

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞAL KAYNAKLI POLİOL İÇEREN POLİÜRETANLARIN
HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hamdi SEVİM

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

OCAK 2018

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞAL KAYNAKLI POLİOL İÇEREN POLİÜRETANLARIN
HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Hamdi SEVİM
(135101005)**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

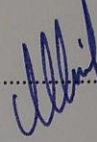
Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Mehmet Arif KAYA

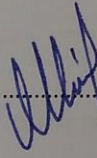
OCAK 2018

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 135101005 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Hamdi SEVİM**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**DOĞAL KAYNAKLI POLİOL İÇEREN POLİÜRETANLARIN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

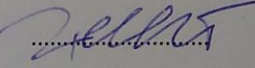
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Mehmet Arif KAYA
Yalova Üniversitesi

.....


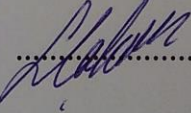
Jüri Üyeleri : Yrd. Doç. Dr. Mehmet Arif KAYA
Yalova Üniversitesi

.....


Yrd. Doç. Dr. Mithat ÇELEBİ
Yalova Üniversitesi

.....


Doç. Dr. Fatih ÇAKAR
Yıldız Teknik Üniversitesi

.....


Teslim Tarihi : 22 Aralık 2017
Savunma Tarihi : 30 Ocak 2018





Eşime ve oğluma,



ÖNSÖZ

Bu tez çalışması süresince, bilgi ve deneyimleriyle bana her konuda destek olan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet ARİF KAYA'ya teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Ayrıca jüri üyelerim sayın Yrd. Doç. Dr. Mithat ÇELEBİ ve Doç. Dr. Fatih ÇAKAR hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirdiğim HÜRKİMSA KİMYA A.Ş.'ye ve laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen ve her an yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2018

Hamdi SEVİM
(Kimyager)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı.....	1
2. POLİÜRETAN KİMYASI	3
3. POLİOLLER	5
3.1 Poliollerin Genel Özellikleri	8
3.1.1 Hidroksil sayısı	8
3.1.2 Fonksiyonalite.....	9
3.1.3 Eşdeğer ağırlık	10
3.1.4 Asit sayısı.....	10
3.1.5 Viskozite	10
3.2 Poliöl Yapısının Poliüretan Özelliklerine Etkisi.....	10
3.2.1 Poliölün fonksiyonalitesinin etkisi.....	11
3.3 Polieter Polioller	11
3.3.1 Mannic bazlı polieter polioller.....	11
3.3.2 Gliserol bazlı polieter polioller	13
3.3.3 Sukroz bazlı polieter polioller.....	13
3.3.4 Sorbitol bazlı polieter polioller	14
3.3.5 Bitkisel yağ bazlı polieter polioller.....	14
3.4 Poliester Polioller	15
4. İZOSİYANATLAR	17
4.1 Aromatik İzosiyanatlar.....	19
4.2 Alifatik İzosiyanatlar.....	22
5. DOLGU MALZEMELERİ	23
5.1 Kalsit	24
5.2 Barit.....	24
5.3 Talk	24
6. POLİMERİZASYON TEKNİKLERİ	25
6.1 Tek Vuruş Tekniği	25
6.2 Pre-polimer Tekniği	25
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
7.1 Kimyasallar	27
7.2 Karakterizasyon Yöntemleri	29
7.2.1 Hidroksil sayısı	29
7.2.2 NCO sayısı	31
7.2.3 Su tayini	32
7.2.4 Fourier transform infrared spektroskopisi	33

7.2.5 Çekme kopma mekanik test cihazı	34
7.2.6 Boyutsal kararlılık testi.....	35
7.3 Poliüretanların Sentezi	35
7.3.1 Poliüretan filmlerde dolgu kullanılması	39
8. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	43
8.1 Spektroskopik İncelemeler	43
8.2 Mekanik İncelemeler.....	44
8.3 Değerlendirme	47
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	51



KISALTMALAR

DBTDL	: Dibütiltin dilaurat
BDO	: 1,4-Bütandiol
DEG	: Dietilen glikol
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HDI	: Hekza metilen diizosiyanat
HMDI	: 4,4- Disikloheksil diizosiyanat
IPDI	: İzopren diizosiyanat
MEG	: Mono etilen glikol
MDI	: Metilen difenil diizosiyanat
PC	: Polikarbonat
PEG	: Polietilen glikol
PU	: Poliüretan
PUD	: Dolgulu poliüretan
PPG	: Polipropilen glikol
TEA	: Tri etilen amin
TDI	: Toluen diizosiyanat



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Poliüretan segment yapısı.....	3
Şekil 3.1 : Poliüretanlarda kullanılan polioller türleri.....	6
Şekil 3.2 : Polieter poliollerin doymamışlık formları.....	7
Şekil 3.3 : Hidroksil grubunun ftalik anhidrit ile reaksiyonu.....	8
Şekil 3.4 : Fonksiyonel poliollerin genel yapısı.....	9
Şekil 3.5 : Mannic bazının üretim prosesi.....	12
Şekil 3.6 : Poligliserolden polieter poliollerin üretimi.....	13
Şekil 3.7 : Sukroz polieter poliollerin yapısı.....	14
Şekil 3.8 : Sorbitol polieter poliollerin yapısı.....	14
Şekil 3.9 : Hint yağı eldesi.....	15
Şekil 4.1 : İzosiyanatların küresel market payı.....	17
Şekil 4.2 : İzosiyanatların alkolle ile reaksiyonu.....	18
Şekil 4.3 : İzosiyanatların su ile reaksiyonu.....	18
Şekil 4.4 : İzosiyanatların karboksilik asitlerle reaksiyonu.....	18
Şekil 4.5 : İzosiyanatların formik asit ile reaksiyonu.....	18
Şekil 4.6 : Polimerik MDI kimyasal yapısı.....	20
Şekil 4.7 : Ham MDI kimyasal yapısı.....	20
Şekil 4.8 : Saf MDI izomerleri.....	21
Şekil 4.9 : TDI izomerleri.....	21
Şekil 4.10 : HMDI kimyasal yapısı.....	22
Şekil 4.11 : HDI kimyasal yapısı.....	22
Şekil 4.12 : IPDI kimyasal yapısı.....	22
Şekil 6.1 : Prepolimer sentez reaksiyonu.....	26
Şekil 7.1 : (a) Sorbitol, (b) Sukroz, (c) Hint yağı, (d) Gliserin'in kimyasal yapıları.....	28
Şekil 7.2 : Titroline 7750 otomatik OH titratörü.....	31
Şekil 7.3 : Titroline 7750 Karl Fischer su tayin cihazı.....	33
Şekil 7.4 : FTIR-ATR spektroskopisi.....	34
Şekil 7.5 : DEVOTRANS çekme-basma test cihazı.....	35
Şekil 7.6 : Poliüretan sentezi akış diyagramı.....	37
Şekil 7.7 : PU film döküm kalıbı.....	38
Şekil 8.1 : TDI ve PU-4'ün FTIR spektrumu.....	43
Şekil 8.2 : MDI ve PU-5'in FTIR spektrumu.....	44



TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 : Polieter poliöl üretiminde kullanılan başlatıcılar.	7
Tablo 3.2 : Poliester poliöl üretiminde kullanılan başlıca hammaddeler.....	16
Tablo 4.1 : Poliüretan reaksiyonlarında kullanılan başlıca katalizörler.....	19
Tablo 5.1 : Bazı mineral dolgu maddelerinin genel özellikleri.	23
Tablo 5.2 : Bazı mineral dolgu maddelerinin yağ emme oranları.	24
Tablo 7.1 : Kullanılan polioller ve özellikler.....	27
Tablo 7.2 : Kullanılan diizosiyanatlar ve özellikler.....	28
Tablo 7.3 : PU filmlerin karışım oranları.....	38
Tablo 7.4 : PU- dolgu karışım oranları.	41
Tablo 8.1 : PU filmlerin mekanik analiz sonuçları.	45
Tablo 8.2 : Dolgu ilaveli PU filmlerin mekanik analiz sonuçları.....	46
Tablo 8.3 : Boyutsal kararlılık test sonuçları	47



DOĞAL KAYNAKLI POLİOL İÇEREN POLİÜRETANLARIN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

ÖZET

Poliüretanlar, darbe dayanımı, kimyasal direnç, esneklik gibi özellikleri ile kaplama, izolasyon, otomotiv, tekstil, dekorasyon gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sektörde kullanım alanına göre sert, esnek, yarı esnek(integral) sistemler olarak gruplandırılırlar. Üretimlerinde çeşitli kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip poliollerin ve diizosiyanatların kullanılması farklı özelliklere sahip poliüretan ürünler elde edilmesini sağlar. Poliüretan sentezinde kullanılan hammaddelerin büyük bir kısmı petrokimya kaynaklıdır.

Son yıllarda kimya alanında yapılan çalışmalar yenilenebilir kaynaklar üzerindedir. Kimyasal hammaddelerin biyobozunur ve ekonomik olması tercih edilmektedir. Bu tez çalışmasında petrokimya ürünlerine alternatif olarak bitkisel(doğal) ve bitkisel yağ bazlı poliollerin ekonomik ve petrokimyaya olan bağımlılığı azaltması nedeni ile poliüretan sistemlerde kullanılması amaçlanmıştır. Doğal ve yağ bazlı polioller (sorbitol-gliserol bazlı polieterler, castor oil, gliserol vb.) yapılarındaki trigliseritler ile poliüretan yapısında çapraz bağlar oluşturarak mukavemetini, sahip olduğu uzun ve esnek alifatik zincirler darbe sönümleyici özelliğini arttırarak poliüretan yapısına üstün özellikler sağlamaktadır.

Çalışmada poliüretan filmler tek-vuruş tekniği ile elde edildi. Diizosiyanat olarak toluen diizosiyanat (TDI) ve metilen difenil diizosiyanat (MDI), petrokimya kaynaklı poliollerin kaynağı olarak polipropilen glikol (PPG), doğal kaynaklı poliollerin kaynağı olarak sukroz, sorbitol, gliserol bazlı polieter polioller ve hint yağı kullanıldı. Katalizör olarak dibutil-tin-dilaurat (DBTDL), inorganik dolgu olarak kalsit, barit, talk tercih edildi. Poliüretan filmlerin kürlenme sonrası karakterizasyonu Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile mekanik analizleri universal test cihazı ile gerçekleştirildi.

Yapılan karakterizasyon analizlerinde doğal kaynaklı poliollerin petrokimyasal kaynaklı poliollere göre poliüretan yapısında daha fazla çapraz bağlanma gerçekleştirmesi nedeni ile malzeme mukavemetini arttırdığı gözlemlendi. Ayrıca hint yağının kullanıldığı örneklerde mekanik mukavemetin artmasının yanında elastikiyet özelliğinin kaybedilmediği görüldü.

İnorganik dolgular ile elde edilen filmlere uygulanan iklimlendirme testi sonucunda dolgunsuz filmlere göre daha az büzülme gerçekleştiği tespit edildi.



PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYURETHANE MATERIALS CONTAINING NATURAL POLYOLS

SUMMARY

Polyurethanes are widely used in applications such as coating, insulation, automotive, textile, decoration with properties such as impact resistance, chemical resistance and flexibility. They are classified as rigid, flexible, integral (semi-flexible) systems according to their usage in the sector. The use of polyols and diisocyanates with various chemical and physical properties in their production allows the production of polyurethane products with different properties. Most of the raw materials used in polyurethane synthesis are from petrochemical sources.

Recently, it has been seen studies in the field of polymer chemistry are focused on renewable raw materials. It is preferred that chemical raw materials be biodegradable and economical. In this study, as an alternative to petrochemical products, it is aimed to use polyols based on vegetable (natural) and vegetable oil based polyols for economic and petrochemical dependency reduction. Long and flexible aliphatic chains which have strength by forming cross-linkages in the polyurethane structure with triglycerides in natural and oil-based polyols (sorbitol-glycerol based polyethers, castor oil, glycerol etc.) provide superior properties to polyurethane structure by increasing impact resistance. The polyurethanes containing natural polyols are reinforced with inorganic fillers to obtain products with more economical and various mechanical properties and the effects of fillers and natural polyols on the product properties have been investigated.

Polyurethane films were obtained by one-shot technique. Toluene diisocyanate (TDI) and methylene diphenyl diisocyanate (MDI) as diisocyanates, polypropylene glycol (PPG) of petrochemical-derived as polyol, sucrose as natural polyol, sorbitol, glycerol based polyether polyols and castor oil were used. Dibutyl-tin-dilaurate (DBTDL) was used as the catalyst. Calcite, barite and talc are preferred as inorganic fillers. The characterization of the polyurethane films after curing was carried out by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The mechanical analyzes were carried out with a tensile testing machine.

Films obtained from the combination of PPG / TDI, PPG / MDI in the study a comparison of the mechanical properties of the PPG-natural-origin polyol mixture with the TDI and MDI in combination with the film obtained. In the same combinations inorganic filler was added and the mechanical properties were compared with the films without addition.

In the characterization analyzes, it was observed that natural polyols increased cross-linking of polyurethane structure compared to petrochemical-derived polyols to increase material strength. In addition, it has been found that the strength of the castor oil increases as well as the elasticity property.

