

**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**UÇUCU KÜL İÇEREN POLİÜRETAN KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI,  
MEKANİK, ISIL VE YANMA ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Hilal GÜNDÜZ  
(155101003)**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Arif KAYA**

**HAZİRAN 2018**



YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 155101003 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Hilal GÜNDÜZ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**UÇUCU KÜL İÇEREN POLİÜRETAN KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI, MEKANİK, ISIL VE YANMA ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Arif KAYA**  
Yalova Üniversitesi

.....  


**Jüri Üyeleri :** **Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Arif KAYA**  
Yalova Üniversitesi

.....  


**Dr. Öğr. Üyesi Mithat ÇELEBİ**  
Yalova Üniversitesi

.....  


**Doç. Dr. Fatih ÇAKAR**  
Yıldız Teknik Üniversitesi

.....  


**Teslim Tarihi :** 26 Nisan 2018  
**Savunma Tarihi :** 1 Haziran 2018





*Aileme ve yol arkadaşıma,*



## ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Polimer Mühendisliği Anabilim Dalında gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmam süresince bilgilerini ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Arif KAYA'ya, çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen Uzman Özgür CEYLAN ve laboratuvar arkadaşım Muhammed Selman DOĞAN'a, jüri üyelerim sayın Dr. Öğr. Üyesi Mithat ÇELEBİ ve sayın Doç. Dr. Fatih ÇAKAR hocalarıma, çalışmam sırasında maddi ve manevi desteklerini, sevgi ve anlayışlarını esirgemeyen sevgili aileme, amcam Doç. Dr. Abuzer GÜNDÜZ'e ve yol arkadaşım Oğuz Can ÖZER'e; İçtenlikle teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Haziran 2018

Hilal GÜNDÜZ  
(Polimer Mühendisi)





## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>3</b>
2.1. Poliüretanlar.....	3
2.1.1. Poliüretanın Tarihçesi.....	3
2.1.2. Poliüretan Hakkında Genel Bilgi.....	4
2.1.3. Poliüretan Sentezinde Kullanılan Ana Bileşenler.....	7
2.1.3.1. İzosiyanatlar.....	7
2.1.3.2. Polioller.....	9
2.1.3.3. Zincir Uzaticılar ve Çapraz Bağlayıcılar.....	10
2.1.3.4. Katalizörler.....	12
2.1.4. Poliüretan Üretimi.....	12
2.1.5. Poliüretanların Kullanım Alanları.....	14
2.1.6. Uçucu Kül.....	14
2.2. Literatür Bilgisi.....	15
<b>3. DENEYSEL KISIM.....</b>	<b>19</b>
3.1. Kullanılan Malzemeler.....	19
3.2. Karakterizasyon Yöntemleri.....	22
3.2.1. FT-IR.....	22
3.2.2. Çekme Kopma Mekanik Test.....	23
3.2.3. UL 94.....	23
3.2.4. TGA.....	24
3.2.5. DSC.....	24
3.3. Polimer Sentezi.....	25
3.3.1. PU Kaplamaların Sentezi.....	25
3.3.1.1. PU1 Sentezi.....	26
3.3.1.2. PU2 Sentezi.....	26
3.3.2. Uçucu Kül İlaveli PU Kaplamaların Sentezi.....	26
<b>4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>29</b>
4.1. Spektroskopik İncelemeler.....	29
4.2. Mekanik İncelemeler.....	30
4.3. Yanma Özelliklerinin İncelenmesi.....	33
4.3.1. UL 94 Testi.....	33
4.4. Isıl Özelliklerin İncelenmesi.....	34

4.4.1. Isıl Bozunma .....	34
4.4.2. Isıl Geçişler .....	36
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>37</b>
<b>KAYNAKÇA.....</b>	<b>39</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>45</b>



## KISALTMALAR

**ABS:** Akrilonitril-bütadien-stiren  
**DBTDL** : Dibütildin dilaurat  
**DMA** :Dinamik Mekanik Analiz  
**DSC:** Diferansiyel Taramalı Kalorimetre  
**DYPE:**Düşük Yoğunluklu Polietilen  
**FTIR:** Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre  
**HDA:** Hekza-1,6-diamin  
**HDI:**Hegzametilen diizosiyanat  
**IPDI:** İzoforon diizosiyanat  
**MDI:** 4,4'-difenilmetilen diizosiyanat  
**MPG:** Monopropilen glikol  
**PA:**Poliamid  
**PP:**Polipropilen  
**PPEK:**Polietereterketon  
**PPG:** Polipropilen glikol  
**PTMO:** Politetrametilen oksit  
**PVC:** Polivinil klorür  
**TDI:**Toluen diizosiyanat  
**TGA:** Termogravimetrik Analiz



## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1: PPG'nin özellikleri.....	19
Çizelge 2: MDI'n kimyasal özellikleri.....	20
Çizelge 3: IPDI'n kimyasal özellikleri.....	20
Çizelge 4: MPG'nin özellikleri.....	21
Çizelge 5 : DBTDL'nin özellikleri.....	21
Çizelge 6: Ksilen'in özellikleri.....	22
Çizelge 7: Toluen'in özellikleri.....	22
Çizelge 8 : mMDI bazlı PU'a Uçucu Kül Eklenmesiyle Hazırlanan Filmlerin Kodları.....	27
Çizelge 9: IPDI bazlı PU'a Uçucu Kül Eklenmesiyle Hazırlanan Filmlerin Kodları	28
Çizelge 10: PU filmlerin mekanik analiz sonuçları.....	32
Çizelge 11: PU1 ve PU2'nin yanma özelliklerinin karşılaştırılması.....	33
Çizelge 12: Uçucu kül ilaveli PU filmlerin yanma özelliklerinin karşılaştırılması ...	33



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : Üretan yapısı.....	4
Şekil 2.2 : Poliüretan sentezi.....	5
Şekil 2.3 : Poliüretan atom modeli .....	5
Şekil 2.4 : Poliüretanın segmentli yapısı .....	6
Şekil 2.5 : İzosiyanat grupların yüklü yapısı .....	7
Şekil 2.6 : Yaygın olarak kullanılan bazı alifatik diizosiyanatlar .....	8
Şekil 2.7 : Yaygın olarak kullanılan bazı aromatik diizosiyanatlar .....	8
Şekil 2.8 : Yaygın olarak kullanılan bazı poliesterpolioller .....	9
Şekil 2.9 : Yaygın olarak kullanılan bazı polieterpolioller .....	10
Şekil 2.10 : (a) Trimetanol Propan, (b) Glikol, (c) Diamin .....	10
Şekil 2.11 : Poliüretan Zincir Uzatıcıları ve Yapıları.....	12
Şekil 2.12 : Ön polimer yöntemi ile poliüretan sentezi .....	13
Şekil 3.1 : PPG' nin kimyasal yapısı.....	19
Şekil 3.2 : MDI'm kimyasal yapısı .....	19
Şekil 3.3 : IPDI'm kimyasal yapısı .....	20
Şekil 3.4 : MPG'nin kimyasal yapısı .....	20
Şekil 3.5: Ksilen'in kimyasal yapısı .....	21
Şekil 3.6: Toluen'in kimyasal yapısı.....	22
Şekil 3.7 : FT-IR Cihazı.....	23
Şekil 3.8: Mekanik Test Cihazı.....	23
Şekil 3.9: Yanmazlık Test Cihazı.....	24
Şekil 3.10: TGA test cihazı .....	24
Şekil 3.11 : Poliüretan sentezi için deney düzeneği .....	25
Şekil 3.12 : PU' a uçucu kül ilavesi aşamasının şematik gösterimi .....	27
Şekil 4.1: Reaksiyon sonrası elde edilen PU1 filmine ait spektrum .....	29
Şekil 4.2: Reaksiyon sonrası elde edilen PU2 filmine ait spektrum .....	30
Şekil 4.3: a)MDI ve b)IPDI .....	33
Şekil 4.4: PU1 .....	35
Şekil 4.5: PU1-50 .....	35
Şekil 4.6: PU2 .....	36
Şekil 4.7: PU2-5 .....	36





# UÇUCU KÜL İÇEREN POLİÜRETAN KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI MEKANİK, ISIL VE YANMA ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

## ÖZET

Üretan kaplamaları olarak anılan poliüretan yüzey kaplamaları, düşük sıcaklıklarda küreleşebilen, yüksek performansa sahip, yüksek elastik özellikli ve mükemmel aşınma dirençli, ayrıca hava koşullarına dayanıklı kaplamalardır.

Poliüretanlar, segmentli kimyasal yapılarından dolayı değişik mekanik özelliklerde ve elastomerik filmlerden süngere kadar farklı formlarda hazırlanabilmelerinden dolayı çok geniş kullanım alanına sahiptirler. Ayakkabılardan kaplamalara, mobilya döşemelerinde kullanılan esnek köpükten duvar ve çatı yalıtımında kullanılan sert köpüğe, yapıştırıcılardan otomobil iç aksamına, zeminde kullanılan elastomerlerden deri sızdırmazlık malzemelerine kadar geniş bir kullanım alanı aralığına sahiptir.

Polimerik kaplamalarda yer alan dolgular kullanım miktarlarına ve tiplerine bağlı olarak taşıdıkları özellikleri polimer matrisine de taşırlar. Kömür gibi katı yakıt olarak kullanılan termik santrallerde atık olarak ortaya çıkan uçucu küllerin polimerik kaplamalarda dolgu olarak kullanımı, uçucu küllerin taşıdığı özellikler sebebiyle oldukça umut vadeden bir uygulama alanıdır. Uçucu küller, gözeneklilik, hafiflik, düşük maliyet ve yüksek mukavemet gibi olumlu özellikleri, farklı katkı ve kompozit uygulamaları için uygun malzemeler haline getirmektedir. Atıkların bu şekilde değerlendirilmesi, depolama sorununu büyük ölçüde kaldıracağı gibi, çevresel sorunları bertaraf edecek, özellikle kısıtlı diğer doğal hammaddelerden tasarruf edilmesini sağlayacak, bunların da ötesinde nitelik ve nicelik açısından daha üstün ürünler elde edilebilecektir.

Çalışmada çeşitli izosiyanat ve diolkombinasyonları ile çeşitli poliüretan kaplamaları hazırlandı. Elde edilen bu poliüretan esaslı kaplamalara mekanik karıştırma yöntemiyle toplam kütleye ağırlıkça % 2,5, % 5, % 10 ve % 15 oranlarında uçucu kül ilave edildi. Uçucu kül ilave edilen poliüretan kaplama malzemelerinin mekanik özellikleri, ısı ve yanma davranışları üzerine etkileri incelendi ve katkısız poliüretan kaplamalar ile karşılaştırması yapıldı. Yapılan karakterizasyon, mekanik ve termal analiz sonucunda uçucu kül ilave edilmesi ile poliüretan kaplamaların mekanik dayanım özelliklerinin zayıfladığı, fakat yanma özelliklerinin iyileştiği gözlemlendi.

**Anahtar kelimeler:** Poliüretan Kaplama, uçucu kül, yanma, mekanik özellikler



# **PREPARATION OF POLYURETHANE COATINGS CONTAINING FLY ASH AND DETERMINATION OF THEIR MECHANICAL, THERMAL AND FLAMMABILITY PROPERTIES**

## **SUMMARY**

Polyurethane surface coatings, which are referred to as urethane coatings, are high-performance, high-elasticity, excellent abrasion-resistant and weather-resistant coatings that cure at low temperatures.

Polyurethanes are widely used because of their different mechanical properties due to their segmented chemical structure and because they can be prepared in different forms from elastomeric films to sponges. Flexible foam walls used in footwear, furniture upholstery, and hard foam used in roof insulation, have a wide range of applications, from adhesives to automobile interior parts, from elastomers used in the flooring to leather sealants.

Depending on the amounts and types of fillers present in the polymeric coatings, they also carry their properties to the polymer matrix. Fly ash is a combustion waste consisted of fine particles produced by thermal power plants used coal. Usage of fly ash as a filler in polymeric coatings as is very promising due to the excellent properties such as sphericity, porosity, light weight, low cost and high strength make it an affordable material for different applications. Because of these properties, fly ash particles can be used as special additives and fillers. Such evaluation of wastes can overcome the problem of storage and will make to avoid environmental problems, especially to save other limited natural raw materials, and to obtain better products in terms of quality and quantity.

Different polyurethane combinations were prepared with using various isocyanate and diol combinations. To polyurethane coatings, fly ash was added by 2.5%, 5%, 10% and 15% by weight of the total mass by mechanical mixing method. The effects of fly ash amount on the polyurethane coatings upon mechanical properties, thermal and combustion behavior of polyurethane coating materials were investigated and compared with neat polyurethane coating. With addition of fly ash it was observed that the mechanical properties of the polyurethane coatings were get weakened while flammability properties were improved.

**Key words:** Polyurethane coating, fly ash, flammability, mechanical properties



## 1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ve nüfus artışı ile birlikte hem enerji ihtiyacı artmakta hem de çevre kirliliği artmaktadır. Artan enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla termik santrallerin sayısı da giderek yaygınlaşmaktadır. Günümüzde enerji santralleri çevre kirliliği gibi kötü etkilerine rağmen, maliyet gibi çeşitli nedenlerden dolayı birincil enerji tüketim maddesi olan kömürü kullanmaktadırlar. Kömürün yakılması sonucunda yüksek miktarlarda atık olarak çıkan uçucu küller çevre kirliliğinin azalmasına da fayda sağlayacak şekilde, farklı polimer esaslı malzemelerde değişik amaçlar için mekanik, ısıl ve yanma özelliklerini iyileştirmek ve maliyetlerini düşürmek için dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Dolgu maddelerinin üretiminde harcanan büyük enerji ve hammaddelerin kullanımının önüne geçilmesi amacıyla son zamanlarda endüstriyel atıkların değişik alanlarda kullanılarak çevreye en az zararı verecek şekilde tekrar kullanılmasına yönelik çalışmalar araştırmacıların ilgilendiği önemli bir konu olmuştur. Bu alanlardaki çalışmalar, enerji tasarrufuna ve çevre kirliliğinin azalmasına sebep olacaktır[1].

Genellikle küresel ve mikron boyutlardaki tanecik yapısı sayesinde uçucu küller farklı sektörlerde kullanılabilmeyle birlikte, çoğunlukla çimento ve hazır beton, metal ve polimer matrisli kompozit malzeme üretimlerinde kullanımı ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Polimer matrisli kompozit malzemelerden kauçuk, epoksi, vinil ester, poliüretan köpük, polianilin, düşük yoğunluklu polietilen (DYPE), polietereterketon (PPEK), polipropilen (PP), poli(etilen-ko-okten), akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) malzeme türlerinde çalışmalar bulunmaktadır[1].

