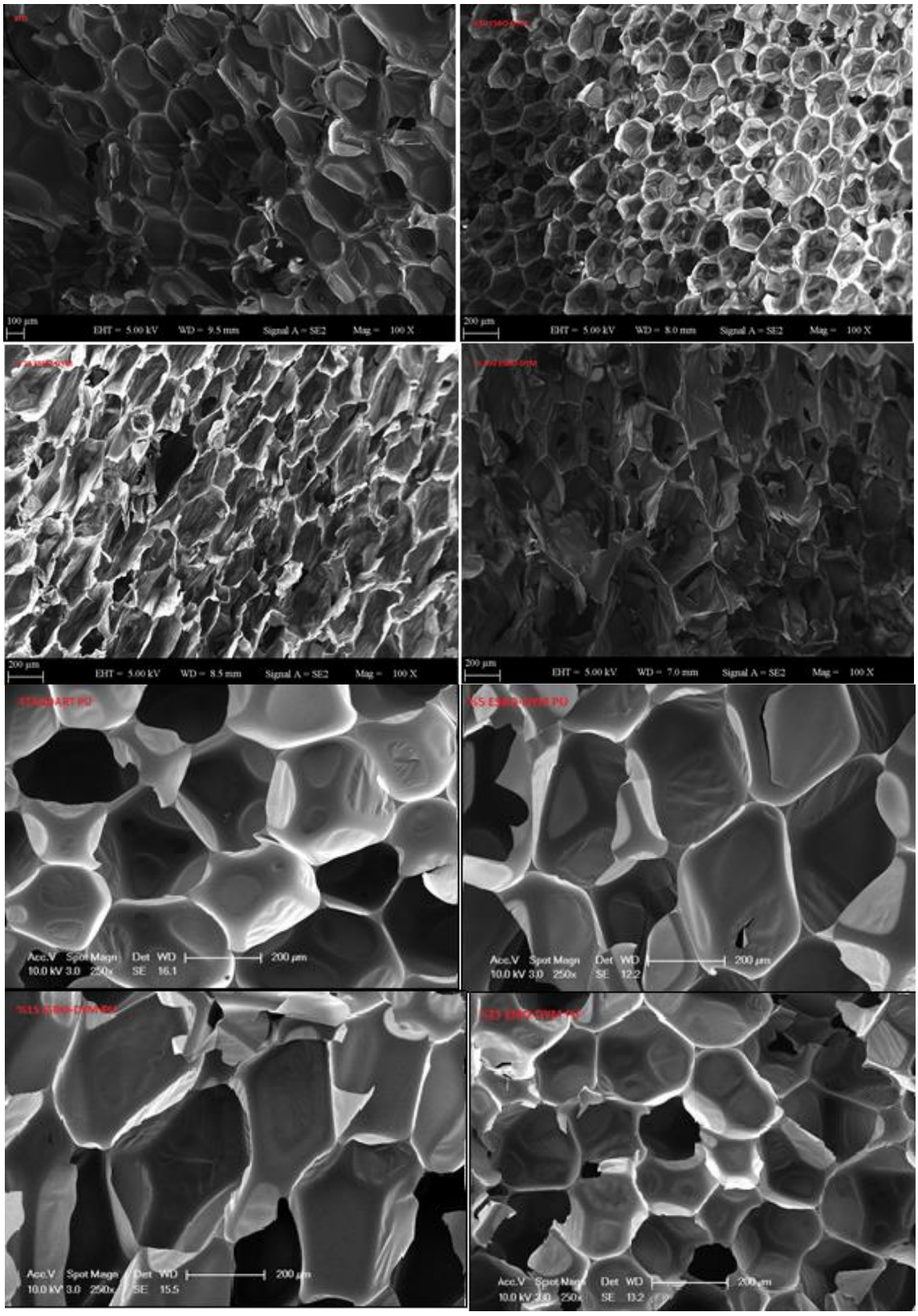
Boyutsal analiz testinde hazırlanan poliüretan köpük çekirdeklerinden alınan örneklerin boyutları cetvel ile ölçülmüştür. Daha sonra bu örnekler -10°C ve 70°C'de 24 saat atmosferik şartlarda bekletilmiştir. 24 saat bekletilen numunelerin tekrar ölçüleri alınmış ve ESBO-DYM esaslı poliüretanların bu sıcaklıklar arasında genleşme yapmadığı tespit edilmiştir.