It has been found that the conditioning test applied to films obtained with inorganic fillers results in less shrinkage compared to unfilled films.



1. GİRİŞ

Poliüretanlar üstün fiziksel, kimyasal, mekanik özellikleri ile birçok kullanım alanına sahiptirler. Yapılarını oluşturan polioller ve izosiyanat tercihine göre esnek, sert, yarı esnek yapıda polimerik malzemeler elde edilebilir. Yapısını oluşturan bu temel iki hammadde ile birlikte kullanılan çapraz bağlayıcı, katalizör ve inorganik dolgular çok çeşitli yapıda poliüretanların elde edilebilirliğini sağlar.

İzosiyanat ve hidroksil bileşiklerindeki reaksiyon 19. yüzyılda tespit edildi. Dioller ile diizosiyanatlar arasında katılma polimerizasyonu ile oluşan poliüretanın temel kimyası 1930'ların sonlarında Otto Bayer tarafından keşfedildi. Poliüretanların ilk ticari uygulamaları 1945 ile 1947 arasında elastomerler, kaplamalar ve yapıştırıcılar, takiben 1953 yılında esnek poliüretan köpükler ve 1957'de sert poliüretanlardır (R. David, 2013). O zamanlardan bu günlere kadar poliüretanlar popülerliğini giderek arttırmıştır ve günümüzde ayakkabı, ısı ve ses izolasyonu, otomotiv, tekstil, medikal, mobilya gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.1 Tezin Amacı

Son yıllarda kimya alanında yapılan çalışmalar yenilenebilir kaynaklar üzerindedir. Kimyasal hammaddelerin biyobozunur ve ekonomik olması tercih edilmektedir. Poliüretan üretiminde kullanılan temel iki hammadde izosiyanatlar ve poliollerdir. Kullanılan poliollerin büyük bir kısmı petrokimya türevidir. Bu tez çalışmasında petrokimya ürünlerine alternatif olarak kullanılacak bitkisel (doğal) ve bitkisel yağ bazlı polioller hem ekonomiktir hem de petrokimyaya olan bağımlılığı azaltmaktadır. Doğal ve yağ bazlı polioller (sorbitol-gliserol bazlı polieterler, hint yağı, gliserol vb.) yapılarındaki trigliseritler ile poliüretan yapısında çapraz bağlar oluşturarak mukavemetini, sahip olduğu uzun ve esnek alifatik zincirler darbe sönümleyici özelliğini arttırmaktadır.

Tez çalışmasında doğal kaynaklı polioller içeren poliüretanlar kalsit, barit, talk ile takviyelendirilerek daha ekonomik ve çeşitli mekanik özelliklere sahip ürünler elde edilecektir.

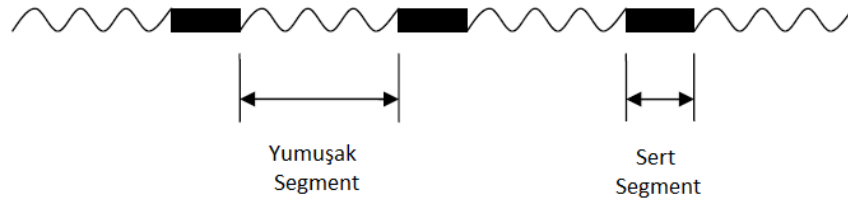
Kullanılacak dolgu malzemelerinin ve kullanılan doğal poliollerin ürün özelliklerine etkileri incelenecektir. Poliüretan malzemedен istenilen özellikler için ne tür doğal kaynaklı polioller ve dolgular tercih edilebileceği konusunda yol gösteren bir çalışma olacaktır.



2. POLİÜRETAN KİMYASI

Poliüretanlar, dioller ile diizosiyanatların katılma polimerizasyonu ile oluşurlar. Dioller poliüretan yapısının yumuşak segmentini, üretan bağları ise sert segmentini oluştururlar. Lineer yapılı poliüretan polimer yapısı elde edilmek istendiğinde dioller ve diizosiyanatlar tercih edilir. Çapraz bağlı ve dallanmış bir yapı elde edebilmek için trioller, çok fonksiyonlu polioller ve triizosiyanatlar tercih edilir. Poliüretan reaksiyonları katalizörsüz veya katalizörlü oda sıcaklığında gerçekleştirilebildiği gibi ısı ile de gerçekleştirilebilir.

Poliüretanlarda kullanılan polioller, izosiyanatlar, zincir uzatıcılar ve katalizörlerin yapıları reaksiyon profilini etkiler. Örneğin; kullanılan izosiyanatın aromatik yapılı olması alifatik yapılı izosiyanatlara kıyasla daha mukavemetli poliüretan elde edilmesine olanak sağlar. Trioller veya çok fonksiyonlu(4,6,8) polioller tercih edildiğinde yapıda gerçekleşecek çapraz bağlanmalar ve dallanmış yapılar düz zincirli yapılara göre daha mukavemetlidir ve yırtılma direnci yüksektir. Kullanılabilecek çok fonksiyonlu amin katalizörler yapıda üretan bağına göre daha sert yapılı üre bağları oluştururlar.



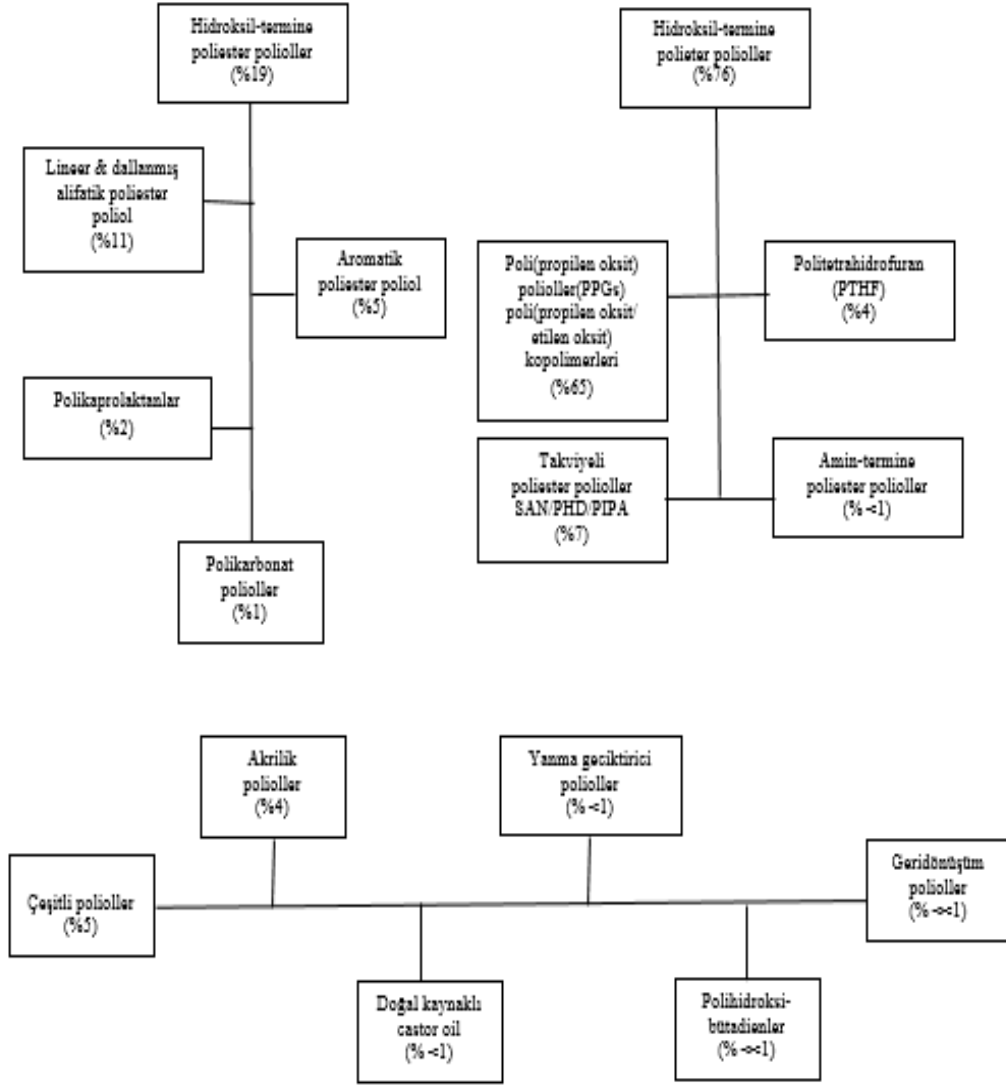
Şekil 2.1 : Poliüretan segment yapısı.



3. POLİOLLER

İzosiyanatlar ne kadar aktif gruplar olsalar da poliüretanların nihai özelliklerini büyük ölçüde polioller belirlerler. Endüstrideki poliüretanların çeşitliliğini kullanılan geniş özellik aralığındaki polioller sağlar. Polioller genel 2 ile 8 fonksiyonel hidroksil grubuna, 200 ile 800 g/mol molekül ağırlığına sahiptir. Temelde eter ve ester fonksiyonel gruba sahip polioller kullanılır.

İlk zamanlara ağırlıklı olarak poliester polioller kullanılmıştır. 1950'li yılların sonunda polieterlerin esnek poliüretan köpükler için uygun olduğu anlaşılmıştır ve zamanlar polieter kullanımı baskın hale gelerek poliollerin tüketiminin %80'ini oluşturmuştur. Toplam poliollerin kullanımı 1985 yılında 1.75 milyon ton iken 2000 yılında 4.5 milyon tona yükselmiştir (R. David, 2013). Poliüretan elde edilmesinde poliollerin seçiminin teknik etkisi kadar maliyeti de önemli bir faktördür. Elde edilen poliüretan polimer diğer malzemelerle performans olarak rekabet edebildiği kadar maliyet olarak ta rekabet edebilmelidir.



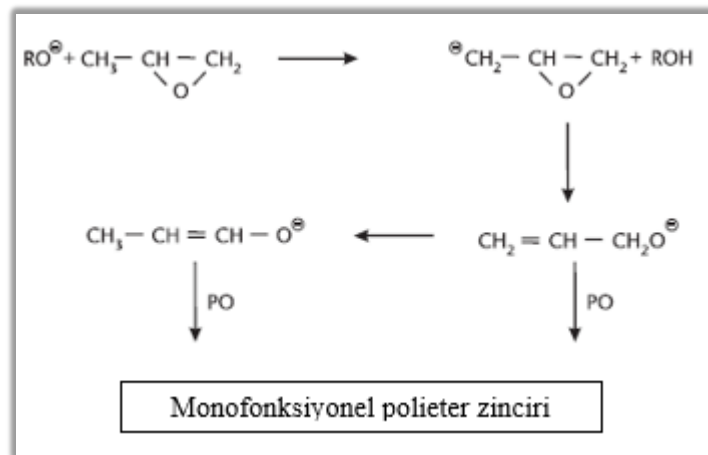
Şekil 3.1 : Poliüretanlarda kullanılan polioller türleri.

Günümüzde çeşitli fonksiyonalitye, moleküler ağırlık ve viskozitede polieter polioller üretilmektedir. Bunların bir kısmı petrokimyasal türevli (polipropilenoksit, polikaprolaktan, PTHF (amin başlatıcılı polieter polioller) bir kısmı doğal kaynaklı başlatıcılar kullanılarak elde edilen poliollerdir (sukroz, gliserin, sorbitol bazlı polieter polioller) (R. David, 2013).

Tablo 3.1 : Polieter poliöl üretiminde kullanılan başlatıcılar.

Karbonhidrat kaynaklı başlatıcı	Fonksiyonalite	Alifatik başlatıcılar	Fonksiyonalite
Sükroz	8	Glikoller	2
Sorbitol	6	Gliserol	3
Metil glukosid	4	Trimetilol propan	3
Amin başlatıcı	Fonksiyonalite	Amin başlatıcı	Fonksiyonalite
Alkanoaminler (mono-, di-, trietanolamin)	3	Toluen diamin	4
Etilen diamin	4	Diaminodifenil metan	4 – 5.5
Dietilen triamin	5	Mannic bazlı	3-7

Sert poliüretan köpük eldesinde yüksek fonksiyonaliteye sahip karbonhidrat kaynaklı polioller ve amin başlatıcılı polioller sıklıkla tercih edilir. Yüksek fonksiyonalite ve amin içeriklerinden dolayı poliüretan polimer yapısına mukavemet kazandırır. Alifatik başlatıcılı polioller genellikle kaplama malzemesi ve esnek poliüretan eldesinde tercih edilir.