Uçucu küllerin kullanıldığı malzemelerden biri olan poliüretan malzemeler, üretim yöntemlerindeki avantajlar ve gösterdikleri üstün mekanik ve termal özelliklerden dolayı son zamanlarda daha çok kullanılmaya başlanmıştır. Kullanım yerlerine göre termoset ve termoplastik malzeme olarak üretilebilirler[1]. Termik santral kaynaklı olarak yüksek miktarlarda atık olarak ortaya çıkan uçucu küller kompozit formunda poliüretan kaplamalara dahil edilerek, poliüretan kaplamaların mekanik, ısıl ve

yanma özelliklerini bu kapsama paralel pahalı katkı malzemeleri kullanımına gerek kalmayacak şekilde iyileştirerek, çimento sektöründen sonra bu atıklar için önemli bir kullanım imkanı ortaya konmuş olacaktır.

Bu çalışmada, ülkemizde ve Dünya’da bulunan termik santrallerden atık olarak elde edilen uçucu küller poliüretan kaplamalara ilave edilerek mekanik, ısı ve yanma özellikleri incelendi.



## 2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

### 2.1.Poliüretanlar

#### 2.1.1. Poliüretanın Tarihçesi

1935 yılına kadar, Almanya, polivinil klorür (PVC) fiberlerin icadı ile sentetik fiber teknolojisinde Dünya’da en önde gelen ülkeydi. ABD’de Carothers’ın Nylonu keşfettiği yıla kadar, Almanya bu önderliği sürdürdü. Sonrasında E.I.Dupont ABD’de Nylonu tanıtmaya ve pazarlamaya başladı. Almış olduğu patent ile Nylonun başka firmalar tarafından taklit edilebilmesini veya üretilmesini de engelledi. Poliamid (PA)dışında hiçbir ürün bu kadar yaygın ve uygulanabilir değildi. Bunun üzerine Bayer, DuPont’un almış olduğu patentin dışında kalan yeni bir polimer araştırmaya başladı[2].

Prof. Dr. Otto Bayer [3], Nylona rakip olabilecek yeni bir polimer sentezlemek istiyordu. Bu yüzden çalışma arkadaşlarıyla yaptığı deneylerin sonucunda 1937 yılında heksan-1,6-diizosiyanat (HDI) ile hekza-1,6-diamini (HDA) reaksiyona sokarak yeni bir polimer geliştirdi. Bu gelişme polimer kimyasında büyük yankı uyandırdı. Aslında Otto Bayer’in bulmuş olduğu bu polimer 19. yüzyılda bulunmuş, fakat işe yaramaz diye düşünülüp arka plana atılmıştı[2].

Rinke [4] ve çalışma arkadaşları, 1938 Ocak ayı sonlarında, alifatik 1,8-okta diizosiyanat ile 1,4-bütendiol’ü reaksiyona sokarak düşük viskoziteli ve kolaylıkla fiber oluşturabilecek poliüretanı ürettiler. Üretilen poliüretan yüksek kaliteli ürünler vermekte aynı zamanda kolaylıkla işlenebilmekteydi. Rinke ve arkadaşları üretmiş oldukları poliüretan sayesinde 1938 yılında poliüretan ile ilgili alman ilk U.S. patenti ile ödüllendirildi [2].

Poliüretan elastomerler ilk önce üç bileşenle üretilmeye başlandı;

- Diol veya diamin gibi düşük molekül ağırlıklı zincir uzatıcılar
- Uzun zincirli dioller, çoğunlukla polieter veya poliesterler
- Diizosiyanatlar

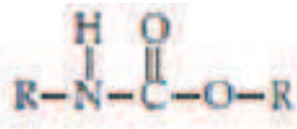
Yukarıda bahsedilen bileşenlerle yapılan poliüretanların erime noktaları üretan bağlarının bozunma sıcaklıklarından daha yüksek olduğu için bu poliüretanlara tam

anlamıyla termoplastik demek pek doğru değildi. Fakat 1952 yılında, yeni izosiyanatların özellikle toluen diizosiyanatın (TDI) ticari olarak piyasaya sürülmesi ile poliüretan elastomerlerin ve köpüklerin gelişiminde önemli gelişmeler sağlandı[5]. 1958 yılında, Schollenberger (BFGoodrich) “virtually crosslinked” olarak adlandırdıkları yeni termoplastik poliüretan elastomeri tanıttılar [6]. Aynı tarihlerde, DuPont; politetrametilen oksit (PTMO), 4,4'-difenilmetilen diizosiyanat (MDI) ve etilen diamin bazlı “Licra®” olarak adlandırdıkları “Spandex Fiber®” cinsi bir poliüretanı üretti. 1960’ların başında BFGoodrich Estan® ticari isimli poliüretanı üretirken, Mobay Texin®’i, Upjohn da Pellethan®’ı Amerika’da pazarlamaya başladı. Avrupa’da ise Bayer Desmopan®’ı, Elastogran’da Elastollan®’ı pazarlamaya başladı.

Poliüretan; kaplama malzemesi, elastomer, yapışkan, bağlayıcı, köpük (sert ve esnek), ve boya olarak da üretilebilmekte ve kendine has özelliklerden dolayı, inşaat, otomotiv, ayakkabı, elektrikli eşya, mobilya, suni deri sektörü gibi birçok alanda kullanılabilmektedir [7].

### 2.1.2. Poliüretan Hakkında Genel Bilgi

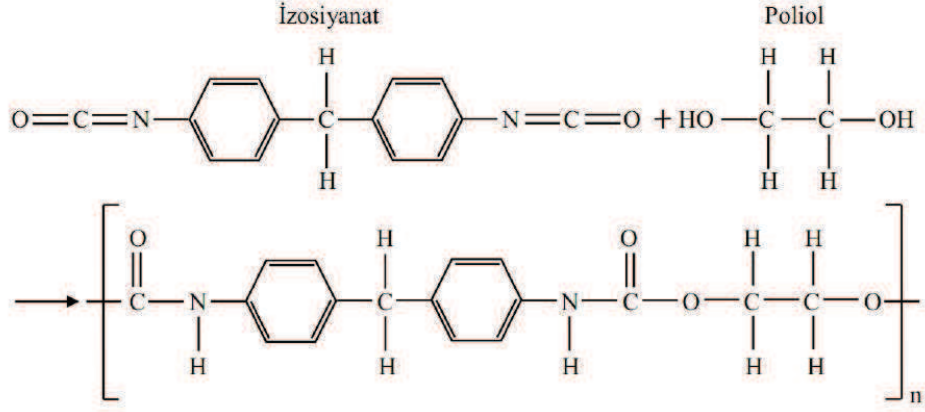
Poliüretanlar, üretan (-NH-COO-) bağları içeren çok geniş bir polimer ailesidir. Üretan bağının kimyasal yapısı Şekil 2.1’de gösterilmektedir.



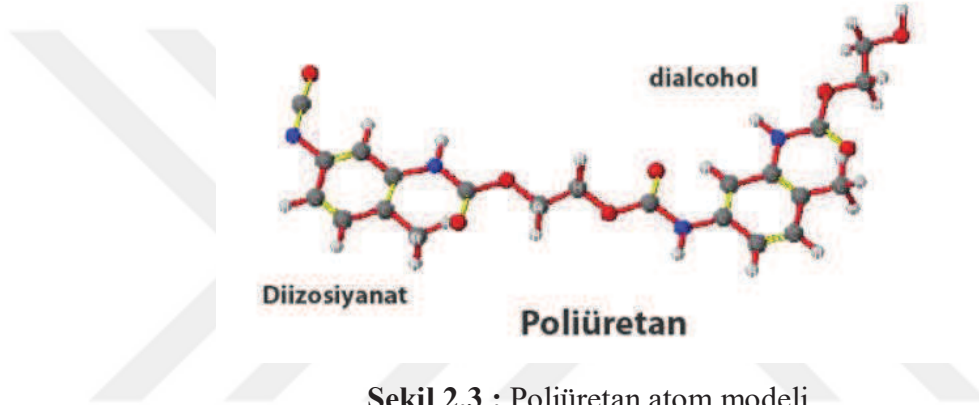
Şekil 2.1 : Üretan yapısı

Poliüretanlar, NCO grubuna sahip izosiyanatlar ile OH grubuna sahip poliollerinkarıştırılması ile başlayan ekzotermik polimerizasyon reaksiyonları sonucu oluşan polimerlerdir[8], ancak üretanlar başka yöntemlerle de yapılabilir. Genellikle, izosiyanat olmayan metotla yapılan üretanlara karbamatlar denir.





Şekil 2.2 : Poliüretan sentezi

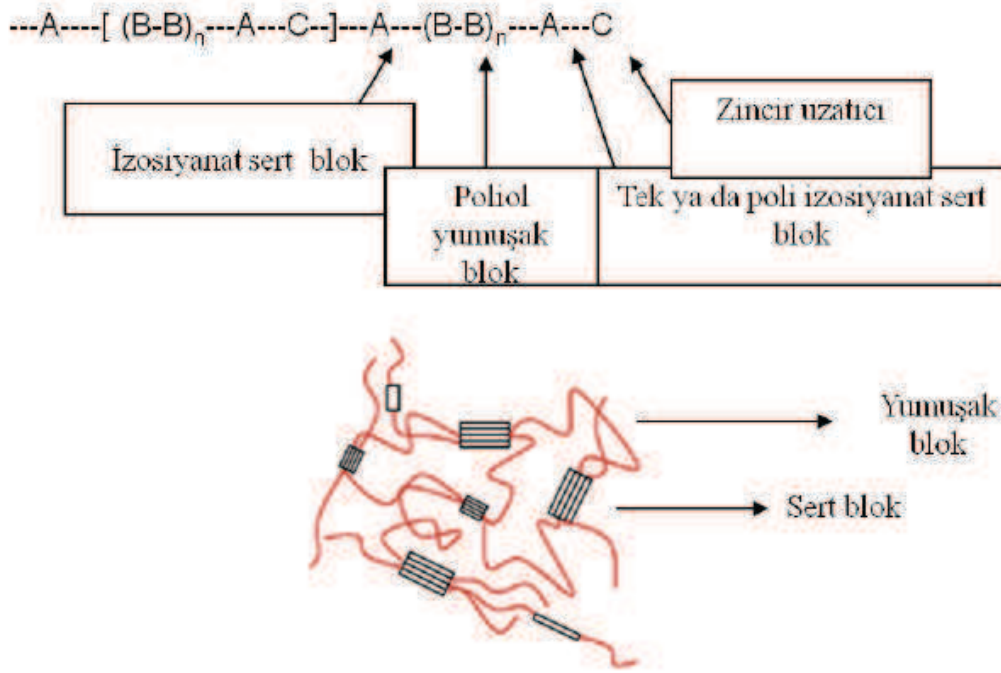


Şekil 2.3 : Poliüretan atom modeli

Monomer olarak dioller ve diizosiyanatların kullanıldığı reaksiyonlarda elde edilen ürün lineer yapıdadır. Trioller ve/veya triizosiyanatların kullanımında ise dallanmış ve çapraz bağlı yapılar oluşmaktadır. Bu reaksiyonlar genellikle çabuk ve oda sıcaklığında gerçekleşmektedir[9].

Poliüretanlar yumuşak ve sert bloklardan oluşur. Polioller zincirleri yumuşak segmentleri oluştururken, diizosiyanat ve zincir uzatıcının bulunduğu bölgeler sert segmentleri oluştururlar (Şekil 2.4). Sert segment, çoğu zaman bir aromatik ya da alifatik diizosiyanat ve düşük mol kütleli bir dialkol ya da diamin reaksiyonu sonucu oluşan üründür. Yumuşak segmentler, genellikle hidroksil (OH) içeren (polieter ya da poliester) poliollerden oluşmaktadır. Zincir üzerindeki polioller kısımlar amorf yapıdadırlar, polimere yumuşaklık ve kauçuğumsu özellik, düşük camsı geçiş sıcaklığı sağlarlar. Üretan kısımlar ise sertlik sağlar. Sert segmentler bir arada bulunma eğilimindedirler. Biraraya gelen sert segmentler, düzenli kristal yapıda bulunurlar ve yakında bulunan diğer sert segmentlerle aralarında hidrojen bağı

oluşturabilirler. Polimer zincirlerinde bulunan esnek poliols zincirleri, farklı zincirlerdeki izosiyanat bloklarının kümeleşerek oluşturduğu bölgeleri birbirine bağlar. Bu yapısal özellikler poliüretanın mükemmel mekanik ve termal özelliklere sahip olmasını sağlar. Dayanıklılık, elastiklik, mekanik direnç gibi özellikler poliüretanın kimyasal bileşimi ile ilgilidir[10-12].



Şekil 2.4 : Poliüretanın segmentli yapısı

PU'nun fiziksel ve mekanik özellikleri büyük ölçüde yumuşak ve sert segmentlerin malzeme içindeki dağılımına bağlıdır. Yumuşak ve sert segmentler arasındaki faz dağılımı değiştirilerek malzemenin mekanik ve fiziksel özellikleri değiştirilebilir [13-15].

Faz ayrımının derecesi, soft segmentin molekül ağırlığına, zincir uzatıcının tipine, katı ve yumuşak segmentlerin ağırlıkça oranına, üretan zincirleri arasındaki hidrojen bağı yapısına, üretim prosesine ve reaksiyon koşullarına bağlıdır [7, 13, 16, 17]. Poliüretandaki faz ayrımı davranışları, elektron mikroskobu, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), X-ışını difraksiyon cihazı ve dinamik mekanik analiz cihazı (DMA) gibi cihazlarla karakterize edilebilir [18-20].

### 2.1.3. Poliüretan Sentezinde Kullanılan Ana Bileşenler

Poliüretan sentezinde polioller, izosiyanatlar ve zincir uzatıcılar olmak üzere üççeşit bileşen kullanılır. Ayrıca, sentez sırasında çapraz bağlama ajanı, çözücü, ve katalizör gibi malzemeler de seçimli olarak kullanılabilir.

#### 2.1.3.1. İzosiyanatlar

İki veya daha fazla NCO grubu içeren izosiyanatlar, poliüretan oluşturmak için önemli ana bileşenlerden bir tanesidir. İzosiyanatlar, NCO yüzde içeriğine, bir moleküldeki NCO sayısına veya fonksiyonuna bakılarak adlandırılmaktadır. NCO sayıları, izosiyanatların ayırt edici bir özelliği olmaktadır. Alifatik, aromatik ve sikloalifatik olmak üzere üç farklı gruba ayrılır. Bunlar içerisinde en önemli grubu, aromatikler oluşturur. Bunun sebebi, aromatik yapılu izosiyanatların diğer iki gruba göre daha aktif olmaları ve bunu yanı sıra ticari olarak da daha kolay bulunabilmelerinden kaynaklanmaktadır. Alifatik izosiyanatlar ise çoğunlukla, nihai üründe spesifik bazı özellikler elde edilmek isteniyorsa kullanılmaktadır. Örneğin ışık haslıği yüksek poliüretanlar, genellikle alifatik izosiyanatlarla üretilir[7].