### 6.4 SEM Analizi

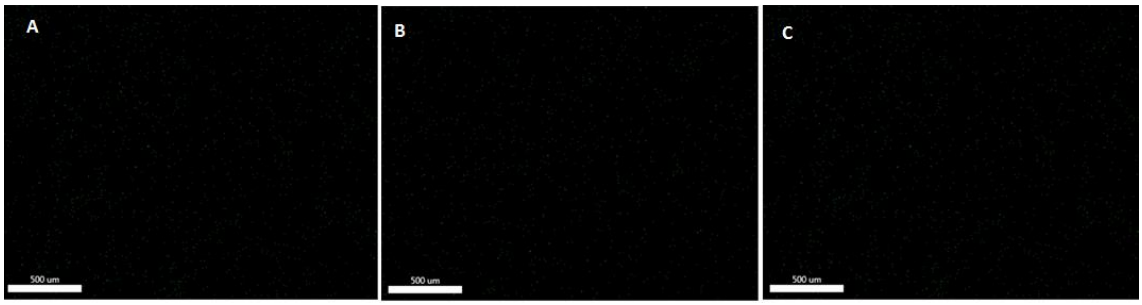
Poliüretan örneklerinin mikrografileri incelendiğinde (Şekil 6. 14) poligonal ve eliptik hücre yapısı gösterdiği görülmektedir.

Soya yağı esaslı polioller ile hazırlanan polioller homojen olmayan uzun- kısa hücre yapıları göstermişlerdir. Bu düzensiz dağılım hücrelerin iki ana yapısal faktöre bağlı olduğunu göstermektedir. İlki epokside soya yağının heterojen bir trigliserit olması ve farklı boyutlarda yağ asidi zincirlerine sahip olması ikincisi ise yapıya farklı oranlarda

fosfor esaslı poliol katılmasıdır. Farklı konumlarda OH gruplarının varlığı, poliol oranlarının ve dolayısıyla fosfor oranlarının farklı olması nedeniyle elde edilen poliüretan köpüklerin hücre yapıları da birbirinden farklılık göstermektedir (Şekil 6.14). Fosfor içeriği düşük olan poliüretanın daha homojen hücrelere sahip olduğu görülmüştür. Bunun nedeni ESBO-POLİOL ile değişik oranlarda kullanılan polieter poliolün daha uzun zincirli ve daha yüksek molekül ağırlıklı bir poliol olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 6.15 'de bulunan fosfor haritasına bakıldığında ESBO-DYM miktarı arttığında fosfor yoğunluklarının da arttığı görülmektedir. %5, 15 ve 25'lik formülasyon için cihaz duyarlılığı yetersiz kaldığından fosfor haritası bakılamamıştır.




Şekil 6. 14 Standart PU, %5 ESBO-DYM, %15 ESBO-DYM, %25 ESBO-DYM, 50 %ESBO-DYM PU, %75 ESBO-DYM PU, %100 ESBO-DYM PU SEM görüntüleri




Şekil 6. 15 A) %50, B) %75, C) %100 ESBO-DYM içeren poliüretan köpüklerin fosfor haritası

Çizelge 6.4'de görüleceği üzere poliüretan örneklerinin yoğunluğu değiştikçe hücre büyüklükleri de değişmiştir. Örneğin, %5 oranında ESBO-DYM içeren poliüretan örneğinin yoğunluğu 46,6 kg/m$^3$, ortalama hücre büyüklüğü 370.75 µm iken %100 oranında ESBO-DYM içeren poliüretan örneğinin yoğunluğu 29,1 kg/m$^3$, ortalama hücre büyüklüğü 233.11 µm bulunmuştur. Yapılan bu çalışmada poliüretan köpük örneklerinin ESBO-DYM yüzdeleri arttıkça yoğunluklarının ve ortalama hücre büyüklüklerinin azaldığı tespit edilmiştir