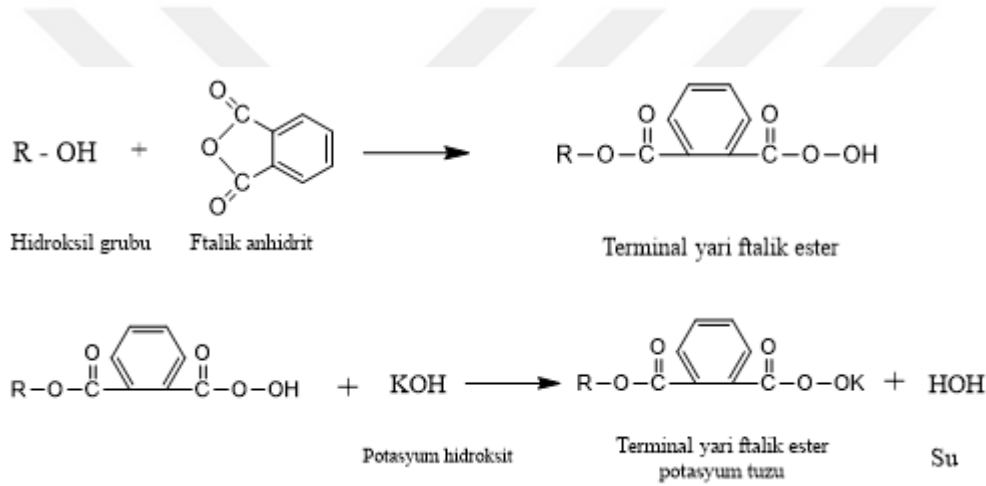
Şekil 3.2 : Polieter poliollerin doymamışlık formları.

3.1 Poliollerin Genel Özellikleri

Poliüretan reaksiyonlarında poliölün hangi oranda izosiyanat ile reaksiyona gireceği hidroksil sayısından yararlanılarak belirlenir. Sert poliüretan köpüklerde üretan bağı sayısı fazla, esnek poliüretanlarda üretan bağı az olması istenir. Bu nedenle sert yapılar için yüksek, esnek yapılar için düşük hidroksil sayılı polioller tercih edilir.

3.1.1 Hidroksil sayısı

Poliol içindeki hidroksil gruplarının konsantrasyonunun ölçüsüne hidroksil sayısı denir. Bir gram poliölün hidroksil gruplarına eşdeğer KOH miligramı olarak ifade edilir. Poliölün terminal hidroksil grupları ile ftalik anhidrit reaksiyonunda açığa çıkan asit grupları KOH ile titre edilerek poliölün içerdiği hidroksil grubu sayısı tayin edilir.



Şekil 3.3 : Hidroksil grubunun ftalik anhidrit ile reaksiyonu.

Şekil 3.3' deki gösterildiği gibi poliöldeki bir mol hidroksil grubu, bir mol KOH ile nötralleşme reaksiyonuna girer. Poliölün bir molündeki hidroksil grubu sayısı f (fonksiyonalite) olduğu kabul edilirse şu eşitlik yazılır;

$$\text{OH} = (f \times 56100) / M_n$$

OH : mg KOH/gr cinsinden hidroksil sayısı

M_n : Poliölün molekül ağırlığı(gr/mol)

f =:Fonksiyanalite

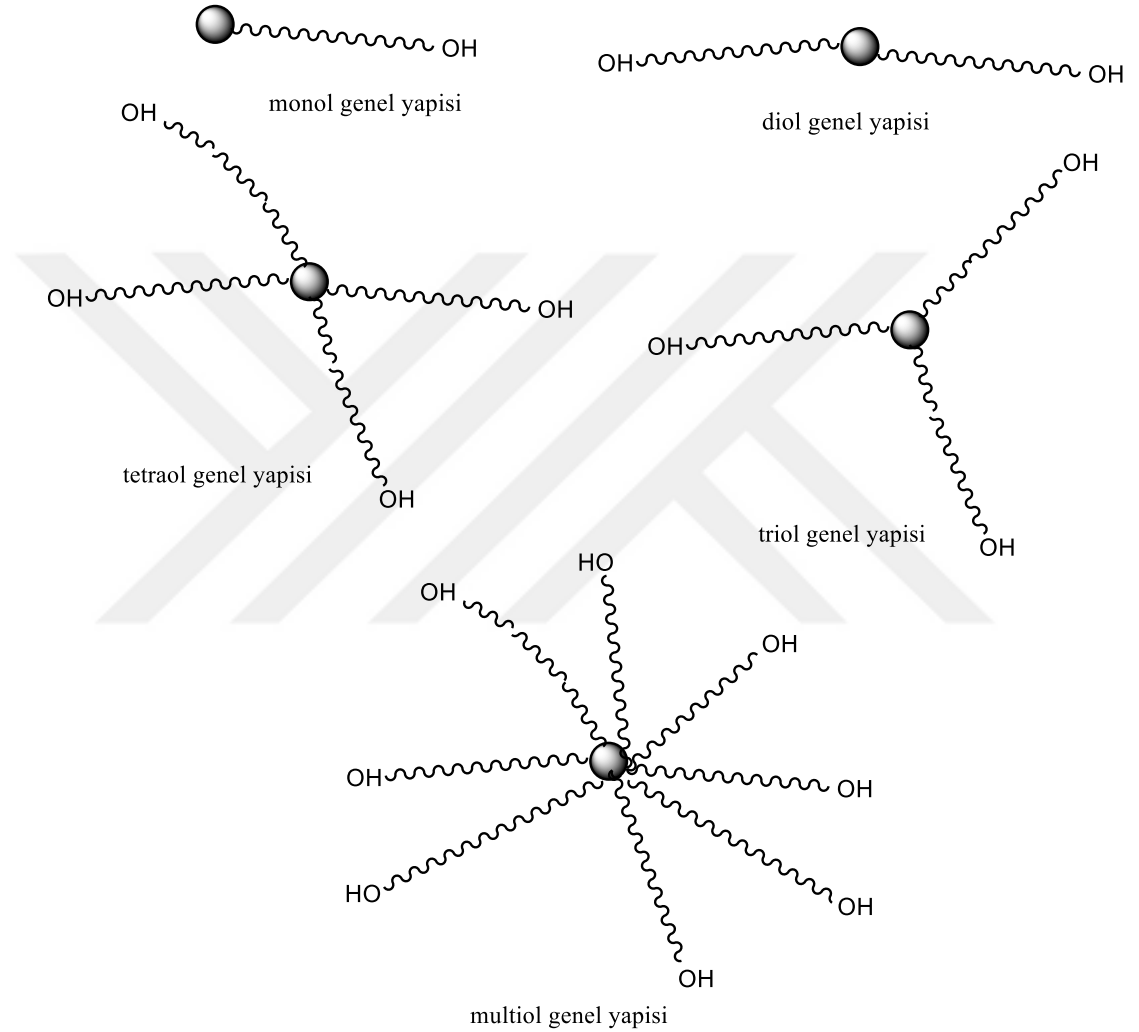
56100 = mg cinsinden KOH eşdeğer ağırlığı

(McCabe, 2004) (Köpnick, 2003)

3.1.2 Fonksiyonalite

Poliollerin bir molündeki molekül zincirinin sahip olduğu fonksiyonel hidroksil sayısına fonksiyonalite denir. Poliölün fonksiyonalitesi arttığında poliüretan oluşumunda gerçekleşen çapraz bağlanmalar artar. Yapıdaki fonksiyonalitenin fazla olması elde edilen ürünün mukavemetini ve yırtılma direncini arttırırken elastikiyetini azaltır.

Aşağıda 2,3,4 ve çok fonksiyonlu polioller şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.4 : Fonksiyonel poliollerin genel yapısı.

3.1.3 Eşdeğer ağırlık

Poliolün eşdeğer ağırlığı (EW), KOH'ın mg cinsinden eşdeğer ağırlığının poliolün hidrosil sayısına oranıdır. Polioller ile izosiyanatların reaksiyona girme oranının belirlenmesinde kullanılır. İzosiyanatın eşdeğer ağırlığının poliolün eşdeğer ağırlığına bölünmesiyle reaksiyona girme oranı kütlece hesaplanmış olur.

$$EW = M_{\text{poliol}} / f$$

$$EW = ((56100 \times f) / OH) / f$$

$$EW = 56100 / OH$$

3.1.4 Asit sayısı

Poliolün 1 gramının asitliğini nötralize etmek için gereken mg KOH olarak tanımlanır. Poliüretan reaksiyonunda kullanılan poliolün asitliği önemlidir. Reaksiyon esnasında ortamda bulunan asit, CO gazı çıkışına neden olur.

Poliollerde asit tayini yapılırken çözücü olarak genelde toluen-etil alkol karışımı kullanılır. Titrant KOH 'un suda hazırlanan çözeltisi ve indikatör olarak fenol ftalein kullanılır (ASTM4662, 2003).

3.1.5 Viskozite

Genel olarak, maddelerin akışkanlığa gösterdikleri direnç olarak tanımlanır. Poliüretan uygulamalarında viskozite değeri önemli bir parametredir. Viskozitenin düşük veya yüksek olması poliüretan reaksiyonlarında karışım problemlerine neden olabilmektedir. Genel olarak oda şartlarında sıvı halde olan polioller kullanılır.

3.2 Poliöl Yapısının Poliüretan Özelliklerine Etkisi

Poliüretan reaksiyonlarında kullanılan poliöl ürün özelliklerini direk etkilemektedir. Poliölün sahip olduğu molekül ağırlığı, fonksiyonlile, eldesinde kullanılan başlatıcı reaksiyon profilini ve ürünün fiziksel-kimyasal özelliklerine etki eder.

Poliüretan formülasyonu tasarlanırken kullanılan polioller uygun kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olmalıdır.

3.2.1 Poliölün fonksiyonlitesinin etkisi

Poliölün fonksiyonlitesi arttıkça yapıdaki çapraz bağlanmalar artar ve mukavemeti yüksek, kırılğan yapılar oluşur. Fonksiyonlitesi 4 ve üzeri polioller genellikle rijit sistemlerde tercih edilir.

Düşük fonksiyonliteli polioller (1,2,3 fonksiyonlu) kullanıldığında sert segmenti az yumuşak segmentin fazla olduğu esnek veya yarı esnek yapılar elde edilir.

Poliüretan prepolimer eldesinde viskozite değerini belirleyen parametrelerden biri de poliollerin fonksiyonlitesidir. Fonksiyonlitesi yüksek polioller poliüretan prepolimerin viskozitesini arttırır. Bu nedenle ürünün reaksiyon sonunda ulaşacağı istenilen viskozite değerine uygun fonksiyonliteli ve moleköl ağırlıklı polioller seçilmelidir.

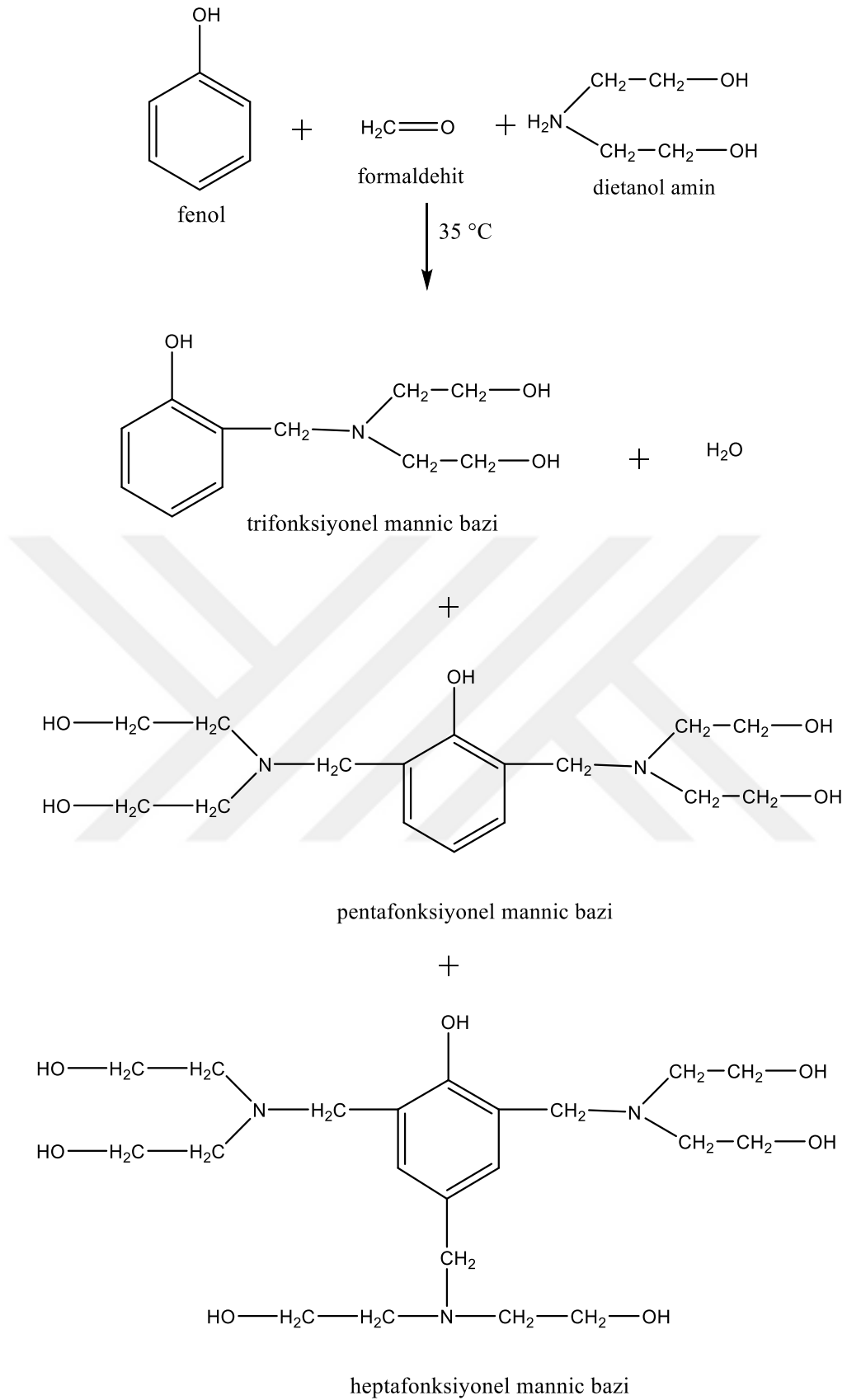
3.3 Polieter Polioller

Polieter polioller poliüretan ürünlerde en çok tercih edilen poliöl sınıfıdır. Fonksiyonlitesi 2 ile 8 arası fonksiyonliteye sahip oligomerlerdir. Büyük oranda dialkol, amin ve sukroz başlatıcılar kullanılarak üretilirler. Diğer önemli başlatıcılar; sorbitol, gliserol, dietilen glikol, aromatik aminler (orto-toluen diamin, diaminodifenilmetan), alifatik aminler (etilendiamin), alkanolaminler (di- ve tri- etanolamin). Düşük maliyeti, kolay ulaşılabilirliği ve yüksek fonksiyonlitesi ile sukroz en ideal başlatıcıdır. Avrupa’da sorbitol bazlı polioller, yüksek ısı kararlılığı nedeni ile sıcak su boru izolasyonlarında sukroz bazlı poliollere tercih edilirler (R. David, 2013).