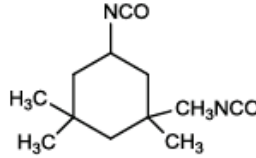
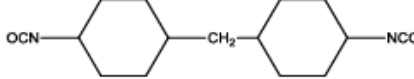
İzosiyanatların reaktivliği, azot, oksijen ve karbon içeren kümülatif çift bağ sırası içindeki C atomunun pozitif karakterinden kaynaklanmaktadır. İzosiyanat grupların yüklü yapısı birkaç şekilde gösterilebilir (Şekil 2.5);



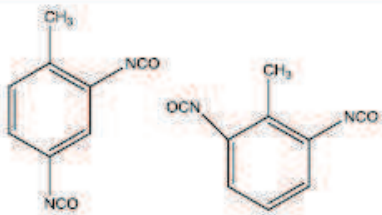
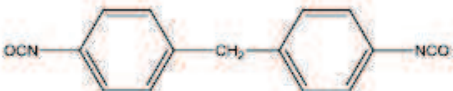
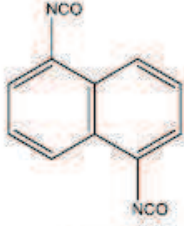

Şekil 2.5 : İzosiyanat grupların yüklü yapısı

C atomundaki pozitif yük rezonans yapıdan açıkça görülmektedir. Diğer taraftan, negatif yük, azot atomuna, oksijen atomuna ve eğer R aromatik grup ise R grubuna delokolize olabilir. Bu da bize aromatik izosiyanatların, alifatik izosiyanatlardan aktif olmasının sebebini açıklar [2, 7, 21].

Alifatik izosiyanatta NCO grubu, bir karbon zincirine ve hidrojen atomlarına bağlanmaktadır. Alifatik izosiyanatlara örnek olarak izoforon diizosiyanat (IPDI) verilebilmektedir. Aromatik izosiyanatta ise NCO grubu özel altı karbonluk bir halkaya bağlanmaktadır. En çok bilinen iki aromatik izosiyanat; difenil metan diizosiyanat (MDI) ve toluen diizosiyanattır (TDI) [22].

Kimyasal ad	Yapı
1,6-Hekzametilen diizosiyanat (HDI)	
3-İzosiyanatometil-3,5,5-trimetilsikloheksil izosiyanat (izoforon) (IPDI)	
4,4'- Disikloheksilmetan diizosiyanat (H <sub>12</sub> MDI)	

Şekil 2.6 :Yaygın olarak kullanılan bazı alifatik diizosiyanatlar

Kimyasal ad	Yapı
2,4-2,6- Toluen diizosiyanat (TDI)	
4,4'-Metilen difenil diizosiyanat (MDI)	
1,5- Naftalin-diizosiyanat (NDI)	
p-Fenilen diizosiyanat (PPDI)	

Şekil 2.7 : Yaygın olarak kullanılan bazı aromatik diizosiyanatlar

### 2.1.3.2.Polioller


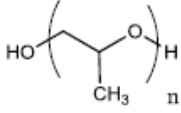
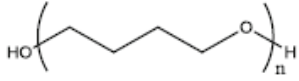
Poliüretan üretiminde kullanılan diğer önemli bileşen polioldür. Polioller yapısında en az iki ve daha fazla hidroksil grubu taşıyan bileşiklerdir. Poliüretan üretiminde kullanılan poliollerin moleküler ağırlıkları 200-10000 g/mol arasında değişmektedir. Polioller, serbest OH-(hidroksil) sayısı veya molekül ağırlıklarına göre belirtilmektedir. Poliollerde, molekül ağırlığı ile hidroksil (OH-) sayısı ters orantılı olmaktadır. Polioller, poliester ve polieter olmak üzere iki çeşittir ve günümüzde kullanılan poliollerin %80-90'ını polieter polioller oluşturmaktadır [22]. Polioller ana zincire yüksek elastikiyet sağladıkları için yumuşak segment olarak isimlendirilmektedirler[23].

Polieterler, poliüretanların hazırlanmasında kullanılan en önemli polihidroksi bileşikleridir. Bu amaçla düzenlenmiş ilk polieter, tetrahidrofurandan oluşturulan poli(oksitetrametilen) glikol'dür. Günümüzde, esnek poliüretan köpüklerin üretimi için kullanılan polieterlerin çoğu propilen oksit ve /veya etilen oksitten üretilmektedir. Ayrıca bu amaca yönelik olarak polieter üretiminde, 1,2,6-hekzantriol, trimetilol propan, sorbitol, gliserin, pentaeritritol gibi pek çok tipte di ve tri polioller kullanılmaktadır [24].

Poliesterler polieterlerle karşılaştırıldığında ısıya ve ışığa karşı dayanıklılık gösterirler. Bunlardan oluşmuş poliüretanlar lak ve kaplama malzemeleri için kullanılır. Sıklıkla kullanılan polioller; 1,4-bütandiol, etilen glikol, 1,2-propandiol, dietilen glikol, trimetilol propan, 1,6-hekzandiol, hekzantriol ve gliserindir. Dikarboksilik asit veya anhidritleri; ftalik anhidrit, izoftalik asit ve adipik asittir [25].

Kimyasal ad	Yapı
Poli ( $\epsilon$ -kaprolakton) diol (PCL diol)	
Poli etilen adipat (PEA)	

Şekil 2.8 : Yaygın olarak kullanılan bazı poliesterpolioller

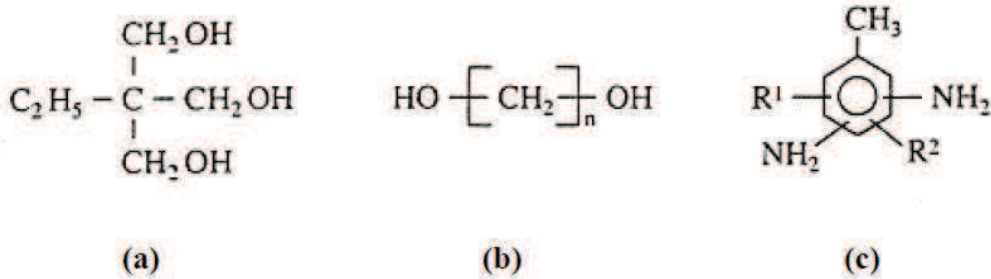
Kimyasal ad	Yapı
Polietilen glikol (PEG)	
Polipropilen glikol (PPG)	
Politetrametilen oksit (PTMO)	

Şekil 2.9 :Yaygın olarak kullanılan bazı polieterpolioller

### 2.1.3.3.Zincir Uzaticılar ve Çapraz Bağlayıcılar

Düşük molekül ağırlıklı reaktif polifonksiyonel yapılar, izosiyanatlar ile birlikte kullanıldıklarında çapraz bağlayıcılar veya zincir uzaticılar olarak adlandırılırlar.Yüksek fonksiyonel yapılar çapraz bağlayıcılar olarak,difonksiyonel yapılar da zincir uzatıcı olarak adlandırılmaktadır.

Poliüretanın yapısal ve mekanik özelliklerini etkileyen önemli parametrelerden biri çapraz bağlanma miktarıdır. Yapıdaki çapraz bağlanma miktarı arttıkçamalzemenin uzama miktarında azalmave uygulanan kuvvete karşı gösterilen dirençte ise artma meydana gelmektedir[26-30]. Değişik uygulamalar için çeşitli çapraz bağlayıcıların, farklı reaktif ve fonksiyonel yapılarına başvurulabilir. Örneğin; glikol, trimetanol, diaminler, glikol ve propan[7]. Şekil 2.10'da bu çapraz bağlayıcıların yapılarıgörülmektedir.



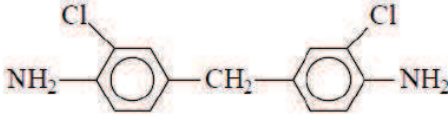
Şekil 2.10 : (a) Trimetanol Propan, (b) Glikol, (c) Diamin

Poliüretan sentezinde poliöl ve izosiyanatların yanında düşük moleköl ağırlıklı diöl ve diaminler zincir uzatıcı olarak önemli bir role sahiptirler. Zincir uzatıcı kullanılmayarak yapılan poliüretan, genellikle çok düşük fiziksel özelliklere sahip olurken ayrıca sıklıkla mikrofaz ayırımı gözlenmemektedir. Senteze zincir uzatıcının katılması ile sert segment uzunluğu artar, bu da sert segment ayırımına izin verir. Bunun sonucunda modulus ve sert segment geçiş sıcaklığının artması ile mükemmel mekanik özelliklerin oluşması sağlanır. Poliöl ve zincir uzatıcı arasındaki oran değiştirilerek, poliüretanın yapısı sert ve gevrek bir hal veya yumuşak bir elastomer hal alabilir.

Poliüretan zincir uzatıcılar iki sınıfa ayrılabilir ;

- Aromatik diöl veya diamin
- Alifatik diöl veya diamin

Çoğunlukla alifatik diöl veya diaminler ile elde edilen poliüretan, aromatik zincir uzatıcılarla elde edilenlerden daha yumuşaktır. Diamin zincir uzatıcılar, diöl zinciruzatıcılardan daha aktif olup, diaminlerle üretilen polimerler eşdeğer diöl zincir uzatıcılarla hazırlanmış polimerlerden daha üstün özelliklere sahip olmaktadır. Bunun sebebi de, sert segment'in (üre zinciri) hidrojen bağı yoğunluğunun daha fazla olmasıdır ki bu da yüksek Tg ve yüksek termal dayanımı sağlar. Ancak, aynı sebepten dolayı, diamin zincir uzatıcılarla yapılmış poliüretanlar yaygın olarak kullanılan çözücüler içinde daha az çözünürler. Bu da eritme proseslerini zorlaştırır. Ayrıca, elektron delokalizasyonundan dolayı, aromatik zincir uzatıcıların alifatikliği alifatiklerden daha düşüktür [7, 21, 31]

Zincir Uzatici	Yapisi
1,4-Bütandiol	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$
1,6-Hexandiol	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$
Etilen glikol	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$
Etilen diamin	$\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$
4,4'-Metilen bis(2-kloroanilin)	

Şekil 2.11 :Poliüretan Zincir Uzaticıları ve Yapıları

#### 2.1.3.4.Katalizörler

Yüksek molekül ağırlıklı alkolün yapısındaki substitüye grubun boyutu arttığında poliüretan sentezinde reaksiyon hızı azalır. Bu da reaksiyonda katalizör ihtiyacını ortaya çıkarır. Organometalik bileşikler (ko-naftanat) izosiyanat grubunun reaksiyonunu ilerletmek için kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte üretan zinciri oluşumu reaksiyonu da en iyi organotin bileşikler (dibutiltin-dilaurat) tarafından ilerletilmektedir [13].

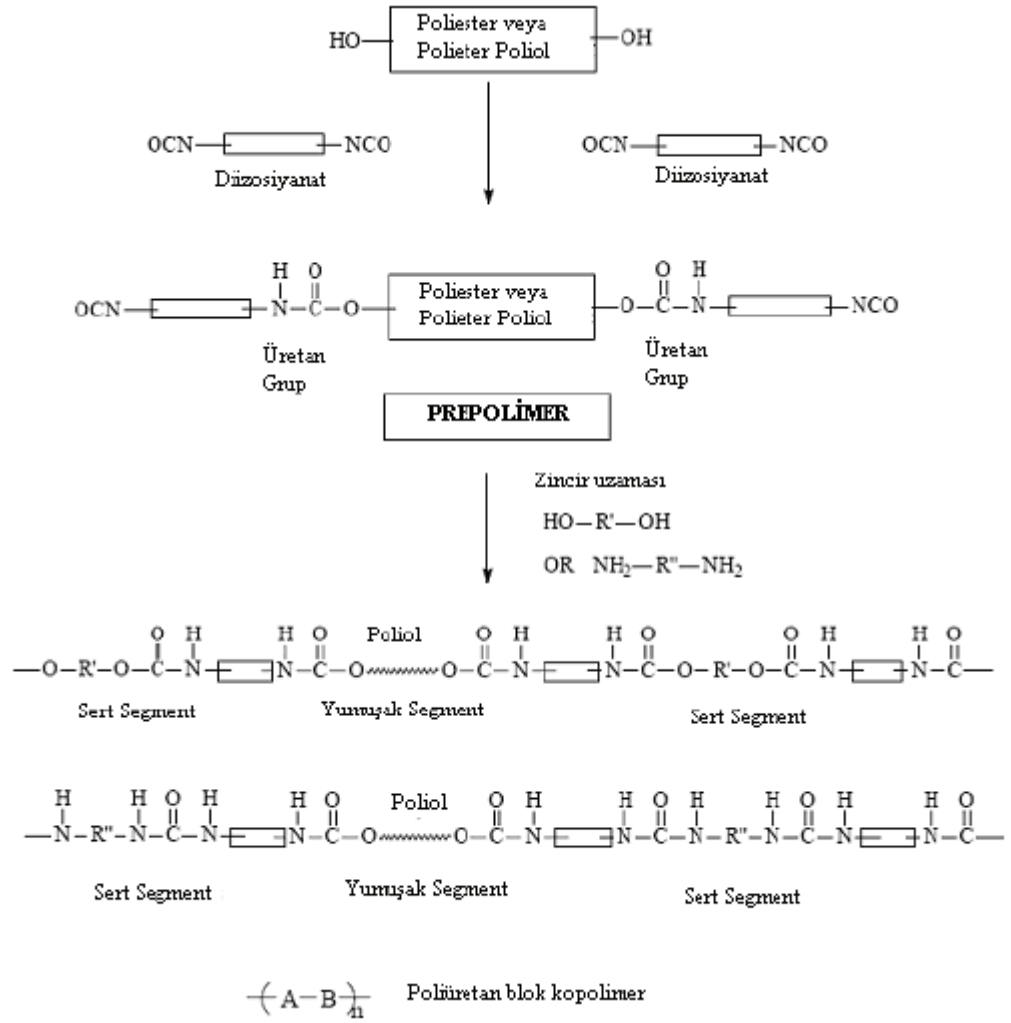
#### 2.1.4. Poliüretan Üretimi

Poliüretanlar, çözelti veya kütle polimerizasyonu ile elde edilebilir. Ticari olarak kütle polimerizasyonu (tek veya iki basamaklı) çevre kirliliği yaratmadığından tercih edilir. Laboratuvar şartlarında çalışma kolaylığından ötürü çözelti polimerizasyonu daha çok tercih edilir. Reaksiyon sonunda, çözücü ortamdan uzaklaştırılarak madde saflaştırılır.