Çizelge 6. 4 Elde edilen poliüretan köpüklerin hücre büyüklükleri ve yoğunlukları

| POLİOL (%, kütlece) | ÖZKÜTLE (Kg/m$^3$) | ORTALAMA HÜCRE BÜYÜKLÜĞÜ (µm) |
|---|---|---|
| **STD (%0)** | 46.6 | 285.4 |
| **%5** | 46.8 | 370.75 |
| **%15** | 34.8 | 263.45 |
| **%25** | 34.0 | 292.9 |
| **%50** | 31.8 | 186.05 |
| **%75** | 30.2 | 158.85 |
| **%100** | 29.1 | 233.11 |

# BÖLÜM 7

## SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, kendiliğinden fosfor grupları içeren epokside soya yağı esaslı polioller sentezlenip, bu polioller ağırlıkça farklı oranlarda (%5, %15, %25, %50, %75, %100) poliol karışımları ile poliüretan köpük formülasyonlarında kullanılmıştır. Elde edilen poliüretan köpüklerin alev geciktirici özellikleri incelenmiştir. LOI analiz sonuçlarına göre bu köpüklerin limit oksijen indeksleri sırası ile %18.3, %18.8, %18.8, %21,8, %22,3, %22,9 olarak bulunmuştur. Çalışmalarda fosfor yüzdesinin artması ile birlikte limit oksijen indekslerinin de arttığı gözlemlenmiştir. TGA analizi sonucu standart polieter poliol ile hazırlanan poliüretan köpüklerin 40-700°C'ler arası ısıtmalarında tamamının yok olduğu, %5 ESBO-DYM içeren köpük örneğinin %2, %50 ESBO-DYM içeren örneğin %3.47, %75 ESBO-DYM içeren örneğin ise %4.87 karbon kalıntısı bıraktığı saptanmıştır. Yani formülasyondaki fosfor miktarının artmasıyla birlikte karbon kalıntısı da orantılı olarak artmaktadır. Ayrıca boyutsal analiz sonuçlarına bakıldığında elde edilen poliüretan köpüklerin yanmazlığının yanı sıra, yoğunluğunun düşmesine rağmen boyutsal dayanımlarının bozulmadığı gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuç endüstriyel açıdan büyük önem arz etmektedir; bu durumda daha az ürün kullanılarak kalıbı daha fazla dolduracak ve üretim maliyetlerini azaltacaktır.

Günümüzde alev geciktiricilik yaygın olarak alev geciktirici katkı malzemeleri ile sağlanmaktadır. Bu katkı malzemelerinin önemli bir kısmının gün geçtikçe yasaklanmasıyla birlikte yeni nesil, insan sağlığına ve çevreye zararlı olmayan alev geciktirici malzemelerin araştırılması ve geliştirilmesi üzerine önemli çalışmalar

yapılmaktadır. Özellikle yüzeyden göç etmeyen, polimer zincirine kovalent bağlı alev geciktiriciler için yapılan çalışmalar desteklenmektedir.

Alev geciktiriciliğin yanında polimer eldesinde hammadde olarak petrol türevlerinin kullanılması da insan ve çevre sağlığı açısından büyük risk arz etmektedir. Petrol kaynaklarının gün geçtikçe azalması, çevre ve insan sağlığına etkileri nedeniyle bilim insanları çevre dostu yenilenebilir kaynaklardan polimer eldesine yönelmişlerdir. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ürünler günümüzün oldukça ilgi çekici araştırma konularından birisidir.

Bu tez çalışmasında, fosfor içerikli epokside soya yağı esaslı poliol sentezlenmiş, bu polioller daha sonra poliüretan köpük formülasyonlarında kullanılmıştır. Elde edilen ürünlere hiçbir alev geciktirici katkı malzemesi koymadan alev geciktirme özellik kazandıkları tespit edilmiştir.

Fosfor içeren soya yağı esaslı poliollerin; tekstil, suni deri, terlik taban, boya endüstrisi gibi alanlarda kullanılması ve katma değeri yüksek ürünler elde edilmesi öngörülmektedir. Bu kapsamda patent başvurusu ayrıca yapılmıştır.