Aromatik amin esaslı polioller sukroz polioller ile blend olarak kullanılırlar. Bu grup için en yaygın başlatıcı orto-toluen diamindir.

3.3.1 Mannic bazlı polieter polioller

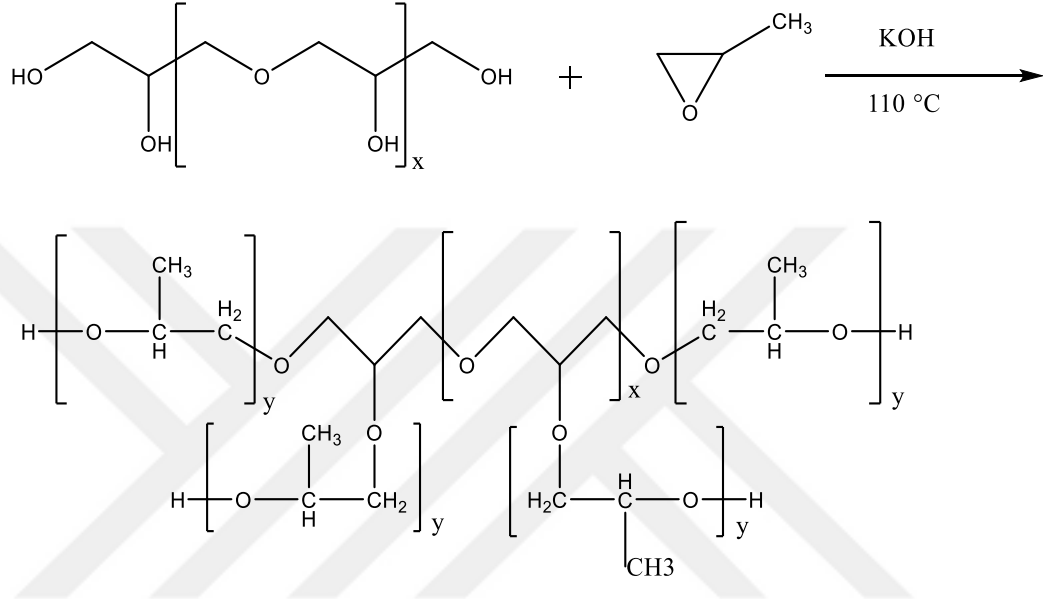
Mannic esaslı polioller fonksiyonlitesi yüksek polieter poliollerdendir ve sert poliüretanlarda tercih edilirler. Fenol veya nonilfenölün formaldehit ve dietanolamin reaksiyonu ile elde edilirler. Mannic polioller yüksek reaktiviteye sahiptirler ve soğuk iklimlerde sprey poliüretan sistemlerde sıklıkla kullanılırlar.



Şekil 3.5 : Mannic bazının üretim prosesi.

3.3.2 Gliserol bazlı polieter polioller

Gliserol esaslı poliester polioller sert poliüretanlarda sıklıkla tercih edilen polioller türüdür. Gliserolün dallanmış yapısından faydalanılarak çok fonksiyonlu polioller elde edilir. Elde edilen yüksek fonksiyonlu polieter polioller poliüretan reaksiyonlarında kullanıldığında, fazlaca miktarda oluşan üretan bağları ile birlikte mukavemeti yüksek sert poliüretanlar elde edilir. Sert poliüretan sistemlerde sükröz ve mannic bazlı polieter polioller ile birlikte en çok tercih edilen poliollerdir (Lonescu M, 2 March 2010).

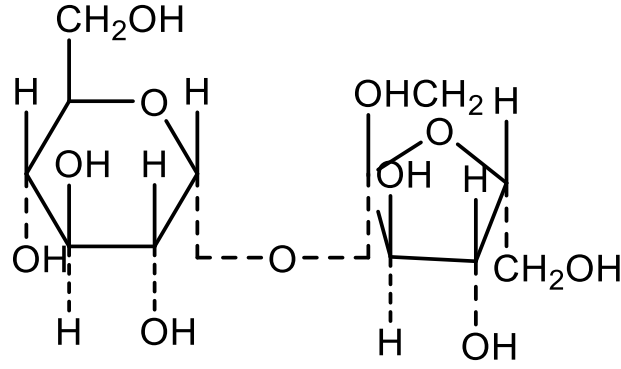


Şekil 3.6 : Poligliseroleden polieter polioller üretimi.

3.3.3 Sükröz bazlı polieter polioller

Polipropilen glikol türünden biri olan sükröz bazlı polieter polioller yüksek hidroksil fonksiyonlitesine sahiptirler. Sert poliüretan köpüklerde kullanılan bu polioller türü 8 fonksiyonlu, hidroksil sayısı 400-500 mg/KOH aralığındadır. Oda şartlarında viskozite değerleri 8000-10000 cps aralığındadır.

(Vıswanathan T., 1990)

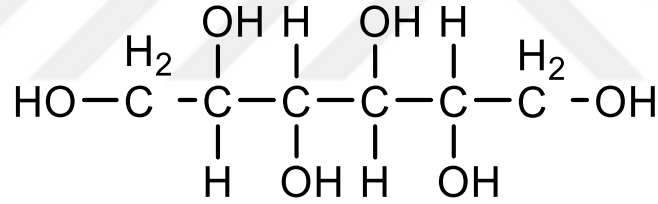


Şekil 3.7 : Sukroz polieter poliöl yapısı

3.3.4 Sorbitol bazlı polieter polioller

Sorbitol bazlı polieter polioller de sukroz bazlılar gibi yüksek fonksiyonallığa sahiptirler ve sert poliüretan sistemlerde kullanılırlar. Hidroksil sayısı 400 mg/KOH civarında, 6 fonksiyonlu poliollerdir. Şekil 3.8. 'da gösterilen molekül yapısı sukroz ile karşılaştırıldığında tahmin edileceği gibi viskozite değeri daha aşağıdadır ve sektörde genel olarak 5000 cps civarındadır.

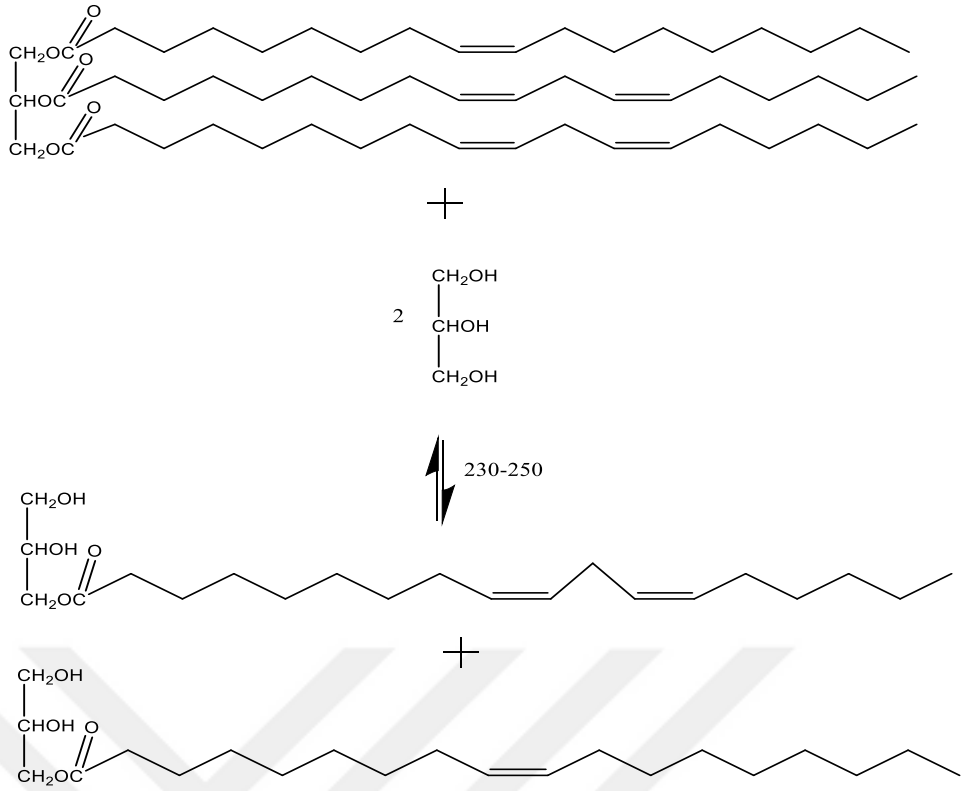
(Vıswanathan T., 1990)



Şekil 3.8 : Sorbitol polieter poliöl yapısı

3.3.5 Bitkisel yağ bazlı polieter polioller

Bitkisel yağların poliöle dönüşümünde başlıca yöntem, transesterleştirme ve transamitleme reaksiyonları gibi ester grupları kapsayan reaksiyonlar kullanılmaktadır. Doymamış trigliseritin gliserol ile transesterleştirilmesi ile doymamış yağ asitlerinin trigliseritleri, digliseritleri ve monogliseritlerinin karışımı elde edilmektedir (Khairiah, 2012).



Şekil 3.9 : Hint yağı eldesi.

Poliüretan sektöründe en çok kullanılan yağ bazlı poliöl hint yağıdır. Hint yağının sert poliüretanlar için düşük fonksiyonlitede sahip olması, yumuşak poliüretan sistemler için yüksek hidroksil değerine sahip olması nedeni ile yüksek oranda kullanılması uygun değildir. Yüksek fonksiyonlitede veya düşük hidroksil sayılı polioller yanında düşük oranlarda kullanılması tercih edilmektedir.

3.4 Poliester Polioller

Poliüretan sektöründe kullanılan dört ana grup polyester poliöl vardır;

- Doğrusal veya hafif dallanmış alifatik polyester poliöl.
- Düşük molekül ağırlıklı aromatik polyester poliöl.
- Polikaprolaktan.
- Polikarbonat poliöl.

Poliester polioller yüksek aşınma direnci nedeni ile kaplama ve ayakkabı sektöründe kullanılır. Aromatik poliester polioller mükemmel termal kararlılık ve stabilitesi ile sert poliüretan köpüklerde tercih edilir.

Tablo 3.2 : Poliester poliöl üretiminde kullanılan başlıca hammaddeler.

Asitler	Glikoller	Dallanma ajanları
Adipik asit Ftalik anhidrit	Etilen glikol Dietilen glikol Propilen glikol Dipropilen glikol 1,4-Bütan diol 1,6-Hekzan diol	Gliserol Trimetilol propan Pentaeritritol

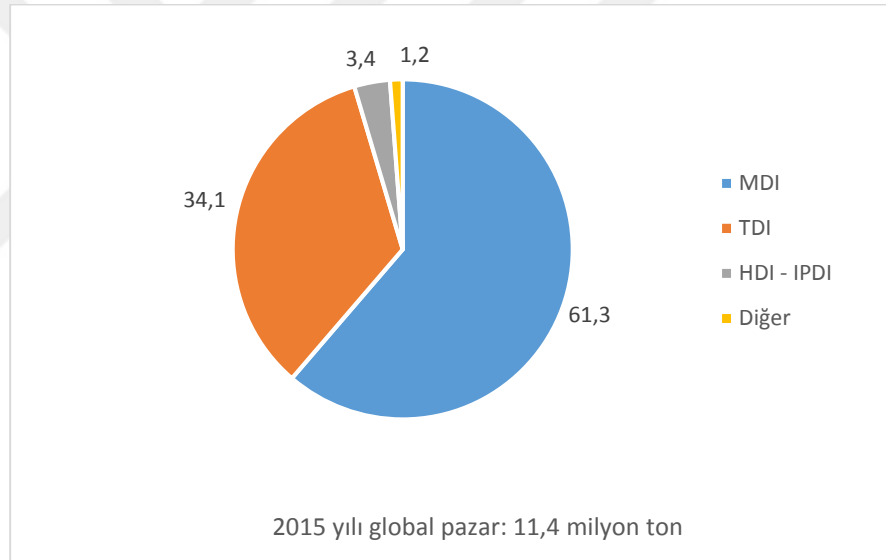
Elastomerik uygulamalarda çoğunlukla çabuk kürlenene doğrusal ve hafif dallanmış poliester polioller kullanılır. Poliesterlerde glikol seçimi yapılırken mamulden istenen fiziksel özellikler, işleme kolaylığı ve maliyet dikkate alınır. Termoplastik poliüretanlarda(TPU)etilen glikoller, 1,4-bütan diol, 1,6-hekzan diol yaygın olarak kullanılır (R. David, 2013).