Polimerizasyonlar, ön polimer prosesi (2 basamaklı/prepolimer yöntemi) ve tek adım prosesi (one-shot) ile yapılabilir. Genellikle reaksiyonlar 70-80°C civarında gerçekleştirilir [32].

*Tek adım prosesinde*, reaksiyonun bütün bileşenleri (poliol, izosiyanat ve zincir uzatici) aynı anda karıştırılarak polimerizasyon gerçekleştirilir.





**Şekil 2.12 :**Ön polimer yöntemi ile poliüretan sentezi

Ön polimerprosesinde, polioliol diizosiyanatın fazlasıyla reaksiyona sokularak, diizosiyanat sonlu, molekül ağırlığı (polioliolün molekül ağırlığı ve 2 reaktanın oranına bağlı olarak) 1000-5000 g/mol arasında ön polimer elde edilir. Elde edilen ön polimer viskoz sıvı ya da düşük erime noktalı katı haldedir. İkinci adımda ön polimer, yüksek molekül ağırlıklı polimer elde etmek üzere düşük molekül ağırlıklı diol veya diamin zincir uzatıcı ile reaksiyona sokulur. Bu adım “zincir uzatma” olarak bilinir. İki adımda elde edilen poliüretanın yapısı, tek adımda elde edilenden daha düzenlibir yapıya sahiptir. Bunun sebebi ise, poliollerle, diizosiyanatın ilk önce reaksiyona girerek oligomeri oluşturması ve daha sonra zincir uzatmanın olmasıdır. Bu yüzden polimer zinciri “sert-yumuşak-sert” olarak dizilirken, tek adım prosesinde gelişigüzel dağılım gözlenebilir. Prepolimer prosesinde sertsegment boyutu dağılımı, tek adımdakinden daha dardır. Bu yapısal düzenlilik, poliüretana daha iyi mekaniksel

özellikler kazandırır.Çünkü sert segmentler daha kolay kristalize olabilir veya toplanabilir. Bu da fiziksel çaprazbağ noktalarını oluşturur.Tepkimelerde katalizör de kullanılabilir ancak genellikle alifatik diizosiyanatlar, aromatik diizosiyanatlardan daha az reaktif oldukları için alifatiklerin varlığında gerçekleşen sentezlerde kullanılır.

Poliüretan eldesinde, NCO/OH oranı arttıkça, sertlik, modül, akma sıcaklığıyükselirken kopma anında uzama değeri düşer [33, 34].

### **2.1.5. Poliüretanların Kullanım Alanları**

Poliüretanlar, segmentli kimyasal yapılarından dolayı değişik mekanik özelliklerde ve elastomerik filmlerden süngere kadar farklı formlarda hazırlanabilmelerinden dolayı çok geniş kullanım alanına sahiptirler. Kullanım alanları ayakkabılardan kaplamalara,mobilya döşemelerinde kullanılan esnek köpükten duvar ve çatı yalıtımında kullanılan sert köpüğe, yapıştırıcılardan otomobil iç aksamına, zeminde kullanılan elastomerlerden deri sızdırmazlık malzemelerine kadar geniş bir aralıktadır[12].

### **2.1.6. Uçucu Kül**

Kömürle çalışan termik santrallerde, yanma sonucu oluşan kalıntıların yan ürünleri olan uçucu kül parçacıkları, silika ( $\text{SiO}_2$ ), alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), manyetit ve yanmamış karbon karışık granül bileşenleri içeren ince parçacıklardan oluşur[35-37].Ülkemizde termik santrallerde elektrik enerjisi üretimi sırasında yılda yaklaşık 15 milyon ton uçucu kül ortaya çıkmaktadır [38]. Bu durum bütün Dünya’da olduğu gibi ülkemizde de milyonlarca ton uçucu kül tepelerinin oluşmasına ve düzgün bir şekilde yönetilmezse çevre kirliliğine neden olacağını göstermektedir [39-41]. Uçucu kül eskiden işe yaramayan bir materyal olarak görülürken, şimdi açacağı çevre sorunlarından dolayı birçok araştırma grubu tarafından uçucu külün tuğla ürünü [42, 43]veya adsorptif malzemeler [44]olarak kullanılması da dahil olmak üzere yararlı malzemeler ve kârlı ürünler haline dönüştürülmesinin yolları bulunmaya çalışılmaktadır [45, 46].

Uçucu küllerin özellikleri çeşitli etkenlere bağlıdır. Bunlar kömürün bileşimi, yanma koşulları, emisyon kontrol cihazının tipi ve verimi ile kullan atma yöntemleri olarak özetlenebilir. Bu nedenle küllerin özellikleri birinden diğerine çok değişebilir. Bununla birlikte küllerin belli başlı özellikleri ortaktır. Uçucu küller genelde küçük,

camsı, oyuk yapılı, 0,01-100 µm arasında tane boyutuna sahip ve yoğunluğu 2,1 ile 2,6 g/cm<sup>3</sup> arasında değişen taneciklerdir. Yüzey alanları oldukça yüksektir ve tane boyutuna göre yaklaşık 1-16 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> arasında değişir. Uçucu küllerin ısıl ve elektriksel iletkenlikleri içi boş küresel mikro yapılarından dolayı çok düşüktür ve bu yüzden iyi birer yalıtıcıdır [38].

Küresellik, gözeneklilik, toksisite, hafif ağırlık özelliği ve yüksek mukavemet gibi olumlu özellikleri, farklı uygulamalar için uygun maliyetli malzemeler haline getirmektedir [39-41]. Bu özellikleri nedeniyle fonksiyonel kompozit malzemeleri imal etmek için substratlar olarak işaretlenmiştir. Ek olarak, uçucu kül parçacıkları özel katkı maddeleri ve dolgu malzemeleri olarak kullanılabilir [47]. Atıkların bu şekilde değerlendirilmesi, depolama sorununu büyük ölçüde kaldıracağı gibi, çevresel sorunları bertaraf edecek, özellikle kısıtlı diğer doğal hammaddelerden tasarruf edilmesini sağlayacak, bunların da ötesinde nitelik ve nicelik açısından daha iyi ürünler elde edilebilecektir[48].

Uçucu küller farklı polimerlerde dolgu maddesi olarak düşünülmüştür. Uçucu küllerin bazı polimer materyallerin termal kararlılığını geliştirdiği bildirilmiştir[49]. Dolgu maddeleri poliüretan malzemelerinin üretimi açısından çok fazla incelenmemiştir[50].

Organik maddenin inorganik materyallerle hibrid kompozitlerinin uygulamaları, olağanüstü özelliklerini tam olarak kullanabilen birçok farklı rotaya [51] kadar giderek genişletilmektedir. En önemlileri inorganik malzemelerin yüksek organik ve termal özelliklerinden dolayı [52] saf organik malzemelere kıyasla büyük ilgi görmektedir.

İnorganik materyallerle etkileşime giren fonksiyonel polimerlerin[53] uygulanması etkin kompozit için polimerik bir matriste etkili bir şekilde kullanılabilir [54].

## **2.2.Literatür Bilgisi**

Wu ve ark. (2006) çalışmalarında, poliüretan-modifiye edilmiş epoksi kompozitmalzemesine silan bağlanma ajanlarıyla, yüzey işlemi uygulanmış uçucu küllerikarıştırarak yeni kompozit malzemeler geliştirmişlerdir. Malzemelerintaramalı elektron mikroskopu (SEM) incelemelerini, dinamik mekanik analizini (DMA) ve darbe testlerini yaparak karşılaştırmışlardır. Dinamik mekanik özelliklerde en iyi sonucu %10 ve %20 poliüretan-epoksi karışım oranında elde ettiklerini belirtmişlerdir. SEM görüntüleri ile yüzey işlemi uygulanmış uçucu kül

parçacıklarının, matris malzeme ile daha uyumlu yüzey bağlantısı kurduğunu vurgulamışlardır. Ayrıca poliüretanın, kompozit malzemenin darbetokluğunu arttırdığını da vurgulamışlardır [55].

Soyama ve ark. (2007) çalışmalarında, polikarbonat malzeme içine boyutu 10µm' den küçük uçucu kül partiküllerini %10 ila %50 oranları arasında eklemiştir. Eğme ve darbe dayanımlarını, Yanma özellikleri ile TGA analizleri kıyaslamışlardır. Ayrıca, uçucu küllerin malzeme üretimi düşünüldüğünde enerji tüketim miktarının azaldığına dikkat çekmişlerdir. Yapılan çalışmalarneticesinde malzemenin alev geciktirme özelliğinin iyileştiğini, %25 uçucu kül oranının %10 cam fiber katkılı malzemeye yakın özellikler gösterdiğini, ancak katkı oranının artması ile mekanik özelliklerin düşüş gösterdiğini bildirmişlerdir [49].

Gu ve ark. (2007) yaptıkları çalışmalarında, poliüretan ve epoksi reçineden oluşan matris içine uçucu kül takviyesi yaparak kompozit malzemeler üretmişlerdir. %70 oranına kadar uçucu kül ilave ettikleri kompozit malzemelere -40 ile 150°C aralığında termogravimetrik analiz (TGA) ve dinamik mekanik analizlerini (DMA) uygulamışlardır. Yüksek frekanslı DMA denemelerinde %30-50 oranında katkı içeren kompozit malzemelerin daha iyi sönümlene kabiliyeti gösterdiklerinedeğmişlerdir. Ayrıca, kompozit malzemenin ısıl bozunma sıcaklığının katkı oranının artması ile yükseldiğini fark edip, malzemenin sıcaklık performansının arttığından söz etmişlerdir [56].

Chow ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada, poliüretan köpük içerisine değişik oranlarda uçucu kül katmışlardır. Elde edilen numuneleri oda şartlarında bir yıl bekletmişler ve ticari olarak kullanılabilirliğini mekanik özellikleri (çekme, sertlik), yoğunluğu ve ağır metal oranlarına bakarak araştırmışlardır ve elektron mikroskobu ile de inceleme yapmışlardır. Sonuç olarak, bu karışımların kullanılabileceğini, en ekonomik ve en iyi karışımın %18 uçucu kül karışımında olduğunu belirtmişlerdir. Ses izolasyonu ve auakkabı tabanı sektörlerinde kullanım için önerdikleri poliüretan köpük malzeme ile uçucu kül kullanarak hem daha ekonomik hem daha iyi mekanik özellikler elde edilebileceğini göstermişlerdir[57].

Rama ve Rai (2009) yaptıkları çalışmada, epoksi reçine içine %1, %2, %3, %4 ve %5 oranlarında termoplastik poliüretan elastomer (HTPU) malzeme ile %30, %40, %50 ve %60 oranlarında uçucu kül ilave etmişlerdir. Malzemelerin basma ve izod çentik darbe dayanımlarını kıyaslamışlar ve elektron mikroskobu ile incelemeler

yapmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda en yüksek darbe dayanımını %40 uçucu kül katkılı karışımında, en yüksek basma özelliklerini %60 uçucu kül katkılı karışımlarda bulduklarını belirtmişlerdir [50].

Nath ve ark. (2010) çalışmalarında, polivinil alkol kompozit film malzemeye %5-25 oranlarında uçucu kül katmışlardır. Uçucu küller, ön işlemsiz ve yüzeyi sodyum laurik sülfat ile kaplanmış olarak katılmıştır. Çalışma sonucunda kaplanmış küllerin sonuçları, kaplanmamışlara göre yaklaşık %33 daha yüksek çıkmıştır [58].

Satapathy ve ark. (2010) çalışmalarında, uçucu kül, geri dönüştürülmüş kauçuk ve atık polietilen (PE)'den kompozit termoplastik elastomer malzemeler üretmişlerdir. PE ve kauçuk oranını tespit etmek için %5'den başlayıp, %5'er arttırarak %70'e kadar oranlarda karışımlar hazırlamışlardır. Daha sonra bu karışımlardan %15 kauçuk katkılı olanın içerisine %10-%60 oranlarında uçucu kül ilave ederek numuneler elde etmişlerdir. %50 uçucu kül ilaveli malzemelerin içine ek olarak %1, %3, %5 oranlarında Si-69 maddesi eklemişlerdir. Elde ettikleri numunelere darbe, çekme ve eğme deneyleri ile TGA ve DMA analizlerini de uygulamışlardır. Yapılan analizler sonucunda %15 oranında kauçuk karışımına uçucu kül ilavesi ile mekanik ve termal dayanımlarının yükseldiği belirtilmiş ve bu yükselmenin Si-69 katkısı kullanılması ile daha da arttığını vurgulamışlardır [59].

Rama ve Rai (2010) yaptıkları çalışmalarında, epoksi reçine içine değişik oranlarda termoplastik poliüretan elastomer (HTPU) (%1, %2, %3, %4, %5) ile uçucu kül (%30, %40, %50, %60) karıştırarak üstün mekanik özellikli kompozit malzemeler elde etmişlerdir. Bu karışımlardan darbe dayanımı en yüksek olan %1 HTPU'lu numuneleri belirlemişler ve bu karışıma artan oranlarda uçucu kül (%30, %40, %50, %60) ilave etmişlerdir. Ürettikleri HTPU katkılı kompozit malzemelere izod çentik darbe deneyleri çekme, basma, eğme ve yoğunluk ölçümleri yaparak kendi aralarında değerlendirmişlerdir. Epoksi reçine içinde HTPU katkı oranı arttıkça, çekme ve eğme dayanımlarında artış tespit etmişlerdir. Basma ve izod çentik darbe deneylerinde %1 HTPU katkısında yaklaşık iki kat artış görüldüğünü, fakat artan HTPU oranlarında bu değerlerde düşme olduğunu belirtmişlerdir. Sadece epoksi reçine ve %50 oranına kadar uçucu kül dolgululu kompozitlerde çekme dayanımının arttığını, %60 dolgu oranında düşüş gösterdiğini vurgulamışlardır. %1 HTPU'lu epoksi reçine içine katılan uçucu kül ile ürettikleri kompozitlerde uçucu külü ayrı bir işlemde geçirerek kullanmışlardır. Bu kompozitlerden %40 uçucu kül katkılı malzemede en yüksek

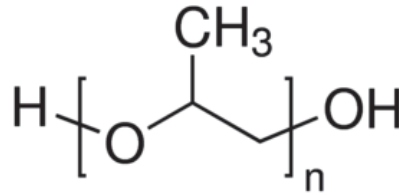
çekme dayanımı artışının (%186,13) olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, teorik ve ölçülmüş yoğunlukları kıyaslayarak malzemelerdeki boşluk miktarlarını hesaplamışlardır. Boşluk miktarı yüzdesindeki düşüklükten, uçucu kül ile matrisarasındaki bağlanmanın iyi olduğu sonucunu çıkarmışlardır [60].