## KAYNAKLAR


[1] Sürdürülebilir Kalkınma Üzerine Dünya Zirvesi, http://www.unmillenniumproject.org/documents/131302_wssd_report_reissued.pdf, 3 Ağustos 2017.

[2] Heinen, M., Gerbase, AE. ve Petzhold, CL., (2014). "Vegetable oil-based Rigid Polyurethanes and Phosphorylated Flame-retardants derived from Epoxydized Soybean Oil ", Polymer Degradation and Stability, 108: 76-86.

[3] Zhang, L., Zhang, M., Hu, L. ve Zhou, Y., (2014). "Synthesis Of Rigid Polyurethane Foams With Castor Oil-Based Flame Retardant Polyols ", Industrial Crops and Products, 52: 380– 388.

[4] Norzali, R.N., Badri, K.H., Ping, O.S. ve Ahmad, I., (2014). "Palm-Based Polyurethane Wıth Soybean Phosphate Ester As A Fıre Retardant", The Malaysian Journal of Analytical Sciences, 18 (2): 456 – 465.

[5] Puig, G. L. I., (2006). Biobased Thermosets from Vegetable Oils. Synthesis, Characterization and Properties, Doktora Tezi, Universitat Rovira Virgili, Tarragona.

[6] Mustafa, A. O., (2008). "Green energies and the environment", Renewable & Sustainable Energy Reviews, 12(7): 1789-1821.

[7] Brundtland komisyonu raporu, http://en.wikipedia.org/wiki/Brundtland_Commission, 3 Ağustos 2017.

[8] Öztürk, C., (2010). Polymerization Reactıons Of Functionalized Vegetable Oils With Petroleum-Based Macromonomers, Doktora Tezi, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

[9] Petrol Kaynaklarının Tükenimi, http://www.theoildrum.com/node/5521, 3 Ağustos 2017.

[10] Wolf, O., Crank, M. ve Marscheider-Weidemann, F., (2005). "Techno-economic feasibility of large-scale production of bio-based polymers in Europe", European Science and Technology Observatory, http://ftp.jrc.es/EURdoc/eur22103en.pdf, 3 Ağustos 2017.

[11] Stowers, M. D., (2004). "New Products for Chemicals and Material Markets", Biotech Association's Annual Conference, Lowa, 2004.

[12] Petrol Ve Bitkisel Yağ Hammaddelerinin Fiyat Grafiği, http://unitedsoybean.org/FileDownload.aspx?fid=3832&File=2010_PriceTrend Update.pdf, 2010, 3 Ağustos 2017.

[13] Rios, L. A., (2003). Heterogeneously Catalyzed Reactions with Vegetable Oils: Epoxidation and Nucleophilic Epoxide Ring-Opening with Alcohols, Doktora Tezi, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, Aachen

[14] Baumann, H., Buhler, M., Fochem, H., Hirsinger, F. ve Zoebelein, Falbe, H., (1988). "Natural Fats and Oils-Renewable Raw Materials for the Chemical Industry", Angewandte Chemie Intarnational Edition, 27: 41-62.

[15] Dünyada Bitki Yağlarının Arz ve Dağılımı, http://www.evogene.com/project.asp?project_id=13, 3 Ağustos 2017

[16] Schuchardta, U., Serchelia, R. ve Vargas, R. M., (1998). "Transesterification of Vegetable Oils: a Review", Journal of the Brazilian Chemical Society, 9:199-210.

[17] Markley, K.S., (1983). "Fatty Acids: Their Chemistry, Properties, Production, and Uses", Journal of the American Chemical Society, 84 (9): 1768–1768.

[18] Meher, L. C., Vidya Sagar, D. ve Naik, S. N., (2006). "Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 10: 248-268.

[19] Rios, L. A., (2003). Heterogeneously Catalyzed Reactions with Vegetable Oils: Epoxidation and Nucleophilic Epoxide Ring-Opening with Alcohols, Doktora Tezi, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule.

[20] Wool, R. P., Küsefoğlu, S. H., Palmese, G., Khot, S. ve Zhao, R., (2000). "High Modulus Polymers and Composites from Plant Oils", U. S. Patent 6:121-398.