En çok kullanılan poliester poliollerin moleköl ağırlıkları 2000 – 3000 arasındadır. Genellikle trimetilol propan veya Pentaeritritol ile dallanmış etilen glikollerdir. Bu poliesterlerin viskoziteleri oda sıcaklığında 15000 – 25000 mPa.s aralığındadır.

4. İZOSİYANATLAR

Poliüretanların yapısını oluşturan temel hammaddelerden biri de izosiyanatlardır. İzosiyanatlar aromatik ve alifatik olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Poliüretanlarda genel olarak kullanılan aromatik izosiyanatlar, difenilmetan diizosiyanat(MDI) ve toluen diizosiyanat (TDI) 'tır. Alifatik izosiyanatlar ise, hekzametilen diizosiyanat (HDI), izoforon diizosiyanat (IPDI), 4,4-disiklohekzil diizosiyanat (HMDI).

Global izosiyanat pazarının %61,3'lük payını MDI, %34,1'lik payını TDI hakimdir. Alifatik izosiyanatlardan HDI ve IPDI %3,4 lük pay alırken diğer izosiyanatlar %1,2'lik paya sahiptir.



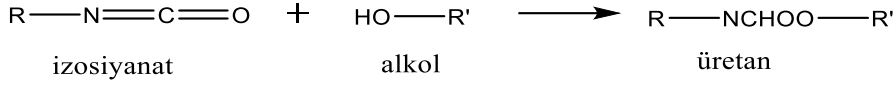
Şekil 4.1 : İzosiyanatların küresel market payı.

(R. David, 2013)

Poliüretan oluşum reaksiyonlarında en reaktif grup izosiyanatlardır. Poliüretan sisteminin özelliklerine bağlı olarak reaksiyon ortamında su, asit ve amin grubu bulunabilir. İzosiyanat grupları bunlar ile reaksiyon vererek yan ürün oluşur. İzosiyanat ile su reaksiyonunda karbondioksit gazı, izosiyanat ile asit grubu reaksiyonunda karbon monoksit gazı açığa çıkar.

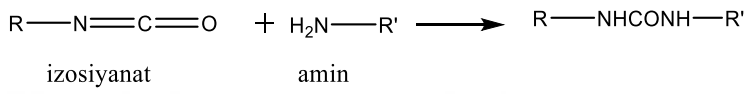
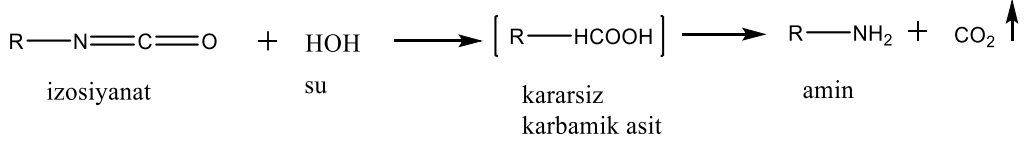
Su ve asit poliüretan köpük sistemlerinde kullanılır ve izosiyanat ile reaksiyonlarından açığa çıkan gaz nedeni ile şişirme ajanı görevi yaparlar.

İzosiyanatların alkoller ile reaksiyonu;



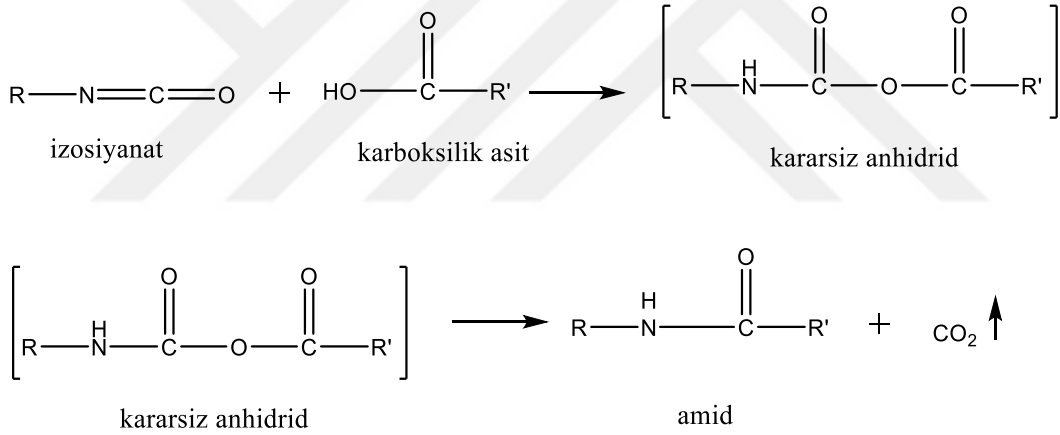
Şekil 4.2 : İzosiyanatların alkoller ile reaksiyonu.

İzosiyanat ile su reaksiyonu;

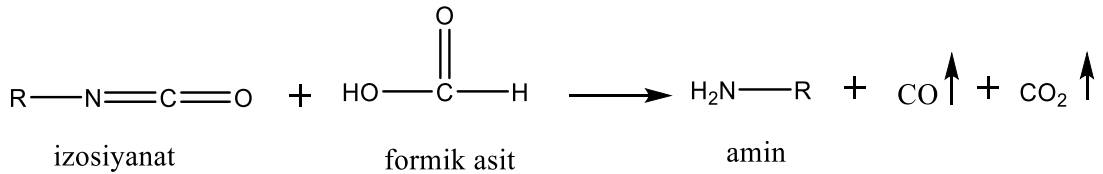


Şekil 4.3 : İzosiyanatların su ile reaksiyonu.

İzosiyanatların asitler ile reaksiyonu;



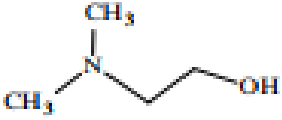
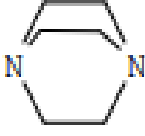
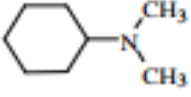
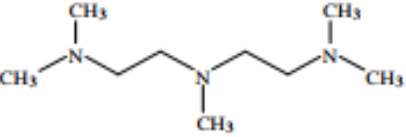
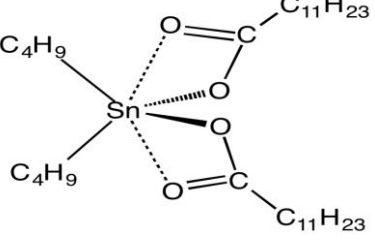
Şekil 4.4 : İzosiyanatların karboksilik asitler ile reaksiyonu.



Şekil 4.5 : İzosiyanatların formik asit ile reaksiyonu.

Poliüretan reaksiyonları amin ve metal esaslı katalizörler kullanılarak katalizlenir. Kullanılan katalizör elde edilmek ürün özelliğine bağlı olarak jelleştirme, şişirme, kürlendirme özelliklerine sahiptir. Katalizörlerin bu özelliklerinin hepsi istenildiğinde sistemde birden fazla katalizör kullanılarak poliüretan oluşum profiline etki edilir. Poliüretan reaksiyonlarında kullanılan başlıca katalizörler Tablo 3.3.' de gösterilmiştir.

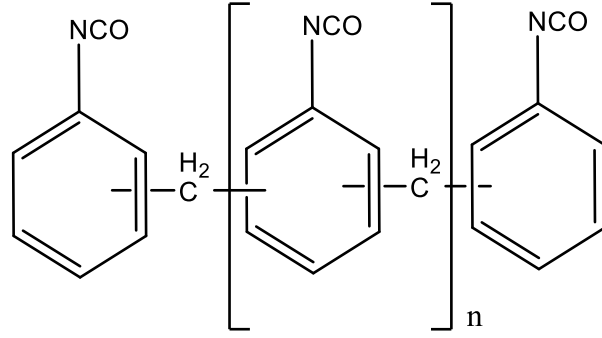
Tablo 4.1 : Poliüretan reaksiyonlarında kullanılan başlıca katalizörler.

Molekül yapısı	Adlandırması
	N,N-dimetiletanolamin (DMEA)
	Trietilen diamin (TEA)
	N,N dimetil sikloheksil amin (DMCHA)
	N,N,N',N'',N'''- pentametildipropilentria min (PMDETA)
	Dibütiltindilaurat (DBTDL)

(R. David, 2013)

4.1 Aromatik İzosiyanatlar

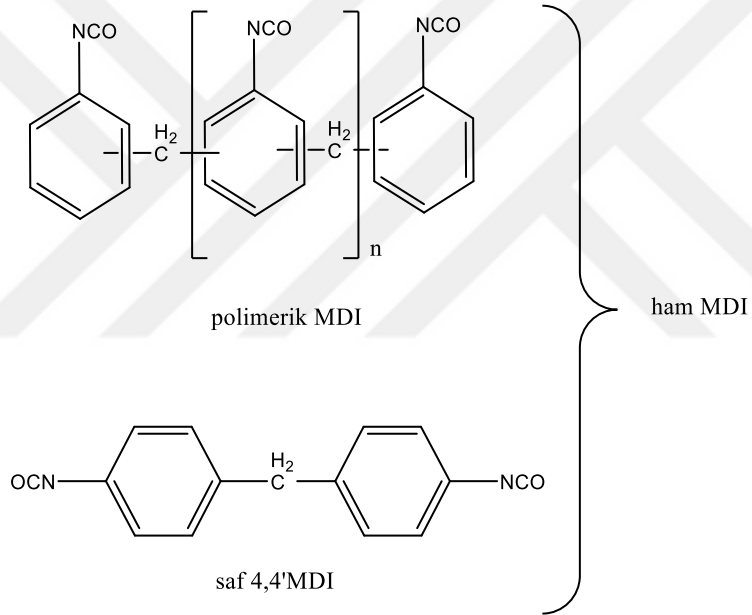
Poliüretan sektöründe aromatik izosiyanatlardan biri olan MDI çok değişik şekilde bulunmaktadır. En önemlileri, saf, ham ve polimerik yapıda olanlarıdır. Saf MDI genel olarak 4,4 izomeri şeklinde bulunur ve poliüretan esnek köpük ve elastomer üretiminde kullanılır. Poliüretan sert köpük imalatında en çok polimerik MDI'lar tercih edilir. Polimerik MDI yapısı Şekil 4.6. 'da verilmiştir (R. David, 2013).



polimerik MDI

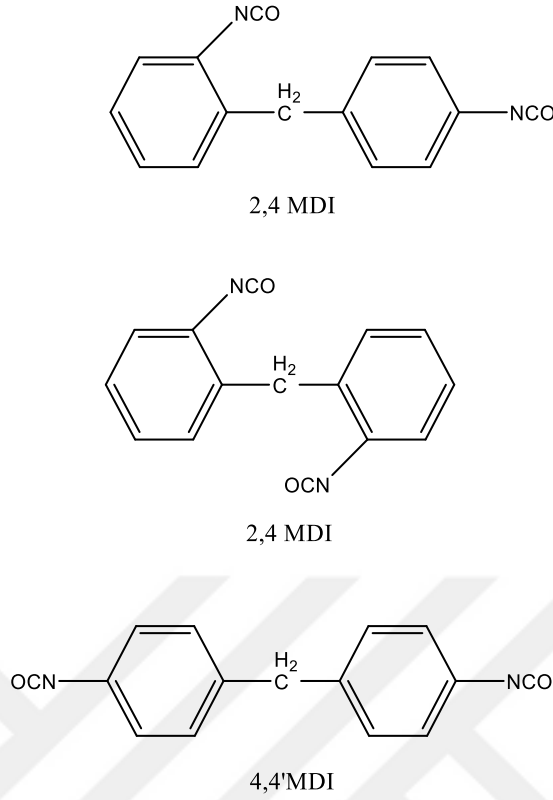
Şekil 4.6 : Polimerik MDI kimyasal yapısı.

Ham MDI yapısı Şekil 4.7. 'de verilmiştir.



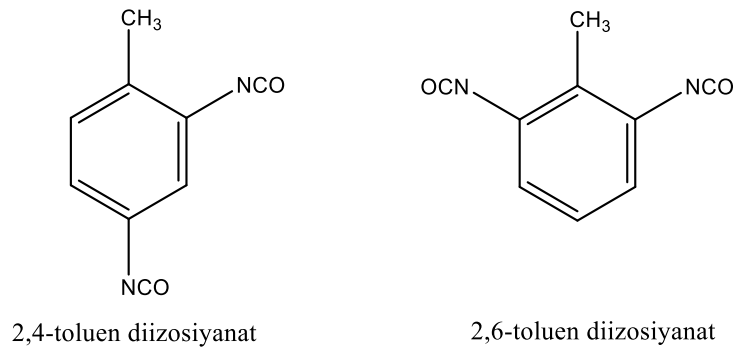
Şekil 4.7 : Ham MDI kimyasal yapısı.