Deepthi ve ark. (2010) yaptıkları çalışmalarında, yüksek yoğunluklu polietilene (HDPE) hafif ve ucuz olarak nitelendirdiği uçucu küllerden elde ettikleri küresel dolgu maddelerini eklemişlerdir. Bazı kimyasal süreçlerden geçirerek, yüzeyleri kaplanan kürelerin daha iyi ara yüzey tutunumu sağladığını belirtmişlerdir. Yaptıkları termal analizler (TGA ve DSC) ve çekme deneyleri sonucunda malzemenin, çekme dayanımının artış gösterdiğini ve termal stabilitesinin iyileştiğini belirtmişlerdir. İncelenen dolgu maddesinin potansiyel bir alev geciktirici olabileceğini belirtmişlerdir [61].

### 3. DENEYSEL KISIM

#### 3.1.Kullanılan Malzemeler

Poliüretan sentezinde kullanılan polioli, PURİN firmasından temin edilen Poli(propilen) glikol (PPG) polioli olup, kimyasal formülü Şekil 3.1’de, bazı özellikleri Çizelge 1’de verilmiştir.

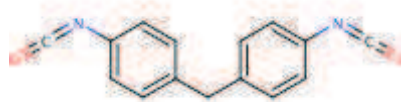


Şekil 3.1 :PPG' nin kimyasal yapısı

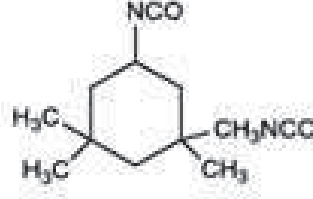
Çizelge 1:PPG'nin özellikleri

Özellikler	Değer
Molekül ağırlığı, g/mol	2000
Su içeriği, % ağırlık	Max. 0.050
Viskozite, mPa.s	325-365

Çalışmada kullanılan diizosiyanat bileşikleri, PURİN firmasından temin edilen difenilmetan-4,4'-diizosiyanat (MDI) ve Izoforondiizosiyanat (IPDI) olup, kimyasal formülleri Şekil 3.2 ve Şekil 3.3’te, bazı özellikleri Çizelge 2 ve 3’te verilmiştir.



Şekil 3.2 :MDI'm kimyasal yapısı



**Şekil 3.3 :** IPDI'n kimyasal yapısı

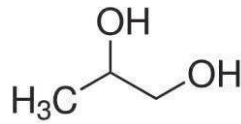
**Çizelge 2:** MDI'n kimyasal özellikleri

Özellikler	Değer
Molekül ağırlığı, g/mol	250
2,4' isomer miktarı, % ağırlık	1.8 max
NCO içeriği, % ağırlık	33.6

**Çizelge 3:** IPDI'n kimyasal özellikleri

Özellikler	Değer
Molekül ağırlığı, g/mol	222,3
NCO içeriği, % ağırlık	37.5-37.8

Çalışmada kullanılan zincir uzatıcı, ZAG firmasından temin edilen Monopropilen glikol (MPG) olup, kimyasal formülü Şekil 3.4'de, bazı özellikleri Çizelge 4'de verilmiştir.



**Şekil 3.4 :** MPG'nin kimyasal yapısı



**Çizelge 4:** MPG'nin özellikleri

Özellikler	Değer
Molekül ağırlığı, g/mol	76.09
Kaynama Noktası, °C	188.2
Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>	1.036

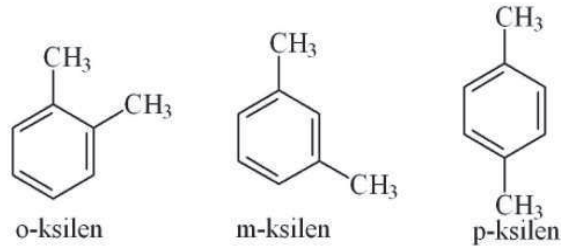
Katalizör olarak da dibütiltin-dilaurat (DBTDL, T12) kullanıldı. Aşağıda DBTDL'nin kimyasal formülü verilmektedir.



**Çizelge 5 :**DBTDL'nin özellikleri

Özellikler	Değer
Molekül ağırlığı, g/mol	632
Kaynama Noktası, °C	22-24

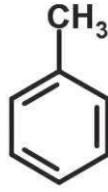
Çalışmada kullanılan solvent, VWR Chemicals firmasından temin edilen Ksilen ve Yasin Teknik firmasından temin edilen Toluen olup, kimyasal formülleri Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da, bazı özellikleri Çizelge 6 ve 7'de verilmiştir.



**Şekil 3.5:** Ksilen'in kimyasal yapısı

**Çizelge 6:** Ksilen'in özellikleri

Özellikler	Değer
Molekül ağırlığı, g/mol	106.16
Kaynama Noktası, °C	144
Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>	0.864



**Şekil 3.6:** Toluen'in kimyasal yapısı

**Çizelge 7:** Toluen'in özellikleri

Özellikler	Değer
Molekül ağırlığı, g/mol	92,14
Kaynama Noktası, °C	110,6
Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>	0.9

Kullanılan bütün kimyasallar temin edildiği şekilde kullanıldı.

Dolgu malzemesi olarak kullanılan uçucu küller Tunçbilek Termik Santralinden teminedildi ilave bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

### 3.2.Karakterizasyon Yöntemleri

#### 3.2.1. FT-IR

ATR FT-IR spektrumları Perkin ElmerOne-B spektrometresi ile kaydedilmiştir. Deney sonucunda elde edilen poliüretan ve poliüretan-kül film üzerinde serbest NCO olup olmadığının belirlenmesi, külün karakteristik piklerinin belirlenmesi ve kül miktarının artması ile piklerdeki değişimin incelenmesi yapılmıştır.



Şekil 3.7 :FT-IR Cihazı

### 3.2.2. Çekme Kopma Mekanik Test

Numunelerin mekanik özellikleri Zwick Rowell Z1.0 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Numunelere testler 100 mmx10mmx1,5mm boyutlarında, 200mm/dk hızında, DIN 53504 standardına göre uygulanmıştır.



Şekil 3.8: Mekanik Test Cihazı

### 3.2.3. UL 94

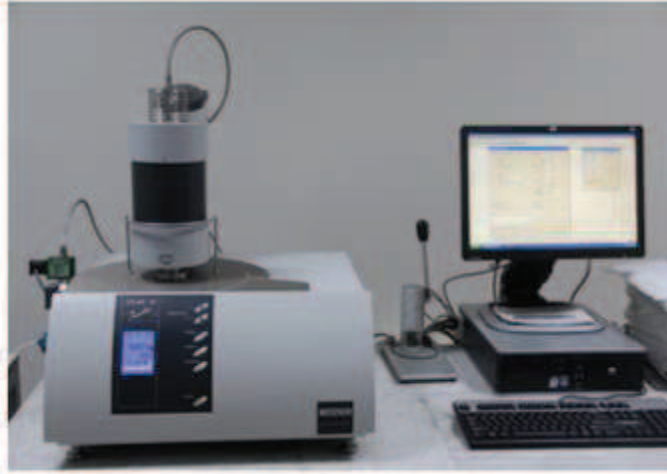
UL94 yanma deneyleri Şekil 3.9’da görülen test düzeneği ile yapılmıştır. UL94 standardının film numuneler için Şekil 3.9’da görüldüğü şekilde tarif edilen düzenek ile 100 mmx10mmx1,5mm boyutlarında hazırlanan numuneler ile yapılmıştır. Alev bekine bir süre tutulan numunelerin, bek çekildikten sonraki yanma davranışları gözlemlendi ilave olarak alev ilerleme miktarları ve ilerleme hızları belirlenerek karşılaştırma yapıldı.



Şekil 3.9: Yanmazlık Test Cihazı

### 3.2.4. TGA

Polimerlerin termal davranışları, Perkin Elmer marka Diamond model termal analiz cihazında incelenmiştir. Azot atmosferinde ortam sıcaklığından 600°C'ye kadar 20 °C/dk ısıtma hızı ile çalışılmıştır. TGA analizi herbir örnek için en az 2 kere tekrarlanmıştır.



Şekil 3.10: TGA test cihazı

### 3.2.5. DSC

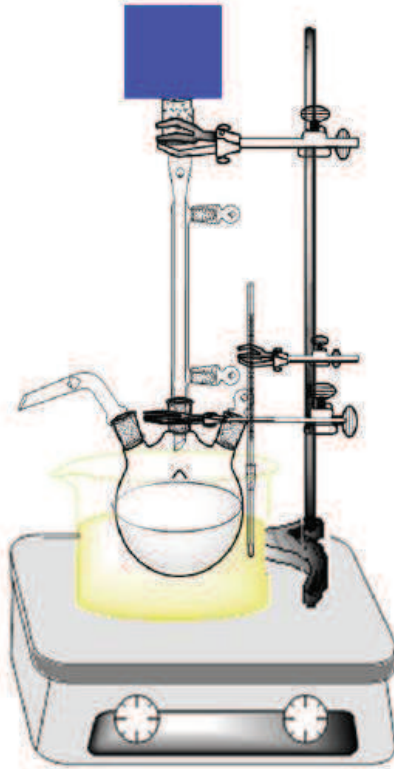
Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ), Perkin Elmer Diamond DSC cihazında azot atmosferinde incelendi. Analiz iki kademede gerçekleştirildi. İlk kademede -60°C'den 15°C'e 10°C/dakika tarama hızında çalışıldıktan sonra sıcaklık -60°C'ye düşürüldü ve tekrar 150°C'ye 10°C/dakika tarama hızında çıkıldı. İkinci taramadan sonra  $T_g$ , termogramdan faydalanarak hesaplandı.

### 3.3.Polimer Sentezi

Polimer sentezi ön polimer prosesi ile gerçekleştirildi.Ön polimer prosesinde, poliol diizosiyanatın fazlasıyla reaksiyona sokularak, diizosiyanat sonlu, ön polimer elde edilir. Elde edilen ön polimer viskoz sıvı ya da düşük erime noktalı katı haldedir. İkinci adımda ön polimer, yüksek molekül ağırlıklı polimer elde etmek üzere diol veya diamin zincir uzatıcı ile reaksiyona sokulur. Bu adım “zincir uzatma” olarak ta bilinir.

#### 3.3.1. PU Kaplamaların Sentezi

Temin edilen poliol reaksiyon balonuna kondu ve 5 dk argon gazından geçirildi. Tüm hidroksil gruplarına eşdeğer miktarda izosiyanat, reaksiyon ortamına yavaş yavaş eklendi. Poliüretan sentezi üç boyunlu bir balonda gerçekleştirildi. Orta boyuna karıştırıcı, yan boyunlardan birine de azot çıkışı bağlandı. Şekil 3.11’de reaksiyonun gerçekleştiği deney düzeneği görülmektedir. Elde edilen karışım 250 rpm hızda, 1 saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon ortamına zincir uzatıcı eklenerek poliüretanzincirlerinin uzaması sağlanır. Bir saat daha karıştıktan sonra kalan izosiyanat ilave edilir. 70°C’de 22 saat polimerizasyon reaksiyonunun tamamlanması için beklendi. Reaksiyon katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirildi.



Şekil 3.11: Poliüretan sentezi için deney düzeneği

### **3.3.1.1.PU1 Sentezi**

PU sentezi üç boyunlu cam balonda gerçekleştirildi. İlk aşamada PPG 2000 (1 mol, 160,38 gr) konularak, içindeki nemin uzaklaştırılması için 5 dk kuru argon gazından geçirildi. Daha sonra yavaş yavaş eklenen mMDI 2/3'ü (23,7 gr ) (2 mol, 35,65 gr) ve ksilen (20 gr) (toplam ağırlığın 1/10' u) içerisinde bir saat karıştırıldıktan sonra, reaksiyon ortamına zincir uzatıcı (MPG) (0,65 mol, 160,38 gr) eklenerek poliüretan zincirlerinin uzaması sağlanır. Bir saat daha karışıktan sonra kalan izosiyanat (1/3'ü) (3,97 gr) ilave edilir. 250 rpm'de 70°C'de 22 saat reaksiyon sürekli karıştırma işlemiyle devam eder. Ürün kaptan alınmadan önce artan viskoziteden dolayı ksilen (toplam ağırlığın 910'u) (180 gr) ile seyreltilir. PPG:mMDI:MPG mol oranı 1:2:0,65 şeklindedir. Reaksiyon çözücüsü olarak ksilen kullanılmıştır. Katalizör kullanılmamıştır. Elde edilen süspansiyon çözelti döküm yöntemiyle cam petri kaplara yaklaşık 1,5 mm kalınlığında dökülmüştür. Daha sonra oda sıcaklığında kürlenmeye bırakılmıştır.

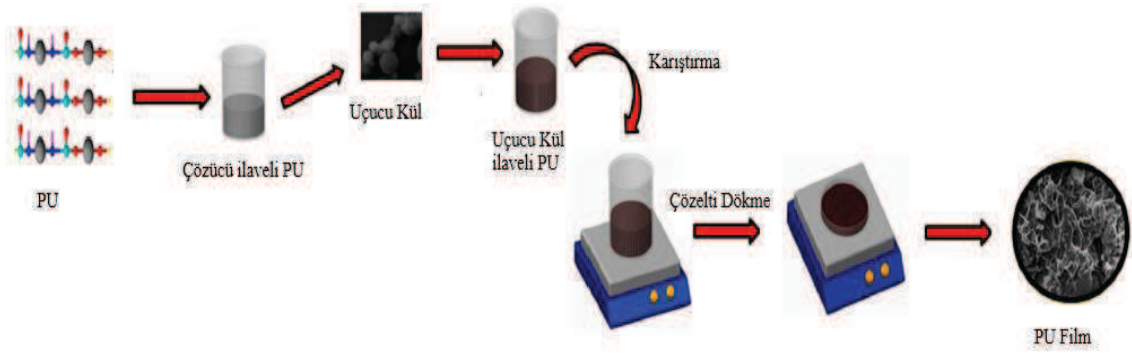
### **3.3.1.2.PU2 Sentezi**

PU sentezi üç boyunlu cam balonda gerçekleştirildi. İlk aşamada PPG 2000 (1 mol, 159,90 gr) konularak, içindeki nemin uzaklaştırılması için 5 dk kuru argon gazından geçirildi. Daha sonra yavaş yavaş eklenen IPDI (2/3'ü) (2 mol, 26,49 gr) ve toluen (6,25 gr) ile seyreltilen DBTDL katalizörü bir saat karıştırıldıktan sonra, reaksiyon ortamına zincir uzatıcı (MPG) (0,65 mol, 3,88 gr) eklenerek poliüretan zincirlerinin uzaması sağlanır. Bir saat daha karışıktan sonra kalan izosiyanat (1/3'ü) (13,08 gr) ilave edilir. 250 rpm'de 90°C'de 22 saat reaksiyon sürekli karıştırma işlemiyle devam eder. Ürün kaptan alınmadan önce artan viskoziteden dolayı toluen ile seyreltilir. PPG: IPDI: MPG mol oranı 1:2:0,65 şeklindedir. Reaksiyon çözücüsü olarak toluen kullanılmıştır. Katalizör olarak DBTDL kullanılmıştır. Elde edilen süspansiyon çözelti döküm yöntemiyle cam petri kaplara yaklaşık 1,5 mm kalınlığında dökülmüştür. Daha sonra oda sıcaklığında kürlenmeye bırakılmıştır.