[21] Öztürk, C., Mutlu, H., Meier, M. A. R. ve Küsefoğlu, S. H., (2011). "4-Vinylbenzenesulfonic acid adduct of epoxidized soybean oil: Synthesis, free radical and ADMET polymerizations", European Polymer Journal, 47: 1467–1476.

[22] Wallenberger, F. T. ve Weston, F.T., (2004). Natural Fibers, Plastics and Composites, 15, Kluwer Academic Publishers, New York.

[23] Abdullah, B. M. ve Salimon, J., (2010) "Epoxidation of Vegatable Oil and Faty Acids: Catalysts, Methods and Advantagese", Journal of Applied Science, 10(15): 1545-1553.

[24] Miao, S., Wang, P., Su, Z. ve Zhang, S., (2014). "Vegetable-Oil-Based Polymers as Future Polymeric Biomaterials ", Acta Biomateriala, 10:1692-1704.

[25] Chen, R., Bio-Based Plymeric Materials from Vegetable Oils, Doctoral Dissertation, Iowa State Universty, Ames, Iowa, 2014.

[26] Liu, K., Soybeans: Chemistry, Technology and Utilization, Chapman and Hall, New York, New York, 1997.

[27] Soya Fasulyesinin Market Payları, https://www.flickr.com/photos/unitedsoybean/22566265820, 3 Ağustos 2017.

[28] Dasari, M. A., (2003). Reaction Engineering Options for Producing Biodiesel and Cetane Improvers from Fats and Oils, Doktora Tezi, Universisty of Missouri, Columbia.

[29] Guo, A., Demydov, D., Zhang, W. ve Petrovic, Z. S., (2002). "Polyols and Polyurethanes from Hydroformylation of Soybean Oil", Journal of Polymer and Environment, 10:49-52.

[30] Li, F., Larock, R. C. ve Otaigbe, J. U, (2000). "Fish Oil Thermosetting Polymers: Creep and Recovery Behavior", Polymer, 41: .4849-4862.

[31] Andjelkovic, D. D. ve Larock, R. C., (2006). "Novel Rubbers from Cationic Copolymerization of Soybean Oils and Dicyclopentadiene Synthesis and Characterization", Biomacromolecules, 7: 927-936.

[32] Khot, S. N., Lascala, J. J., Can, E., Williams, G. I., Palmese, G. R., Kusefoglu, S. H. ve Wool, R. P., (2001). "Development and Application of Triglyceride Based Polymers and Composites", Journal of Applied Polymer Science, 82: 703-723.

[33] Lu, J. ve Wool, R. P., (2006). "Novel Thermosetting Resins for SMC Applications from Linseed Oil: Synthesis, Characterization and Properties", Journal of Applied Polymer Science, 99: 2481-2588.

[34] Eren, T. ve Küsefoglu, S. H., (2001). "Synthesis and Polymerization of the Bromoacrylated Plant oil Triglycerides to Rigid, Flame-Retardant Polymers", Journal of Applied Polymer Science, 91: 2700-2710.

[35] Eren, T. ve Küsefoglu, S. H., (2005). "Synthesis and Polymerization of the Acrylamide Derivatives of Fatty Compounds", Journal of Applied Polymer Science,97:2264-2272.

[36] Guo, A., Demydov, D., Zhang, W. ve Petrovic, Z.S., (2002). "Polyols and Polyurethanes from Hydroformylation of Soybean Oil", Journal of Polymer and Environment, 10: 49-52.

[37] Petrovic, Z. S., Zhang, W. ve Javni, I., "Structure and Properties of Polyurethanes Prepared from Triglyceride Polyols by Ozonolysis", Biomacromolecules, 6: 713-719.

[38] Eren, T. ve Küsefoglu, S.H., (2004). "Hydroxymethylation and Polymerization of Plant Oil Triglycerides", Journal of Applied Polymer Science, 91: 4037-4046.

[39] Eren, T. ve Küsefoglu, S. H., (2004). "One Step Hydroxybromination of Fatty Acid Derivatives", Journal Applied Polymer Science, 106: 27-34.