Saf MDI izomerlerinin kimyasal yapısı Şekil 4.8 'de verilmiştir.



Şekil 4.8 : Saf MDI izomerleri.

Sıklıkla tercih edilen diğer aromatik izosiyanat TDI' dir. TDI' in piyasada 2,4 ve 2,6 izomer karışımı TDI 80/20, TDI 65/35 ve 2,4 saf olarak bulunur. En çok kullanılanı TDI 80/20 izomer karışımıdır. TDI izomer yapıları Şekil 4.9' da verilmiştir (R. David, 2013).



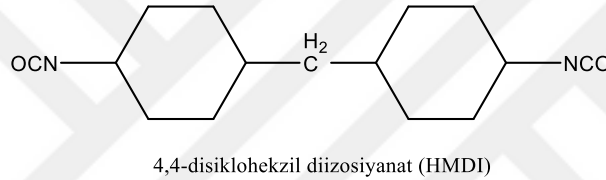
Şekil 4.9 : TDI izomerleri.

4.2 Alifatik İzosiyanatlar

Alifatik izosiyanatlar UV ışınlarının etkisine karşı sararma direnci göstermeleri nedeni ile genellikle şeffaf poliüretanlarda kullanılırlar. En çok tercih edilen alifatik yapıli izosiyanatlar HDI, H12MDI ve IPDI' dır. Bu iki izosiyanat türü kaplama sektöründe şeffaf poliüretan zemin ve aromatik poliüretan yüzey üzerine UV koruyucu olarak uygulanan poliüretan malzemelerin eldesinde kullanılır. Bir diğler kullanım alanı gıda, paketlenme, ambalaj sektöründe kullanılan cam, kâğıt, plastik yüzeyler üzerine poliüretan esaslı etiket yapıştırıcısı imalatıdır.

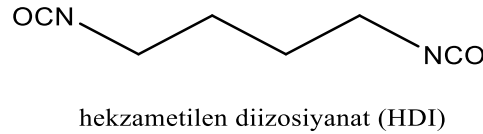
Alifatik izosiyanatların yanında siklo-alifatik izosiyanatların da UV dayanım özellikleriyle kullanım alanları vardır. Bunlardan yaygın olarak kullanılanı 4,4-disikloheksil diizosiyanat (HMDI)' dır.

HMDI kimyasal yapısı Şekil 4.10 'de verilmiştir (R. David, 2013).



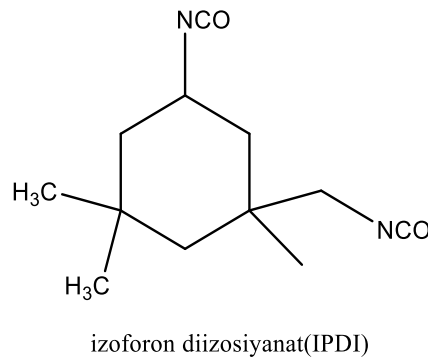
Şekil 4.10 : HMDI kimyasal yapısı.

HDI kimyasal yapısı Şekil 4.11. 'de verilmiştir (R. David, 2013).



Şekil 4.11 : HDI kimyasal yapısı.

IPDI kimyasal yapısı Şekil 4.12. 'de verilmiştir (R. David, 2013).



Şekil 4.12 : IPDI kimyasal yapısı.

5. DOLGU MALZEMELERİ

Poliüretanlarda özellikle kaplama sektöründe inorganik dolgular sıklıkla kullanılır. Dolgu malzemeleri poliüretan içerisinde çözünmeyen, hacim arttırmak, bazı teknik özellikleri elde etmek veya arttırmak amacı ile kullanılır. Saf ürün içerisine ilave edilen dolgu malzemeleri kullanılan kimyasalların birim fiyatlarına kıyasla daha ucuz olması nedeni ile maliyeti önemli ölçüde düşürür. Poliüretan kaplama sektöründe en çok kullanılan inorganik dolgu malzemeleri kalsiyum karbonat(kalsit), baryum sülfat(barit), silika, magnezyum hidrosilikat(talk) vb. dir. Kullanılan dolgu maddesinin tanecik boyutu ürün fiziksel özelliklerine en olumlu etkiyi sağlayacak şekilde seçilir. Dolgu maddesi ürünün yüzey özelliklerine, parlaklığına, mukavemetine, esnekliğine, aşınma direncine etki eder.

Tablo5.1 : Bazı mineral dolgu maddelerinin genel özellikleri.

Dolgu maddesi	Kimyasal bileşim	Yoğunluk (g/cm ³)	Parlaklık	Yüzey alanı (m ² /g)	pH	Tane boyutu (mikron)
Kalsiyum karbonat	CaCO ₃	2.7	75-95	0.5-3	9±0.5	0.5-100
Talk	Mg hidrosilikat	2.7-2.8	75->90	3-12	9.5±0.2	0.2-80
Barit	BaSO ₄	4.0	60-90	1-3	8-9	0.8-50

(www.turkchem.net, 2017)

Poliüretan sistemler içerisinde biyo yağlar elastikiyet özelliklerini geliştirmek amaçlı kullanılmaktadır. Sistem içerisinde kullanılan yağların dezavantajı kuma olarak tabir edilen kürlenmeden sonra yüzeyde tabaka oluşturmalarıdır. Bu problemin önüne geçmek amacı ile mineral dolguların yağ absorpsiyon özelliklerinden faydalanılır.

Tablo 5.2 : Bazı mineral dolgu maddelerinin yağ emme oranları.

Dolgu maddesi	Yağ absorpsiyonu (g/100g)
Kalsiyum karbonat	15 – 30
Talk	20 – 45
Kuvars (Silika)	15 – 40
Barit	5 - 15

5.1 Kalsit

Kimyasal formülü CaCO_3 , kristal tane boyutu 1mm-10cm arasında olan kireçtaşının yapıtaşı olan bir mineraldir. Mohs sertlik çizelgesine göre sertliği 3 ve özgül ağırlığı 20°C ' de $2,7 \text{ gr/cm}^3$ tür. Saf olanlarının bileşiminde %56 CaO, %44 CO_2 ve beraberinde birlikte bulunduğu kayaç ve minerallere bağlı olarak az da olsa Mg, Fe, Mn, Zn, Sr, Cu, Pb, Co, Ba, Cr, ve As bulunabilir. Mikronize kalsit; boya sektörünün pek çok alanında nihai ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerini artırıcı fonksiyonel takviye edici malzeme olarak başarıyla kullanılmaktadır (www.turkchem.net, 2017).

5.2 Barit

Barit genellikle beyaz renklidir; fakat sarı, esmer, pembe, açık yeşil, açık mavi, gri ve siyah olanlarına rastlanmaktadır. Baritin sertliği 2,5-3,5 olup özgül ağırlığı 4,3-4,6 arasında değişir. Erime noktası 15800C ' dir. Kimyasal bileşimi BaSO_4 şeklinde olup, %65,7 BaO, %34,3 SO_3 içerir. Baryum oranı ise %58,8 dir (www.turkchem.net, 2017).

5.3 Talk

Talk doğada bulunan en yumuşak minerallerden biridir. Tırnakla kolayca çizilir ve sertliği 1' dir. Talk, magnezyum, silis ve oksijenden oluşmuş sulu bir silikattır. Kimyasal formülü $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ' dir. Teorik olarak %65,2 SiO_2 , %31,7 MgO ve %4,8 H_2O içerir. Talkın yoğunluğu $2,6-2,8 \text{ g/cm}^3$ arasındadır. Talkın ısı ve elektrik iletkenliği zayıftır ancak ateşe dayanıklıdır. Yüksek sıcaklıklarda ısıtıldığında sertleşir, katılaşır ve asitlerle bozulmaz (www.turkchem.net, 2017).

6. POLİMERİZASYON TEKNİKLERİ

Poliüretan üretiminde kullanılan hammaddeler sıvı, katı veya vaks kıvamında olabilir. Bu maddelerin izosiyanat, polioliol ve katalizörler bir anda reaksiyona sokularak veya aşamalı olarak reaksiyonu sonucu üretim yapılır. İki farklı poliüretan sentez yöntemi vardır. Bu yöntemler ‘tek vuruş tekniği’ ve ‘pre-polimer’ yöntemidir.

6.1 Tek Vuruş Tekniği

Tek vuruş tekniğinde izosiyanat ve polioliol yüksek katalizör oranında reaksiyona sokulur. İzosiyanat/polioliol eşdeğer ağırlık değerlerinin oranı 1 ile 1.20 arasında belirlenir. Bu sistem içerisinde polioliol ve izosiyanat ile birlikte katalizör, yüzey düzenleyiciler, katkı malzemeleri içerir. Çift komponentli poliüretan sert ve yumuşak köpükler, çift komponentli hızlı kürlenmiş kaplama sistemlerinde bu yöntem ile poliüretan elde edilir. Sert poliüretan köpüklerin eldesinde kullanılan makinalar 5-6 dozajlama ünitesine sahip olabilir. Katalizör, katkılar, polioliol ve izosiyanat ayrı ünitelerden dozajlanarak hızlı bir karıştırma ile poliüretan oluşturulur (Efstathiou, 2013).

6.2. Pre-polimer Tekniği

Bu teknikte polioliol ve izosiyanat reaksiyona girerek izosiyanat uç gruplarına sahip ön polimer elde edilir. Reaksiyon ortamına ısı verilir ve izosiyanatların hava neminden etkilenmemesi için inert ortam sağlanır. Reaksiyona girecek polioliol ile izosiyanatın mol oranları genellikle 1:1.2 ile 1:2 oranları aralığındadır. Bu yöntem ile molekül ağırlığı yüksek poliüretanlar elde edilir ve zincir uzatıcılar, çapraz bağlayıcılar sıklıkla kullanılır.

Kaplama, elastomer, esnek poliüretan sünger alanlarında prepolimerler sıklıkla kullanılır. Tek komponentli zemin kaplama sistemlerinde kullanılan prepolimerin havadaki nem ile reaksiyona girerek kürlenmesi sağlanır.

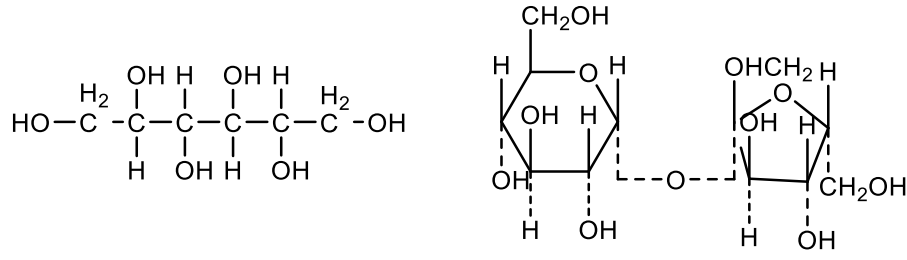
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 Kimyasallar

Poliüretanların (PU) sentezinde beş farklı poliöl kullanıldı. Polioller olarak petrokimya sektörü kaynaklı Caradol 56-200 ve doğal kaynaklardan elde edilen hint yağı, şeker bazlı (sukroz ve sorbitol) ve gliserin bazlı polieter polioller tercih edildi. Çalışmada kullanılan poliollerin özellikleri Tablo 7.1 de, kimyasal yapıları ise Şekil 7.1 de verilmektedir.

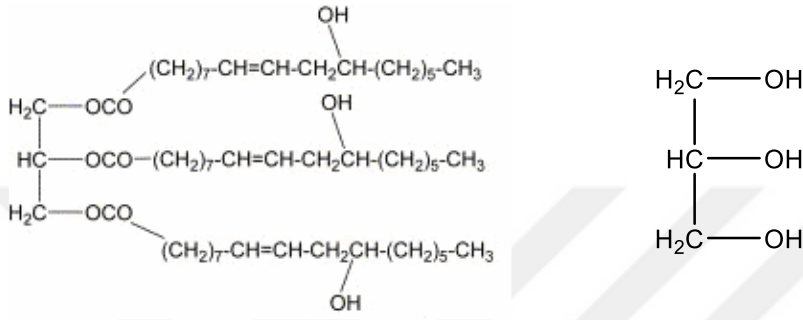
Tablo 7.1 : Kullanılan polioller ve özellikleri.