## **3.3.2. Uçucu Kül İlaveli PU Kaplamaların Sentezi**

### **PU1-25 Sentezi**

PU1'deki yöntem ile sentezlenmiştir. Elde edilen mMDI bazlı PU çözeltilisine uçucu kül, toplam kütleye göre ağırlıkça %2.5 oranında (0,66 gr) eklenerek homojenizatör yardımı ile homojen bir süspansiyon haline getirilmiştir.



Şekil 3.12: PU' a uçucu kül ilavesi aşamasının şematik gösterimi

### PU1-50 Sentezi

PU1'deki yöntem ile sentezlenmiştir. Ağırlıkça %5 oranında (1,398 gr) uçucu kül ilave edilmiştir.

### PU1-100 Sentezi

PU1'deki yöntem ile sentezlenmiştir. Ağırlıkça %10 oranında (2,88 gr) uçucu kül ilave edilmiştir.

### PU1-150 Sentezi

PU1'deki yöntem ile sentezlenmiştir. Ağırlıkça %15 oranında (4,86 gr) uçucu kül ilave edilmiştir.

Çizelge 8 :mMDI bazlı PU'a Uçucu Kül Eklenmesiyle Hazırlanan Filmlerin Kodları

KOD	Eklenen Uçucu Kül Miktarı (Ağırlıkça)	Tanım
PU1	0	Külsüz
PU1-25	2.5	% 2.5 kül ilaveli PU sentezi
PU1-50	5	% 5 kül ilaveli PU sentezi
PU1-100	10	% 10 kül ilaveli PU sentezi
PU1-150	15	% 15 kül ilaveli PU sentezi

### PU2-25 Sentezi

PU2'deki yöntem ile sentezlenmiştir. Ağırlıkça %2.5 oranında (0,653 gr) uçucu kül ilave edilmiştir.

**PU2-50 Sentezi**

PU2'deki yöntem ile sentezlenmiştir. Ağırlıkça %5 oranında (1,395 gr) uçucu kül ilave edilmiştir.

**PU2-100 Sentezi**

PU2'deki yöntem ile sentezlenmiştir. Ağırlıkça %10 oranında (2,96 gr) uçucu kül ilave edilmiştir.

**PU2-150 Sentezi**

PU2'deki yöntem ile sentezlenmiştir. Ağırlıkça %15 oranında (5,158 gr) uçucu kül ilave edilmiştir.

**Çizelge 9:** IPDI bazlı PU'a Uçucu Kül Eklenmesiyle Hazırlanan Filmlerin Kodları

<b>KOD</b>	<b>Eklenen Uçucu Kül Miktarı (Ağırlıkça)</b>	<b>Tanım</b>
<b>PU2</b>	0	Külsüz
<b>PU2-25</b>	2.5	% 2.5 kül ilaveli PU sentezi
<b>PU2-50</b>	5	% 5 kül ilaveli PU sentezi
<b>PU2-100</b>	10	% 10 kül ilaveli PU sentezi
<b>PU2-150</b>	15	% 15 kül ilaveli PU sentezi



## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

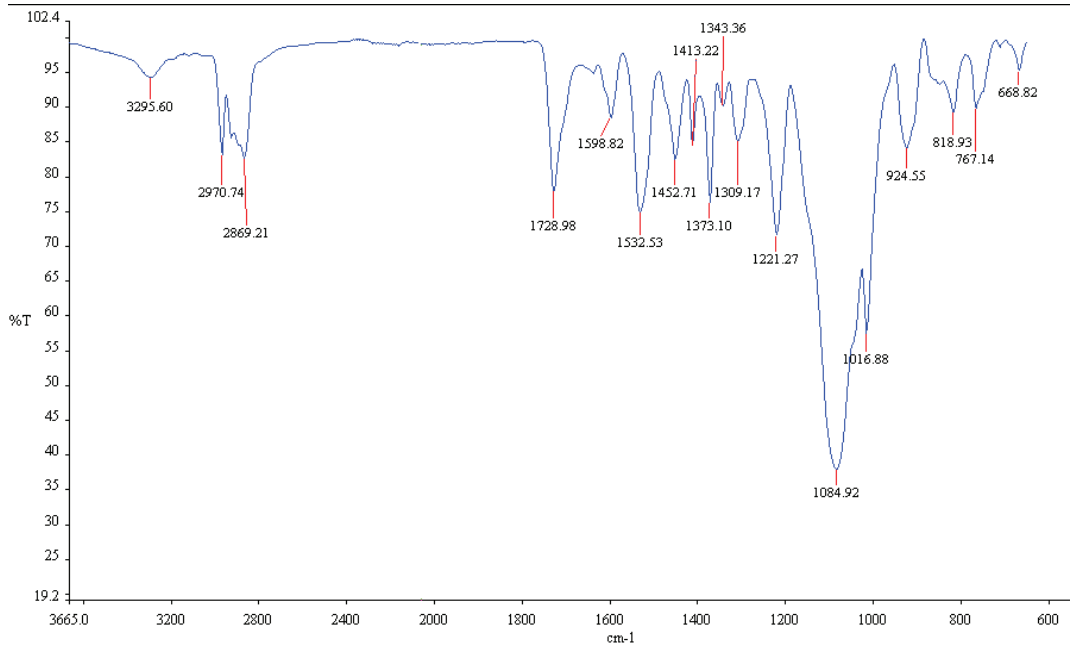
### 4.1. Spektroskopik İncelemeler

FTIR, bir molekülün kızıl ötesi (IR) radyasyona tepkisi temelinde yapısal özelliklerini gösteren en önemli spektroskopik tekniklerden biridir. Bir molekül içindeki yeni bağ oluşumu ve iki atom arasında var olan bağ çeşitleri hakkında bilgi sağlar.

Çalışmada reaksiyonun ilerleyişi FTIR spektrumları ile takip edildi. Bu maksatla reaksiyon süresince polimerizasyonun başında IR spektrumunda  $2227\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen serbest izosiyanat pikinin kaybolması ve oluşan yeni ürean bağlarına ait  $3300\text{ cm}^{-1}$  civarındaki ( $-\text{NH}$  gerilmesi) ile  $1530\text{ cm}^{-1}$  civarındaki (N-H bükülmesi) piklerin oluşması zamana bağlı olarak takip edildi.

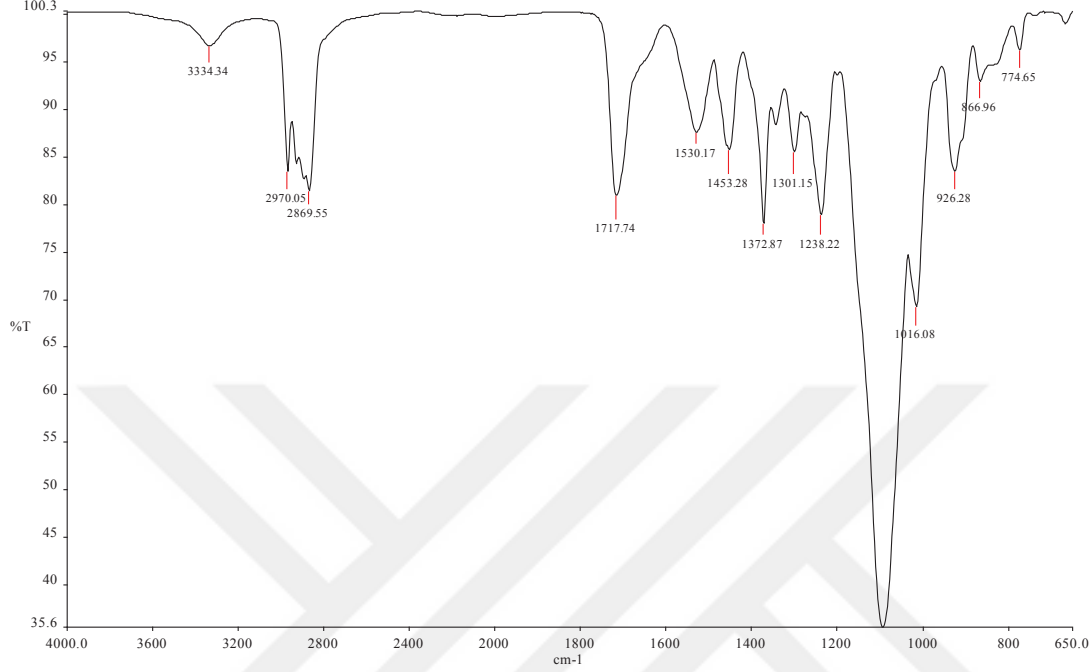
Gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonlarına ait iki örnek spektrum aşağıda verilmektedir.

MDI diizosiyanatı ve PPG 2000 poliölünün kullanılması ile gerçekleştirilen reaksiyonun sona erdiğini gösteren FT-IR spektrumu Şekil 4.1’de gösterilmektedir.



Şekil 4.1: Reaksiyon sonrası elde edilen PU1 filmine ait spektrum

IPDI diizosiyantı ve PPG 2000 poliölünün kullanılması ile gerçekleştirilen reaksiyonun sona erdiğini gösteren FT-IR spektrumunu ise Şekil 4.2’de verilmektedir.



**Şekil 4.2:** Reaksiyon sonrası elde edilen PU2 filmine ait spektrum

ATR FT-IR spektrumlarına bakıldığında gerçekleştirilen her iki polimerizasyon reaksiyonunun başarı ile gerçekleştirildiği oluşan yeni üretilen bağlarına ait  $3300\text{ cm}^{-1}$  civarındaki ( $\text{-NH}$  gerilmesi) ile  $1530\text{ cm}^{-1}$  civarındaki ( $\text{N-H}$  bükülmesi) piklerin gözlenmesi ile kanıtlanmaktadır. Ayrıca FT-IR spektrumlarında  $2227\text{ cm}^{-1}$  de serbest izosiyant pikinin bulunmaması ise reçetedeki tüm diizosiyant monomerinin diol ile reaksiyona girdiğini ve böylelikle tükenerek bahsi geçen noktada pik vermediği böylelikle reaksiyonun sona erdiğini görülmektedir.

#### 4.2.Mekanik İncelemeler

Polioller ve poliizosiyantlar arasında katalizörler, köpükleştiriciler, yüzey aktif maddeler, alev geciktiriciler ve dolgu maddeleri gibi bazı katkı maddeleri yardımıyla üretilen poliüretan malzemeleri ısı yalıtımı ve otomotiv sektörleri gibi farklı sektörlerde kullanılmaktadır. Son zamanlarda, poliüretan ve kompozitleri ile ilgili çalışmalar büyük ölçüde arttırılmıştır. Poliüretan malzemelerin üretim maliyetlerini düşürmek için sıklıkladolgu maddeleri kullanılmaktadır. Dolgu maddeleri, ilave olarak poliüretan malzemelerinin bazı özelliklerini iyileştirebilir. Bununla birlikte,

alev geciktiricilerin ve dolgu maddelerinin poliüretan malzemelerle olan uyumlulukları ve bunların mekanik ve termal özelliklerine olumsuz etkileri konusunda dikkat gösterilmelidir[62].

Rama ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada uçucu kül dolu epoksi kompozitlerde gerilme mukavemeti, uçucu kül içeriği% 50'e kadar yükselir ve daha sonra azalır. Mukavemette meydana gelen bu azalma, uçucu kül parçacıklarının matriste yapışan etkisinden kaynaklanmaktadır[60].

Elde edilen poliüretan filmlerin gerilim mukavemetleri ve kopma anındaki uzama değerleri Tablo 4.1'de görülmektedir. Sonuçlara bakıldığında farklı diizosiyanatlar kullanılarak hazırlanan her iki poliüretan filmler için yapıya uçucu kül ilavesinin mekanik özelliklerde iyileşmeye sebep olduğu görülmektedir.

MDI diizosiyanatı kullanılarak hazırlanan PU1 kodlu örnekler için elde edilen değerlere bakıldığında uçucu kül ilavesi ile elde edilen filmlerin hem kopma mukavemetlerinde hemde kopmadaki uzama değerlerinde iyileşme olduğu görülebilir. Kullanılan uçucu külün yapıya kazandırdığı bu özellik polimerik kompozitlerin sergiledikleri bu alandaki üstünlük ile açıklanabilir. Bilindiği gibi polimerik kompozitlerin hazırlanmasında görev alan pek çok bileşen polimer matrisi ile gerçekleştirdiği etkileşimler ile malzemenin mekanik özelliklerine katkı sağlar. Çalışmamızda elde edilen sonuçlar irdelendiğinde uçucu külün poliüretan matris ile uyumlu olduğu ve yüksek etkileşim sebebiyle filmin mekanik özelliklerine önemli katkılar sağladığı görülmektedir. Uçucu külün miktarlarındaki değişimin mekanik özellikler üzerindeki etkisi dikkate alındığında öncelikle kullanılan uçucu külün ağırlıkça %2,5 ile % 15 oranında kullanımlarının olumsuz bir etki sağlamadığı tespit edildi. Bu aralık için ise mekanik mukavemet değerininuçucu kül içeriğinin %5'de olduğu noktada bir maksimum değere ulaştığı, yapıya daha yüksek oranda uçucu külün ilavesinin ise mekanik mukavemet değerlerinde kademeli olarak azalmaya sebep olduğu görülmektedir. Bu durum ilave edilen uçucu külün artan değerlerine bağlı olarak poliüretan film içerisinde etkin bir şekilde dağıtılamamasından kaynaklı aglomer oluşumu ve bunu takip eden poliüretan matris ile etkileşimdeki düşme ve oluşan aglomerlerin mekanik özellikler açısından bir zayıf nokta teşkiline sebep olduğu söylenebilir. Bu sonucun literatürde yer alan çalışmaların sonuçları ile uyumlu olduğu görülebilir [60, 63].