[40] Eren, T., Küsefoglu, S.H. ve Wool, R. P., (2003). "Polymerization of Maleic Anhydride-Modified Plant Oils with Polyols", Journal Applied Polymer Science, 90: 197-202.

[41] Refvik, M. D., Larock, R. C. ve Tian, Q., (1999)., "Ruthenium-Catalyzed Metathesis of Vegetable Oils", Journal of the American Oil Chemists' Society, 76: 93- 98.

[42] Can, E., Küsefoglu, S. H. ve Wool, R. P., (2001). "Rigid, Thermosetting Liquid MoldingResins from Renewable Resources. I. Synthesis and Polymerization of Soy Oil Monoglyceride Maleates", Journal of Applied Polymer Science, 81: 69-77.

[43] Lubguban, A.A., (2009). “Synthesis And Testıng Of Soy-Based Polyols: Phosphate And Glycerolysis Oligomers”, Doktora Tezi, University of Missouri-Columbia.

[44] Zhang, C., Xiaa, Y., Chena, R., Huhe, S., Johnstonc, P.A. ve Kesslera, M.R., (2013), “Soy-castor oil based polyols prepared using a solvent-free and catalyst-free method and polyurethanes therefrom”, Green Chemistry, 6: 1385-1696.

[45] Wang, C.S., Yang, L.T., Ni, B.L. ve Shi, G., (2009). “Polyurethane networks from different soy-based polyols by the ring opening of epoxidized soybean oil with methanol, glycol, and 1,2-propanediol”, Journal of Applied Polymer Science, 114(1): 125-131.

[46] Hu, Y.H., Gao, Y., Wang, D.N., Hu, C.P., Zu, S., Vanoverloop, L. ve Randall, D., (2002). “Rigid polyurethane foam prepared from a rape seed oil based polyol”, Journal of Applied Polymer Science, 84(3): 591–597.

[47] Kılıç, A., (2011). Tüyak Yangın ve Güvenlik Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı, http://www.abdurrahmanince.net/TUYAK2011BK.pdf , 3 Ağustos 2017.

[48] Alev geciktiriciler, http://www.flameretardants-online.com/images/userdata/pdf/168_DE.pdf, 3 Ağustos 2017.

[49] Alev geciktiriciler, http://dev.emcelettronica.com/reconsidering-flame-retardants-electronic-equipment, 3 Ağustos 2017.

[50] Law, C.K., (2006). Combustion Physıcs, Princeton University, Princeton, New Jersey.

[51] Ceresana Research, pazar araştırması alev geciktiriciler, http://www.ceresana.com/en/market-studies/additives/flame-retardants, 3 Ağustos 2017.

[52] Değirmenci, B., (2011). Alev Geciktirici ve Duman Azaltıcı Ajan Olarak Çinko Borat, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Polimer Bilim ve Teknolojisi, İstanbul.

[53] Alev geciktiriciler, http://www.flameretardants-online.com, 3 Ağustos 2017.

[54] Yanmazlık testi, http://www.ul.com/global/eng/pages/offerings/industries/chemicals/plastics/testing/flame,3 Ağustos 2017.

[55] Yanmazlık testi, http://www.ulttc.com/en/solutions/test-methods/combustion-fire/flammability-ul-94-v.html, 3 Ağustos 2017.

[56] Yanmazlık testi, http://www.astm.org/Standards, 3 Ağustos 2017.

[57] Yanmazlık testi, http://www.ulttc.com/en/solutions/test-methods/combustion-fire/flammability-ul-94-hb.html, 3 Ağustos 2017.

[58] Yanmazlık testi, http://www.ulttc.com/en/solutions/test-methods/combustion-fire/flammability-ul-94-5-v.html, 3 Ağustos 2017.

[59] LOI test düzeneği, https://www.mse.ufl.edu/, 3 Ağustos 2017.

[60] Suzanne M. ve Delichatsios M.M., (2011). “Prediction of the Limiting Oxygen Index Using Simple Flame Extinction Theory and Material Properties Obtained from Bench Scale Measurements”, Fire Safety Science, 10: 375-387.