Poliöl ticari adı	Kimyasal adı	OH sayısı (mg/KOH)	Viskozite (mPa.s)	Molekül ağırlığı (gr/mol)	Fonksiyon alite
Poliöl SL 491	Sorbitol esaslı polieter poliöl	490	1.000 - 10.000	700±50	6
Poliöl SR 451	Sukroz esaslı polieter poliöl	450	3.500 – 6.500	1000±50	8
Caradol 56-200	Polipropilen glikol	56	1700	2000	2
Lupranol 3300	Gliserin esaslı polieter poliöl	400	373	400±50	3
Castor Oil	Hint yağı	163	-	1000±50	3



(a)

(b)



(c)

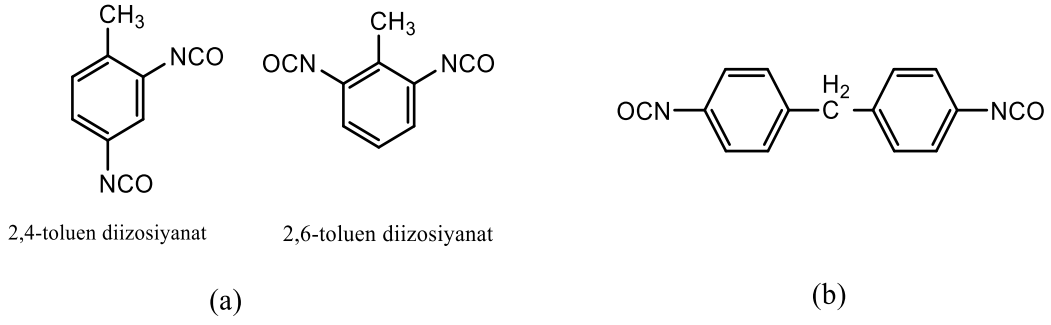
(d)

Şekil 7.1 : (a) Sorbitol, (b) Sukroz, (c) Hint yağı, (d) Gliserin'in kimyasal yapıları.

Diizosiyanat olarak ise toluen diizosiyanat (TDI – T-80) ve metilen difenil diizosiyanat (MDI – ONGRONAT 3800) seçildi. Çalışmada kullanılan diizosiyanatların özellikleri Tablo 7.2 de, kimyasal yapıları ise Şekil 7.2 de verilmektedir.

Tablo7.2 : Kullanılan diizosiyanatlar ve özellikleri.

Diizosiyanat ticari adı	Kimyasal adı	Üretici firma	%NCO
T-80	Toluen diizosiyanat(2,4 ve 2,6 izomer karışımı)	BASF	48
ONGRONAT 3800	4,4- metilen difenil diizosiyanat	BORSODCHEM	28



Şekil 7.2 : (a) TDI(T-80), (b) 4-4, MDI kimyasal yapıları.

Poliüretan filmlerin hazırlanmasında katalizör olarak dibutiltin dilaurat (DBTDL) ve dolgu olarak da kalsit (CaCO_3 – 5 mikron), barit (BaSO_4 – 12 mikron) ve talk (16 mikron) kullanıldı.

Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar HÜRKİMSA Kimya firmasından temin edildi, ilave bir saflaştırma yapılmaksızın geldikleri gibi kullanıldı.

7.2 Karakterizasyon Yöntemleri

7.2.1 Hidroksil sayısı

Poliollerin hidroksil (OH) sayıları SI Analytics otomatik OH titratörü cihazı ile ASTM E1899-08 standardına uygun analiz edildi. Hidroksil sayısı 1 gram numunede miligram potasyum hidroksit eşdeğer sayısını verir (mg KOH/g).

Kullanılan kimyasallar;

- Asetonitril
- Tetrabutil amonyum hidroksit(0,1M izopropanol içerisindeki çözeltisi)
- Reaksiyon solüsyonu, titrant
- Saf su
- Toluen-4-sülfonil izosiyanat(TSI)
- Potasyum hidrojen fitalat (KHP)

TSI solüsyonunun hazırlanışı;

250ml asetonitril içerisinde 20ml TSI ilave edilerek karıştırılır.

Hesaplama;

Faktör;

$$F = (m_s) / (V_{EP1} \times c(\text{TBAOH}) \times M_s)$$

f = faktör

m_s = Standart mg ağırlık

V_{EP1} = İlk dönüm noktasında harcanan titrant ml

$C(\text{TBAOH})$ = 0,1M c (TBAOH)

M_s = Standartın moleküler ağırlığı (Burada 204,22 g/mol)

Numune;

$$\text{OHV} = ((V_{EP2} - V_{EP1}) \times f \times c(\text{TBAOH}) \times M_A) / m_s$$

OHV = 1 gram numunede miligram potasyum hidroksit eşdeğer sayısını verir(mgKOH/g).

V_{EP1} = İlk dönüm noktası

V_{EP2} = İkinci dönüm noktası

$c(\text{TBAOH})$ = 0,1M c (TBAOH)

f = Faktör

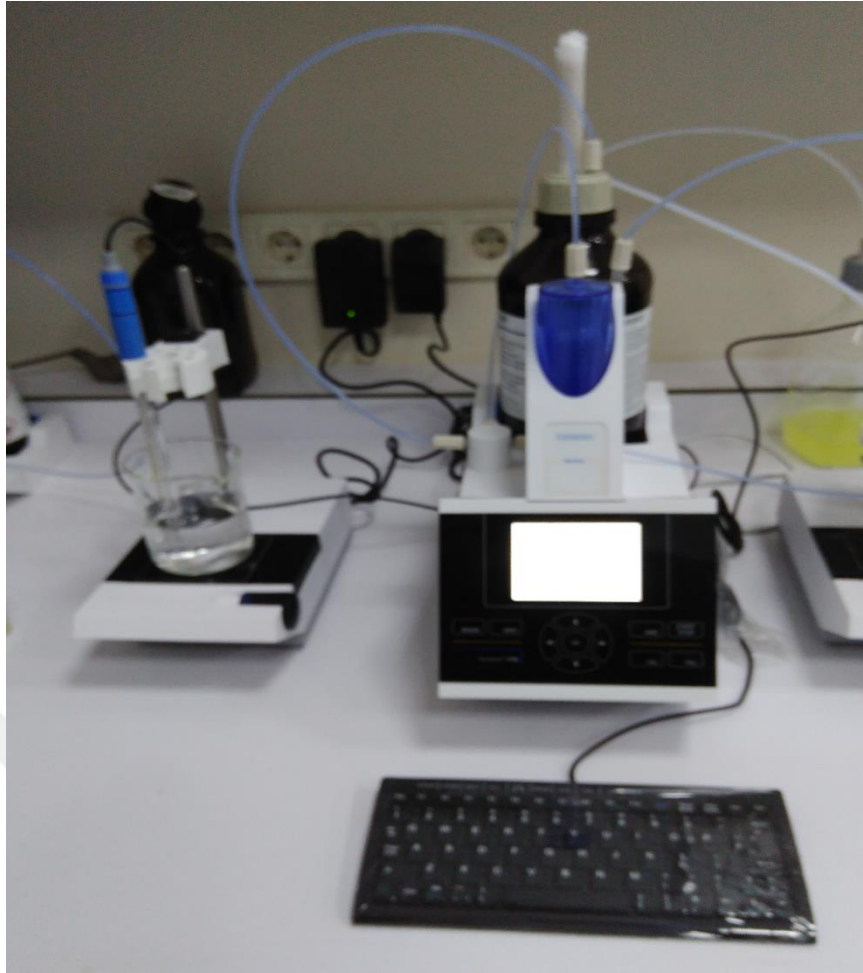
M_A = KOH moleküler ağırlığı.

m_s = Numune miktarı

Yöntem;

Numune miktarı = Beklenen OH sayısı /40

- Numune miktarı yukarıdaki formüle göre belirlenir.
- Tartılan numuneye 10 ml asetonitril çözeltisi ilave edilerek çözülür.
- Numune çözüldükten sonra 10 ml TSI çözeltisi ilave edilerek 5 dk. karıştırılır.
- 0,5 ml saf su eklenir, 1 dk. karıştırılır.
- Son olarak 30 ml asetonitril ilave edilir.
- Cihaza numune miktarı girilerek analiz başlatılır.
- Analiz sonunda OH sayısı ekrandan okunur.



Şekil 7.3 : Titroline 7750 otomatik OH titratörü.

7.2.2 NCO sayısı

Diizosiyanatların % NCO değerleri SI Analytics otomatik NCO titratörü ile ASTM D2572-97 standardına uygun olarak belirlendi.

Kullanılan kimyasallar;

- Toluen
- Metanol
- 0,1N HCl çözeltisi (su içinde)
- 0,1M N- Dibutilamin çözeltisi (tolüen içinde)

Hesaplama;

Faktör;

$$f = (m_s) / (V_{EP1} \times c(HCl) \times M_s)$$

m_s = Standart mg ağırlık

V_{EP1} = İlk dönüm noktasında harcanan titrant ml

$c(HCl)$ = HCl konsantrasyonu

M_s = Standartın moleküler ağırlığı (Burada 121,14 g/mol)

Numune;

NCO = $((V_{BLANK} - V_{EP1}) \times f \times c(HCl) \times M_A) / m_s \times 10$

NCO = Numunedeki yüzde izosiyanat miktarı.

V_{EP1} = İlk dönüm noktasında harcanan titrant, ml.

V_{BLANK} = Blank titrasyonda harcanan titrant, ml.

$c(HCl)$ = 0,1M c (HCl).

f = Faktör.

M_A = NCO moleküler ağırlığı, burada 42,02 g/mol.

m_s = Numune miktarı.

10 = % dönüşüm faktörü.

* Blank ölçümü numune ölçümündeki gibi numune olmaksızın yapılır.

Yöntem:

- Yaklaşık 2 gr numune 250ml'lik behere alınır.
- Numune üzerine 25 ml toluen ve 25 ml 0,1M dibütil amin çözeltisi ilave edilerek 10 dk. karıştırılır.
- 100 ml metanol ilave edilir ve 1 dk. karıştırılır.
- Elektrot ve titrant beslemesi behere daldırılarak 'NCO START' seçilerek analiz başlatılır.
- Analiz sona erdiğinde sonucu ekrandan okunur.

7.2.3 Su tayini

Poliollerin içerdikleri su miktarı SI Analytic Karl Fischer cihazı ile kütlece yüzde olarak belirlendi ve değeri %0,05 den az olan polioller deneysel çalışmada kullanıldı.

Kullanılan kimyasallar;

- Metanol
- Combi Titrant-5 (titrant)

Yöntem;

- Su tayini modu seçilerek cihazın analiz için hazırlanması beklenir.
- Yaklaşık 1gr numune içerisinde metanol ve elektrotun bulunduğu hazneye ilave edilir.
- İlave edilen numune adı ve miktarı(gr) cihaza girilerek 'START' seçilerek analiz başlatılır.
- Analiz sona erdiğinde ekranda numunenin kütlece% su değeri okunur.



Şekil 7.4 : Titroline 7750 Karl Fischer su tayin cihazı.

7.2.4 Fourier transform infrared spektroskopisi

Polimerizasyon reaksiyonlarının izlenmesi, polimerlerin yapısal karakterizasyonları, poliüretan filmlerin tamamen kürlenme kontrolü Bruker

marka, ALPHA model Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR-ATR) kullanılarak yapıldı. Kullanılan FTIR-ATR Şekil 7.4. 'de gösterilmiştir.



Şekil 7.5 : FTIR-ATR spektroskopisi

7.2.5 Çekme kopma mekanik test cihazı

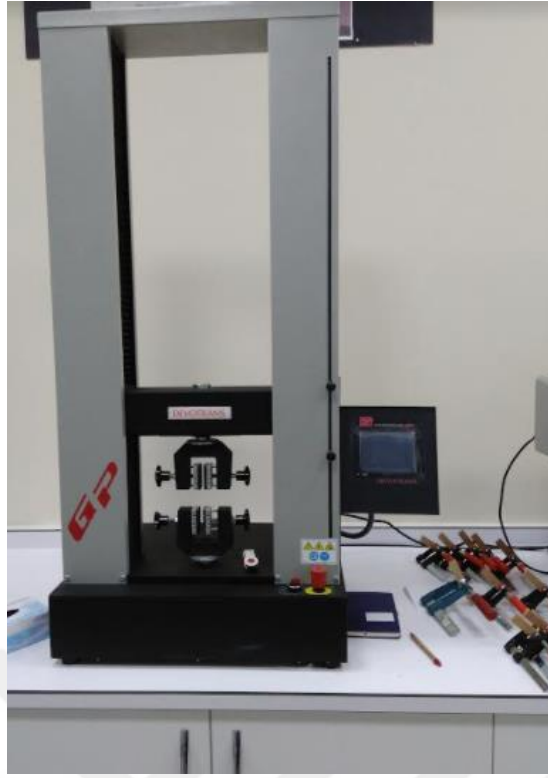
Poliüretan filmlerin mekanik analizleri DEVOTANS marka GP 14975 CKS model çekme basma test cihazı ile yapılmıştır. Mekanik testler ASTM D412 ISO 6259 - 1 standardına uygun yapılmıştır. Kullanılan cihaz Şekil 7.5. 'da gösterilmiştir.

Cihaz Özellikleri;

- Test hız ayarı : 0.001-500 mm/dk.
- Duyarlılık : \pm % 0.5
- Hareket duyarlılığı : 0,001 mm
- Max. Kuvvet : 20kN

Analiz parametreleri;

- Test hızı : 200mm/dk.
- İki çene arası baş. mesafesi: 60mm
- Numune kalınlığı : 2mm
- Numune genişliği : 10mm
- Numune toplam uzunluğu : 100mm
- Çeneye sıkıştırılan kısım : 20mm



Şekil 7.6 : DEVOTRANS çekme-basma test cihazı.