IPDI diizosiyanatı kullanılarak hazırlanan PU2 kodlu film örneklerine ait mekanik özellik değerlerine bakıldığında yukarıda bahsedilen karakteristik özelliklerin benzer şekilde sergilendiği görülmektedir.

Mekanik özellikler açısından bakıldığında, ağırlıkça %5 oranında uçucu kül içeren filmlerin sergiledikleri yüksek kopmada mukavemet ve kopmada uzama değerleri nedeniyle çalışma için en uygun orana sahip örnek olarak değerlendirilmektedir. Bunun yanında poliüretan filmlerde daha yüksek oranlarda uçucu kül kullanımının uçucu kül içermeyen örneklere kıyasla olumsuz bir etkiye yol açmadığı görülmektedir.

Özetle çalışmamıza konu olan uçucu külün incelenen aralıkta (ağırlıkça % 15 e kadar oranlarda) poliüretan filmlere ilavesinin filmin mekanik özelliklere katkı sağladığı bu katkının ise ağırlıkça % 5 oranında maksimuma ulaştığı söylenebilir. Uçucu külün bertaraf edilmesi gereken bir atık olduğu gerçeğinden yola çıkılarak, bu atığın polimer kompozit imalatında görece yüksek oranlarda kullanılabilirliğinin ortaya konması çalışmanın en önemli çıktısı olarak değerlendirilebilir.

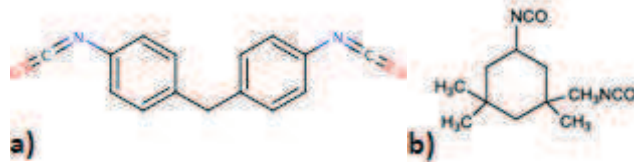
**Çizelge 10:** PU filmlerin mekanik analiz sonuçları

<b>Numune Mekanik Özellikler</b>	<b>PU1</b>	<b>PU1- 25</b>	<b>PU1- 50</b>	<b>PU1- 100</b>	<b>PU1- 150</b>	<b>PU2</b>	<b>PU2- 25</b>	<b>PU2- 50</b>	<b>PU2- 100</b>	<b>PU2- 150</b>
<b>Max.gerilme (MPa)</b>	1.97	2.11	3.18	2.19	2.02	1.85	2.29	3.84	2.55	2.29
<b>Uzama (%)</b>	1022	1233	1671	1439	1215	1012	1293	1744	1403	1293

### 4.3.Yanma Özelliklerinin İncelenmesi

#### 4.3.1. UL 94 Testi

UL94 standardına uygun gerçekleştirilen yanma testine göre saf poliüretan filmler ile uçucu kül ilaveli poliüretan filmler 10 sn boyunca alev maruz bırakılarak yanmaları gözlemlendi.



Şekil 4.3: a)MDI ve b)IPDI

Çizelge 11: PU1 ve PU2'nin yanma özelliklerinin karşılaştırılması

<b>MDI (PU1)</b>	Aleve maruz bırakılan film 10 sn geçmeden tükendi, alevli damlama gözlemlendi, numunenin tamamının bitmesinden dolayı söndü.
<b>IPDI (PU2)</b>	Aleve maruz bırakılan film 10 sn sonrasında alevin çekilmesi sonrasında söndü, numune tükenmedi. Alev çekildikten sonra, 5 sn alevli damlama gözlemlendi, sonrasında söndü.

MDI, yanıcı özelliğinden dolayı UL94'e göre hiçbir sınıfa giremezken IPDI'ın V2 sınıfına girdiği gözlemlendi.

Çizelge 12: Uçucu kül ilaveli PU filmlerin yanma özelliklerinin karşılaştırılması

<b>Uçucu kül ilaveli MDI bazlı filmler</b>	10 sn alev maruz bırakılan film, alev beki çekildikten sonra yanmanın ilerlemediği gözlemlendi, yanma sırasında alevli damlama gözlemlendi, sonrasında söndü. Isının etkisiyle 3 sn yanma gerçekleşti.
<b>Uçucu kül ilaveli IPDI bazlı filmler</b>	10 sn alev maruz bırakılan film, alev beki çekildikten sonra yanmanın ilerlemediği gözlemlendi, yanma sırasında alevli damlama gözlemlenmedi. Isının etkisiyle 2 sn yanma gerçekleşti.

Uçucu kül ilaveli olan MDI bazlı filmlerin UL94'e göre V2 sınıfına girdiği gözlenirken, uçucu kül ilaveli olan IPDI bazlı filmlerin ise V2 sınıfından V1 sınıfına girdiği gözlemlendi.

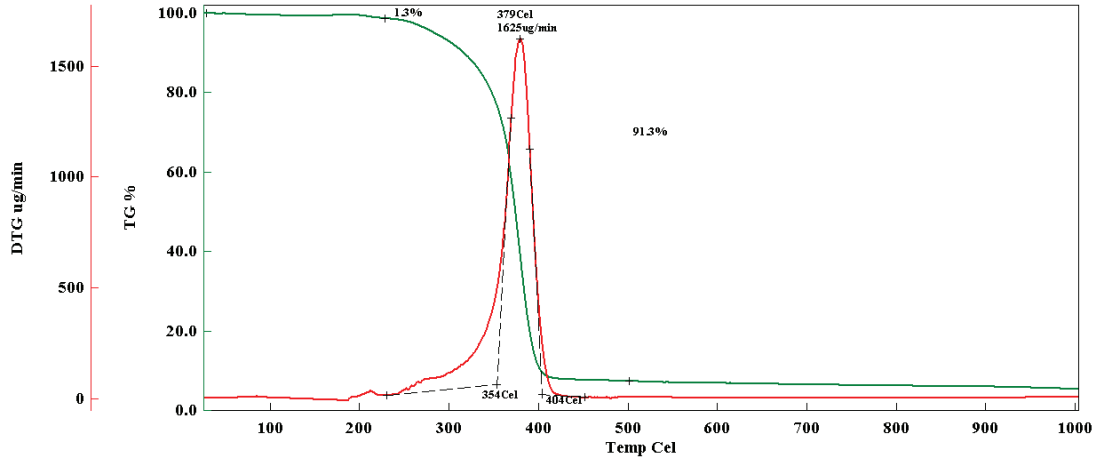
Uçucu kül ilavesiyle malzemenin UL94 standardına göre bir üst sınıfa çıkartılmasının başarılı olduğu gözlemlendi.

#### **4.4. Isıl Özelliklerin İncelenmesi**

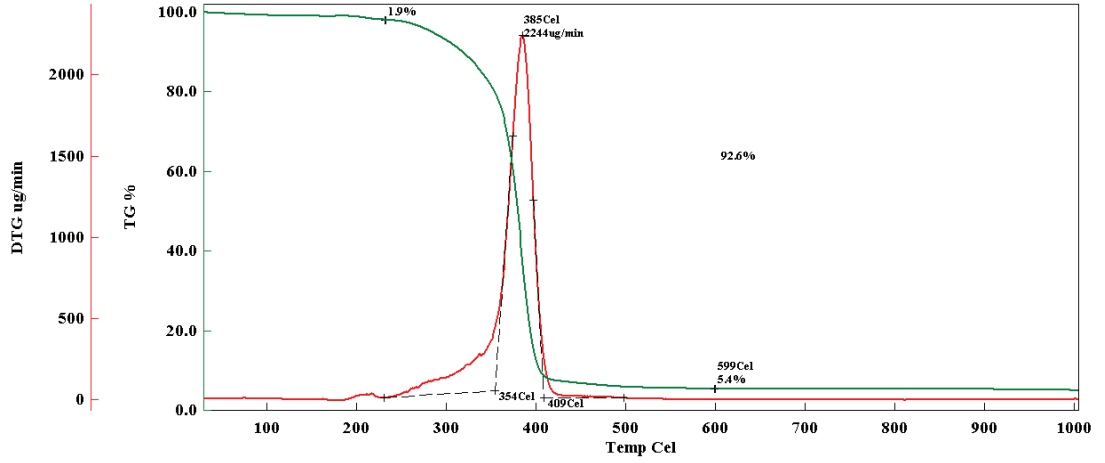
##### **4.4.1. Isıl Bozunma**

Termal bozunma çalışmaları, poliüretan malzemelerin yanıcılık, yanma ve alev geciktirme özelliklerini araştırmakla yakından ilgilidir.

Şekil 4.4'te saf poliüretan ve Şekil 4.5'de % 5 oranında uçucu kül içeren uçucu kül-poliüretan filmin termal bozunmasını göstermektedir. TG-DTG eğrileri hem poliüretan filmi hem de uçucu kül-poliüretan filminde tek adımlı bozulmayı gösterir. Sıcaklık, hem poliüretan hem de uçucu kül-poliüretan için 220°C' ye ulaşana kadar önemli bir ağırlık kaybı olmamıştır. Poliüretan ve uçucu kül-poliüretan'ın bozunma aşamalarının 200°C de başladığı 400°C üzeri sıcaklıkta malzemelerinin tamamen tükenmesi nedeniyle sonlandırıldığı gözlemlendi. Uçucu kül içeren poliüretan filmin, saf poliüretan filme ait değerlere kıyasla, bozunmanın başladığı sıcaklığı 6°C kadar daha yukarı taşıyarak termal kararlılığa katkı sağladığı gözlemlendi. Maksimum ağırlık kaybı oranının meydana geldiği sıcaklık, uçucu kül ilavesiyle 379°C'den 385°C' ye kaydırıldı. Bu durum, poliüretandan uçucu bozunma ürünlerinin kaçışını geciktiren, uçucu külün bariyer etkisi ile açıklanabilir.

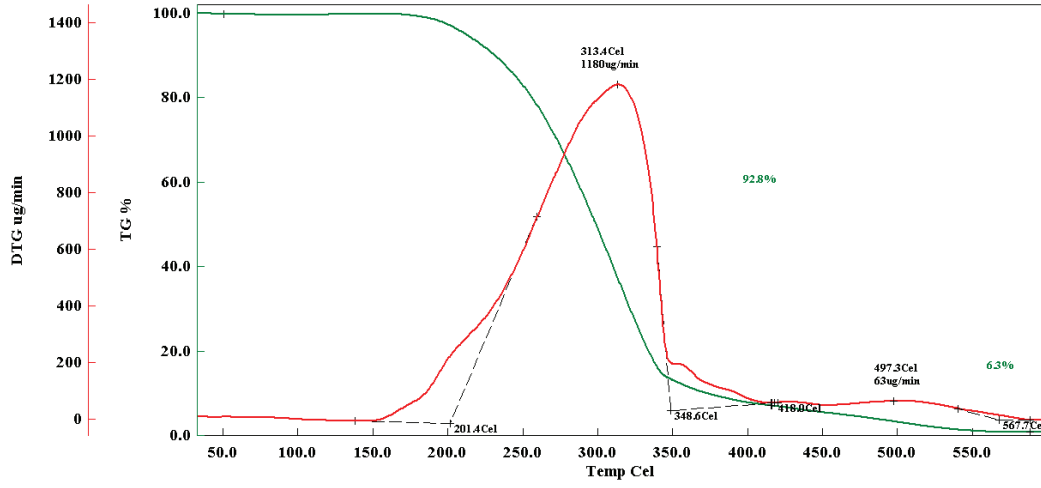


Şekil 4.4: PU1

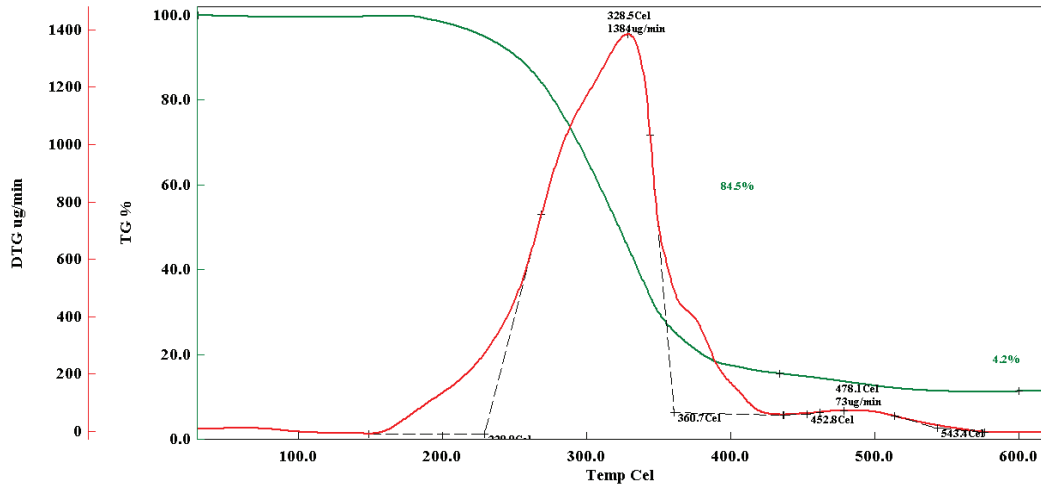


Şekil 4.5: PU1-50

Şekil 4.6’da saf poliüretan ve şekil 4.7’de% 5 oranında uçucu kül içeren uçucu kül-poliüretan filmin termal bozunmasını göstermektedir. TG-DTG eğrileri hem poliüretan filmi hem de uçucu kül-poliüretan filminde tek adımlı bozulmayı gösterir. Sıcaklık, hem poliüretan hem de uçucu kül-poliüretan için 150°C' ye ulaşana kadar önemli bir ağırlık kaybı olmamıştır. Poliüretan ve uçucu kül-poliüretan’ın bozunma aşamalarının 200 °C de başladığı 340°C üzeri sıcaklıkta malzemelerinin tamamen tükenmesi nedeniyle sonlandığı gözlemlendi. Uçucu kül içeren poliüretan filmin, saf poliüretan filme ait değerlere kıyasla, bozunmanın başladığı sıcaklığı 15°Ckadar daha yukarı taşıyarak termal kararlılığa katkı sağladığı gözlemlendi. Maksimum ağırlık kaybı oranının meydana geldiği sıcaklık, uçucu kül ilavesiyle ilk adımda 313.4°C’den 328.5°C’ya kaydırıldı. Bu durum, poliüretandan uçucu bozunma ürünlerinin kaçışını geciktiren, uçucu külün bariyer etkisi ile açıklanabilir.