[61] Sipahioğlu, B.M., (2012). Nanokatkı Malzemeleri ve Farklı Geleneksel Alev Geciktiricilerin Polistirenin Alevlenme Davranışına Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Ankara.

[62] Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.M. ve Dubois P., (2009). "New Prospects in Flame Retardant Polymer Materials: From Fundamentals to Nanocomposites", Materials Science and Engineering, 63:100-125.

[63] Alev Geciktiricilerin Dünya Pazarı, https://www.ihs.com/products/chemical-flame-retardants-scup.html, 3 Ağustos 2017.

[64] TGA düzeneği, http://www.ecs.umass.edu/cee/reckhow/courses/572/572bk15/572BK15.html , 3 Ağustos 2017.

[65] Basit Bir TGA Düzeneği http://www.inovatifkimyadergisi.com/wp-content/uploads/2017/03/termogravimetrik-yontemler-tga-1.jpg , 3 Ağustos 2017.

[66] Tektaş, E. ve Mergen, A., (2003). Zinc Borate Production Feasibility Report, Etibank.

[67] Kılınç, M., (2009). Boron Bazlı Katkı Maddelerinin Üretimi, Karakterizasyonu ve Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin Pet Bazlı Kompozitlerdeki Etkileri, Doktora Tezi, ODTÜ, Kimya Mühendisliği, Ankara.

[68] Poliüretanlar, https://www.pagev.org/poliuretanlar, 3 Ağustos 2017.

[69] Doğadan Gelen Doğa Dostu Biyoplastik Hammaddeleri, http://www.biyoplastik.net/2014/04/poliuretan-polimeri-nedir-kullanm-alanlari.html, 3 Ağustos 2017.

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

[71] Poliüretanlar, https://www.gupta-verlag.com/magazines/pu-magazine-international, 3 Ağustos 2017.

[72] Poliüretan köpük nedir?, http://www.europur.org/applications/what-is-polyurethane-foam, 30 Ağustos 2017.

[73] Poliüretan köpük hazırlanışı, http://www.europur.org/applications/what-is-polyurethane-foam, 30 Ağustos 2017.

[74] Poliüretan köpükler hakkında genel bilgi, https://www.google.com.tr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjn_6PzuaXWAhWOZFAKHUmZAhoQFggxMAE&url=http%3A%2F%2Fwww.polymer.hacettepe.edu.tr%2Fwebim%2Fmsen%2Fpolymertechnologylesson%2F6polymertechPOLYURETHANES.doc&usg=AFQjCNFbjKhzxxsjFJ2wwJ87F7OFsjCL7Q, 30 Ağustos 2017.

[75] Poliüretanlar http://cdn.intechopen.com/pdfs/38589/InTech-Polyurethane_an_introduction.pdf , Eram Sharmin and Fahmina Zafar, 30 Ağustos 2017.

# ÖZGEÇMİŞ

**KİŞİSEL BİLGİLER**


**Adı Soyadı** : Deniz YERLEŞTİ

**Doğum Tarihi ve Yeri** : 20.03.1992-Muğla

**Yabancı Dili** : İngilizce

**E-posta** : denizyerlesti@gmail.com


**ÖĞRENİM DURUMU**

| **Derece** | **Alan** | **Okul/Üniversite** | **Mezuniyet Yılı** |
|---|---|---|---|
| Lisans | Kimya | Yıldız Teknik Üniversitesi | 2015 |
| Lise | Fen Bilimleri | Bodrum Anadolu Lisesi | 2010 |

**YAYINLARI**

**Bildiri**

1. Synthesis Of Epoxıdızed Soybean Oil Based Polyols And Examination of Their Flame Retardancy- 9th Workshop on Fats and Oils as Renewable Feedstock for the Chemical Industry, March 19-21, 2017 Karlsruhe, Germany

**Proje**

1. 'Epokside Soya Yağı Esaslı Poliollerin Sentezi Ve Bunların Alev Geciktirici Özelliklerinin İncelenmesi

2. Kendiliğinden Yanmazlık Özelliğine Sahip Polimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Boya/Vernik Formülasyonlarına Uygulanması

**ÖDÜLLERİ**

1. 6.AR-GE Proje Pazarı yarışması Boyalar kategorisi üçüncüsü