Şekil 4.6: PU2



Şekil 4.7: PU2-5

#### 4.4.2. Isıl Geçişler

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı ile yapılan incelemelerden MDI ve IPDI esaslı poliüretan kaplamalara uçucu kül ilavesinin ısıl geçiş değerlerinde bir değişime sebep olmadığı tespit edildi.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kömürle çalışan elektrik santrallerinin bir atığı olarak temin edilebilen uçucu küllerin kullanılması çevre kirliliğini azaltmak ve poliüretan polimerin yanma dayanımı özelliklerini arttırmak için birincil hedef olmuştur.

Çalışmamızda atık uçucu kül parçacıklarının, prepolimer tekniği ile etkili bir şekilde polimer matrisine dahil edilebileceği gösterilmiştir. Poliüretan eldesinde petrokimya kaynaklı polioller olan polieter polioller (PPG) kullanılmıştır. PPG düşük hidroksil sayısına sahiptir ve diizosiyanat ile polimerleşme sonrası yapıda az sayıda poliüretan bağı oluşur. Bu nedenle esnek ve mukavemeti yüksek olmayan polimer elde edilir. Diizosiyanat olarak da MDI ve IPDI kullanılmıştır. MDI sahip olduğu iki aromatik yapısı ile IPDI'ya kıyasla daha sert yapıları polimerlerin elde edilmesini sağlar.

İzosiyanat ile polioller karışımının index değeri 1,00-1,20 aralığında hesaplanarak reaksiyon ortamına DBTDL katalizörü ilave edilmiştir. DBTDL poliüretan reaksiyonlarında en sık kullanılan ve etkili bir katalizördür. Çözelti döküm yöntemiyle cam petri kaplara yaklaşık 1,5 mm kalınlığında dökülmüştür. Daha sonra oda sıcaklığında kürlenmeye bırakılmıştır.

Polimer matrisi aracılığıyla çeşitli miktarlarda uçucu kül parçacıkları ( ağırlıkça %2,5,5,10 ve 20) dahil edilmiştir ve sonuçlar saf poliüretan film ile karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmada çevresel atık olan uçucu küllerin atık olmaktan çıkıp katma değerli bir dolgu malzemesi haline dönüştürülmesi hemde ilave edildiği poliüretan kaplamalarda yanma ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlarına ulaşıldığı sonucuna varılmıştır.



## KAYNAKÇA

- [1] **YURTSEVEN, R., A.R. TARAKCILAR, and M. TOPÇU**, Dolgu Maddesi Olarak Kullanılan Farklı Uçucu Küllerin Sert Poliüretan Köpük Malzemelerin Mekanik Özellikleri İle Isıl Ve Yanma Davranışları Üzerine Etkileri. Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 2013. **28**(4).
- [2] **Szycher, M.**, Szycher's handbook of polyurethanes. 1999: CRC press.
- [3] <http://www.bayer.com/about-bayer/history/biographies/otto-bayer/page1221.htm> 15.01.2007.
- [4] <https://www.thoughtco.com/history-of-polyurethane-otto-bayer-4072797>. 20.06.2006.
- [5] **Rogulska, M., et al.**, Studies on thermoplastic polyurethanes based on new diphenylethane-derivative diols. I. Synthesis and characterization of nonsegmented polyurethanes from HDI and MDI. European Polymer Journal, 2006. **42**(8): p. 1786-1797.
- [6] **C. S. Schollenberger**, t.B.F.G., U.S. Patent., 05.10.1955.
- [7] **Hinrichsen, G.**, Polyurethane handbook . Edited by G. Oertel, Hanser Publishers, Munich 1993, 770 pp., DM 358, ISBN 3-446-17198-3. Acta Polymerica, 1994. **45**(5): p. 398-398.
- [8] **Ahmaruzzaman, M.**, A review on the utilization of fly ash. Progress in energy and combustion science, 2010. **36**(3): p. 327-363.
- [9] **Mark, H.F.**, Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Dielectric heating to emulsion. Vol. 5. 1966: Interscience Publishers.
- [10] **Saçak, M.**, Polimer kimyası. 2004: Gazi Kitabevi.
- [11] **Saçak, M.**, Polimer Teknolojisi. 2012: Gazi Kitabevi.
- [12] <**Hepburn, C.**, "Polyurethane elastomers, 2nd ed.", Elsevier Applied Science, London and New York, 1-40 (1992)..pdf>.
- [13] **Lamba, N.M., K.A. Woodhouse, and S.L. Cooper**, Polyurethanes in biomedical applications. 1997: CRC press.

- [14] **Ahamad, S., et al.**, Studies on a newly developed linseed oil-based alumina-filled polyesteramide anticorrosive coating. *Journal of applied polymer science*, 1999. **72**(13): p. 1679-1687.
- [15] **Kricheldorf, H., O. Nuyken, and G. Swift**, Crosslinking and polymer networks. *Handbook of Polymer Synthesis*, 2005.
- [16] **Chanda, M.**, *Advanced polymer chemistry: a problem solving guide*. 2000: Marcel Dekker.
- [17] **Li, F., et al.**, Study on the synthesis of high elongation polyurethane. *European polymer journal*, 1998. **34**(1): p. 59-66.
- [18] **Koutsky, J.A., N. Hien, and S.L. Cooper**, Some results on electron microscope investigations of polyether-urethane and polyester-urethane block copolymers. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, 1970. **8**(5): p. 353-359.
- [19] **Xu, M., et al.**, Structure and morphology of segmented polyurethanes: 4. Domain structures of different scales and the composition heterogeneity of the polymers. *Polymer*, 1987. **28**(13): p. 2183-2189.
- [20] **Sun, Y.-S., et al.**, Complementary SAXS and SANS for structural characteristics of a polyurethane elastomer of low hard-segment content. *Physica B: Condensed Matter*, 2006. **385**: p. 650-652.
- [21] <http://www.poliuretanos.com.br/Ingles/Chapter1/131Isocyanates.htm> 2006.
- [22] **Andersson, A., et al.**, Vibration and acoustic damping of flexible polyurethane foams modified with a hyperbranched polymer. *Journal of Cellular Plastics*, 2010. **46**(1): p. 73-93.
- [23] **Özdemir, Y.**, *Surface Modification and Biocompatibility Studies of Polyurethane Membranes*. 2001.
- [24] **Odian, G.**, *Principles of polymerization*. 2004: John Wiley & Sons.
- [25] **Yamasaki, S., et al.**, Effects of polymerization method on structure and properties of thermoplastic polyurethanes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2007. **45**(7): p. 800-814.
- [26] **Zlatanić, A., et al.**, Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004. **42**(5): p. 809-819.
- [27] **Tsai, Y.M., T.L. Yu, and Y.H. Tseng**, Physical properties of crosslinked polyurethane. *Polymer International*, 1998. **47**(4): p. 445-450.

- [28] **Ulubayram, K. and N. Hasirci**, Polyurethanes: effect of chemical composition on mechanical properties and oxygen permeability. *Polymer*, 1992. **33**(10): p. 2084-2088.
- [29] **Sriram, V., et al.**, Synthesis and characterization of cationomeric AB crosslinked polyurethane polymers based on different chain extenders. *Reactive and Functional Polymers*, 2005. **64**(1): p. 25-34.
- [30] **Dwan'Isa, J.-P.L., et al.**, Novel biobased polyurethanes synthesized from soybean phosphate ester polyols: thermomechanical properties evaluations. *Journal of Polymers and the Environment*, 2003. **11**(4): p. 161-168.
- [31] **Ferguson, J. and Z. Petrovic**, Thermal stability of segmented polyurethanes. *European Polymer Journal*, 1976. **12**(3): p. 177-181.
- [32] **Joshi, V.P.**, Studies on synthesis & characterization of thermoplastic polyurethane urea copolymers. 2009, CSIR-National Chemical Laboratory, Pune, India.
- [33] **Krol, P.**, Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Progress in materials science*, 2007. **52**(6): p. 915-1015.
- [34] **Kultys, A., et al.**, The synthesis and characterization of new thermoplastic poly (carbonate-urethane) elastomers derived from HDI and aliphatic–aromatic chain extenders. *European Polymer Journal*, 2009. **45**(9): p. 2629-2643.
- [35] **Singh, K.P., et al.**, Vapor-phase adsorption of hexane and benzene on activated carbon fabric cloth: equilibria and rate studies. *Industrial & engineering chemistry research*, 2002. **41**(10): p. 2480-2486.
- [36] **Ahmaruzzaman, M.**, Role of fly ash in the removal of organic pollutants from wastewater. *Energy & Fuels*, 2009. **23**(3): p. 1494-1511.
- [37] **Chai, J.-C., K. Onitsuk, and S. Hayashi**, Cr (VI) concentration from batch contact/tank leaching and column percolation test using fly ash with additives. *Journal of hazardous materials*, 2009. **166**(1): p. 67-73.
- [38] **Şengül, Ü.**, Uçucu Kül ve Çevresel Etkileri. 2007.
- [39] **Kim, H.J., et al.**, Composite electrospun fly ash/polyurethane fibers for absorption of volatile organic compounds from air. *Chemical engineering journal*, 2013. **230**: p. 244-250.
- [40] **Visa, M., C. Bogatu, and A. Duta**, Simultaneous adsorption of dyes and heavy metals from multicomponent solutions using fly ash. *Applied Surface Science*, 2010. **256**(17): p. 5486-5491.

- [41] **Sultana, P., et al.**, Development of iron oxide and titania treated fly ash based ceramic and its bioactivity. *Materials Science and Engineering: C*, 2012. **32**(6): p. 1358-1365.
- [42] **Cicek, T. and M. Tanriverdi**, Lime based steam autoclaved fly ash bricks. *Construction and Building Materials*, 2007. **21**(6): p. 1295-1300.
- [43] **Cetin, B., A.H. Aydilek, and Y. Guney**, Stabilization of recycled base materials with high carbon fly ash. *Resources, Conservation and Recycling*, 2010. **54**(11): p. 878-892.
- [44] **Nascimento, M., P.S.M. Soares, and V.P. de Souza**, Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method. *Fuel*, 2009. **88**(9): p. 1714-1719.
- [45] **Alkan, C., et al.**, A study on the production of a new material from fly ash and polyethylene. *Resources, conservation and recycling*, 1995. **13**(3-4): p. 147-154.
- [46] **Telesca, A., et al.**, Flue gas desulfurization gypsum and coal fly ash as basic components of prefabricated building materials. *Waste management*, 2013. **33**(3): p. 628-633.
- [47] **Vassilev, S.V. and C.G. Vassileva**, A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour. *Fuel*, 2007. **86**(10): p. 1490-1512.
- [48] **Güler, G., et al.**, Uçucu Küllerin Özellikleri ve Kullanım Alanları. *Türkiye*, 2005. **19**: p. 419-423.
- [49] **Soyama, M., K. Inoue, and M. Iji**, Flame retardancy of polycarbonate enhanced by adding fly ash. *Polymers for Advanced Technologies*, 2007. **18**(5): p. 386-391.
- [50] **Rama, S.R. and S. Rai**, Mechanical and fractographic studies on fly ash-filled hydroxyl-terminated polyurethane-toughened epoxy composites. *Journal of composite materials*, 2009. **43**(26): p. 3231-3238.
- [51] **Viswanathan, V., et al.**, Challenges and advances in nanocomposite processing techniques. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2006. **54**(5): p. 121-285.
- [52] **Zanetti, M., S. Lomakin, and G. Camino**, Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000. **279**(1): p. 1-9.
- [53] **Nagata, K., et al.**, Influence of polarity of polymer on inorganic particle dispersion in dielectric particle/polymer composite systems. *Journal of applied polymer science*, 1995. **56**(10): p. 1313-1321.

- [54] **Godovski, D.Y.**, Electron behavior and magnetic properties of polymer nanocomposites, in *Thermal and Electrical Conductivity of Polymer Materials*. 1995, Springer. p. 79-122.
- [55] **Gu, J., G. Wu, and Q. Zhang**, Preparation and damping properties of fly ash filled epoxy composites. *Materials Science and Engineering: A*, 2007. **452**: p. 614-618.
- [56] **Xu, Z., et al.**, Novel preparation and mechanical properties of rigid polyurethane foam/organoclay nanocomposites. *Journal of applied polymer science*, 2007. **106**(1): p. 439-447.
- [57] **Chow, J.-D., et al.**, Recycling and application characteristics of fly ash from municipal solid waste incinerator blended with polyurethane foam. *Environmental Engineering Science*, 2008. **25**(4): p. 461-474.
- [58] **Nath, D., et al.**, Surface-coated fly ash used as filler in biodegradable poly (vinyl alcohol) composite films: Part 1—The modification process. *Applied Surface Science*, 2010. **256**(9): p. 2759-2763.
- [59] **Satapathy, S., A. Nag, and G.B. Nando**, Thermoplastic elastomers from waste polyethylene and reclaim rubber blends and their composites with fly ash. *Process Safety and Environmental Protection*, 2010. **88**(2): p. 131-141.
- [60] **Rama, S.R. and S. Rai**, Studies on physicomechanical properties of fly ash-filled hydroxyl-terminated polyurethane-toughened epoxy composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2010. **29**(14): p. 2099-2104.
- [61] **Deepthi, M., et al.**, Mechanical and thermal characteristics of high density polyethylene–fly ash Cenospheres composites. *Materials & Design*, 2010. **31**(4): p. 2051-2060.
- [62] **Tarakçılar, A.R.**, The effects of intumescent flame retardant including ammonium polyphosphate/pentaerythritol and fly ash fillers on the physicomechanical properties of rigid polyurethane foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. **120**(4): p. 2095-2102.
- [63] **Kim, H.J., et al.**, Fly ash/polyurethane thin film for the adsorption of volatile organic compounds (VOCs) from air. *Fibers and Polymers*, 2014. **15**(7): p. 1393-1398.







## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad:** Hilal GÜNDÜZ

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Yeşilyurt-MALATYA / 07.11.1991

**Adres:**Kazım Karabekir MahallesiŞehit Ömer Faydalı Cad. Açelya Sk. No:2  
Merkez/YALOVA

**E-posta:**[hilalgunduzz@gmail.com](mailto:hilalgunduzz@gmail.com)

**Lisans:** Yalova Üniversitesi, Polimer Mühendisliği

### Mesleki Deneyim:

BAP Proje Araştırmacısı: Poliüretan Esaslı Kaplamaların Yanma Dayanımının Geliştirilmesi Ve Yalıtım Malzemesi Uygulamaları (Proje No: .....)

### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR

**H. Gunduz, M.A. Kaya,** “Uçucu Kül İçeren Poliüretan Kaplamaların Hazırlanması Mekanik, Isıl Ve Yanma Özelliklerinin Belirlenmesi”, 29. Ulusal Kimya Kongresi, 2017 Ankara, Turkey,