7.2.6 Boyutsal kararlılık testi

Sentezlenen poliüretan filmlere boyutsal kararlılık ISO 2796 standardına uygun yapılmıştır. Filmler sentez sonrası 100x10x2 mm ebatlarında kesilerek 24 saat oda şartlarında bekletilerek -20°C 'de 24 saat daha sonra 60°C 'de 24 saat, toplamda 48 saat bekletildikten sonra boyutlarındaki değişme gözlemlenmiştir.

7.3 Poliüretanların Sentezi

Poliüretan sentezinde kullanılacak poliöl ve poliöl karışımları karton bir bardağa alındı, üzerine DBTDL katalizörü ilave edilerek homojen olarak karıştırıldı. Karışımdaki hidroksil grubuna eşdeğer miktarda izosiyanat olacak şekilde MDI/TDI ilave edilerek 50 rpm hızda mekanik karıştırıcı ile 60 sn. karıştırıldıktan sonra kalıba döküldü. 100 °C'de 1 saat polimerizasyon gerçekleşmesi için etüvde bekletildi. Poliöl kaynağı olarak, PPG, HY, sakkaroz esaslı polieter poliöl, sukroz esaslı polieter poliöl çeşitli kombinasyonlarda karıştırılarak kullanıldı. İzosiyanat MDI ve TDI kullanıldı. Reaksiyon, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ile izlendi. Serbest izosiyanat grubuna ait 2270 cm⁻¹ pikin kaybolması reaksiyon ortamındaki izosiyanat gruplarının tümünün reaksiyona girdiğini gösterir. Tam kürlenmesi tamamlanan PU filmler etüvden çıkartılarak 7 gün sonra

2x10x100mm ebatlarında numuneler kesilerek mekanik ve boyutsal kararlılık analizleri yapılmıştır.

PU1 sentezi:

Karton bir bardağa 100gr PPG(OH : 56 mg/KOH, MW: 2000 gr/mol) alınarak üzerine 0,6 gr DBTDL katalizörü ilave edilerek karıştırıldı. Üzerine 10gr TDI (%NCO : 48) ilave edilerek 60sn boyunca, 35 rpm hızda mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışım kalıba dökülerek 100 °C'de 1 saat etüvde kürlendirildi.

Kürlenmiş poliüretan filminden 10x2x100 mm ebatlarında numuneler kesilerek mekanik analizleri yapıldı.

PU2 sentezi:

Sorbitol esaslı polieter poliol(OH : 490 mg/KOH, MW: 700±50 gr/mol)'den 50gr, PPG(OH : 56 mg/KOH, MW: 2000 gr/mol)'den 50 gr, TDI (%NCO : 48)'dan 50gr ve 0,05 gr DBTDL kullanılarak PU-1'de ki yöntem ile sentezlenmiştir.

PU3 sentezi:

Sukroz esaslı polieter poliol(OH : 450 mg/KOH, MW: 1000±50 gr/mol)'den 50gr, PPG(OH : 56 mg/KOH, MW: 2000 gr/mol)'den 50 gr, TDI (%NCO : 48)'dan 45gr ve 0,05 gr DBTDL kullanılarak PU-1'de ki yöntem ile sentezlenmiştir.

PU4 sentezi:

Hint yağı(OH : 163 mg/KOH, MW: 1000±50 gr/mol)'dan 50gr, PPG(OH : 56 mg/KOH, MW: 2000 gr/mol)'den 50 gr, TDI (%NCO : 48)'dan 20gr ve 0,1 gr DBTDL kullanılarak PU-1'de ki yöntem ile sentezlenmiştir.

PU5 sentezi:

PPG(OH : 56 mg/KOH, MW: 2000 gr/mol)'den 100gr, MDI (%NCO : 28)'dan 17gr ve 0,3 gr DBTDL kullanılarak PU-1'de ki yöntem ile sentezlenmiştir.

PU6 sentezi:

Sorbitol esaslı polieter poliol(OH : 490 mg/KOH, MW: 700±50 gr/mol)'den 50gr, PPG(OH : 56 mg/KOH, MW: 2000 gr/mol)'den 50 gr, MDI (%NCO : 28)'dan 90gr ve 0,03 gr DBTDL kullanılarak PU-1'de ki yöntem ile sentezlenmiştir.

PU7 sentezi;

Sukroz esaslı polieter polioller(OH : 450 mg/KOH, MW: 1000±50 gr/mol)'den 50gr, PPG(OH: 56 mg/KOH, MW: 2000 gr/mol)'den 50 gr, MDI (%NCO : 28)'dan 80gr ve 0,03 gr DBTDL kullanılarak PU-1'de ki yöntem ile sentezlenmiştir.

PU8 sentezi;

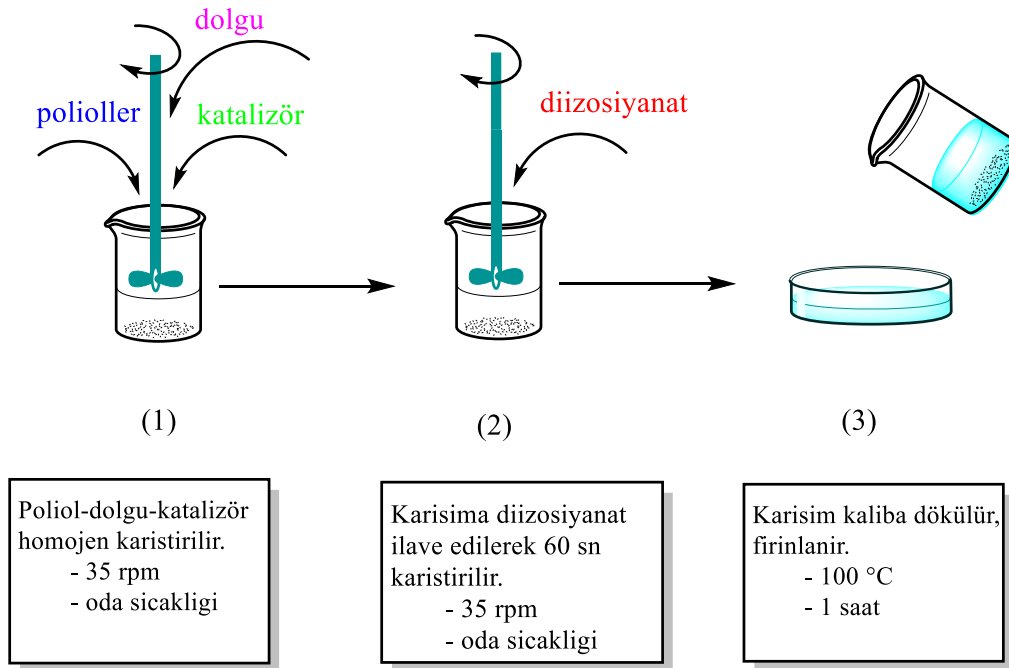
Hint yağı(OH : 163 mg/KOH, MW: 1000±50 gr/mol)'dan 50gr, PPG(OH : 56 mg/KOH, MW: 2000 gr/mol)'den 50 gr, MDI (%NCO : 28)'dan 35gr ve 0,05 gr DBTDL kullanılarak PU-1'de ki yöntem ile sentezlenmiştir.

PU9 sentezi;

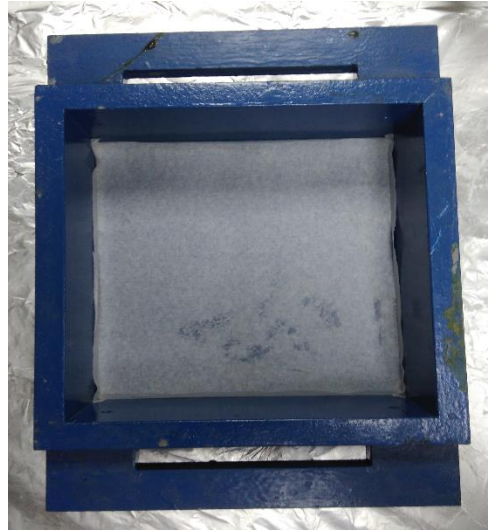
Gliserin esaslı polieter polioller(OH : 400 mg/KOH, MW: 400±50 gr/mol)'den 50gr, PPG(OH : 56 mg/KOH, MW: 2000 gr/mol)'den 50 gr, TDI (%NCO : 48)'dan 40gr ve 0,1 gr DBTDL kullanılarak PU-1'de ki yöntem ile sentezlenmiştir.

PU10 sentezi;

Gliserin esaslı polieter polioller(OH : 400 mg/KOH, MW: 400±50 gr/mol)'den 50gr, PPG(OH : 56 mg/KOH, MW: 2000 gr/mol)'den 50 gr, MDI (%NCO : 28)'dan 70gr ve 0,05 gr DBTDL kullanılarak PU-1'de ki yöntem ile sentezlenmiştir.



Şekil 7.7 : Poliüretan sentezi akış diyagramı.



Şekil 7.8 : PU film döküm kalıbı.

Tablo 7.3 : PU filmlerin karışım oranları.

	PU1	PU2	PU3	PU4	PU5	PU6	PU7	PU8	PU9	PU10
PPG(gr)	100	50	50	50	100	50	50	50	50	50
Sorbitol esaslı polieter poliöl(gr)	-	50	-	-	-	50	-	-	-	-
Sukroz esaslı polieter poliöl(gr)	-	-	50	-	-	-	50	-	-	-
Gliserin esaslı polieter poliöl(gr)	-	-		-	-	-	-	-	50	50
Hint yağı(gr)	-	-		50	-	-	-	50	-	-
TDI(gr)	10	50	45	20	-	-	-	-	40	-
4,4-MDI(gr)	-	-	-	-	17	90	80	35	-	70
TOPLAM(gr)	110	150	145	120	117	190	180	135	140	170

Elde edilen filmlere PU-1,2,3... kodları verildi. Petrokimya kaynaklı PPG ile TDI ve MDI ayrı ayrı reaksiyona sokularak filmler elde edildi. Petrokimya kaynaklı poliöl kullanılarak elde edilen bu film ile PPG/doğal kaynaklı poliollerin kütlece %50-50 karışımıyla elde edilen A komponentler TDI ve MDI 'dan oluşan B komponent ile kalıp içerisinde 100°C altında kürlendirildi. Kalıp olarak 24x15 ebadında ısıya dayanıklı cam kullanıldı. Filmlerin karışım oranları ve kullanılan hammaddeler Tablo 7.3. 'de gösterilmiştir.

Kürlenme sonrası kalıptan çıkartılan poliüretan filmler 7 gün süre ile tam kürlenme için oda şartlarında bekletilerek karakterizasyon testleri yapıldı.

7.3.1 Poliüretan filmlerde dolgu kullanılması

Poliüretanlarda dolgu kullanılmasının maliyet düşürme, mekanik özelliklere katkısı, yağ absorpsiyonu gibi çeşitli amaçları vardır. Dolgu malzemelerinin en çok tercih edilme sebebi maliyeti düşürmesidir. Poliüretan sistem içerisinde dolgu kullanımı %50-60 oranlarına kadar çıkılabilmektedir. Dolgular polioller içerisinde öğütülerek pasta haline getirilebilmekte ve poliüretan sistemde kullanılabilir. Genellikle açık hücre yumuşak poliüretan köpüklerde dolgulu polioller çekme direncini arttırmak amacı ile tercih edilir. En fazla hücre boşluk içermeyen poliüretan sistemlerde kullanımı mevcuttur. Özellikle zemin kaplama alanında %60'lara varan oranlarda kalsit, barit, talk, aerosil, dolomit kullanılmaktadır. Eğer sistem fonksiyonel grubu olmayan petrokimyasal veya bitkisel yağ içeriyorsa kürlenme sonrası yüzeyde kusmalara neden olabilmektedir. Bu problemin önüne geçmek amacı ile mineral dolguların yağ absorpsiyon özellikleri kullanılabilir.

Bu çalışmada poliüretan filmlerin iklimsel etkilere karşı boyutsal kararlılıklarını korumaları amacı ile dolgu kullanılmıştır. Formülasyonda kullanılan dolgunun etkisini net görebilmek adına ve piyasada kullanılan dolgu oranlarına yakın olması amacı ile %20 oranında kullanılması tercih edilmiştir. Aynı zamanda %20 oranında kullanılan mineral dolgular maliyeti azaltmıştır.

İnorganik dolguların kullanılması için PU1 ve PU4 formülasyonları seçilmiştir. PU1 ve PU4, diğer formülasyonlara göre yapılarında daha az çapraz bağ içermesi ile daha esnek yapıda olması dış etkilere karşı daha fazla etkileneceği sebebi ile boyutsal kararlılık analizleri için tercih edilmiştir. Diğer formülasyonlar, kullanılan polioller nedeni ile yapıları oldukça mukavemetli ve serttir. Bu nedenle boyutsal kararlılık testi sırasında yapılacak iklimlendirme sonrası bariz boyutsal farklılıkların gerçekleşmeyeceği düşünülmüştür. Ayrıca PU1 petrokimya kaynaklı, PU4 bitkisel kaynaklı poliolden elde edilmiştir. Aynı tür dolgular aynı oranlarda kullanılarak boyutsal kararlılığa bitkisel kaynaklı poliollerin olumlu etkisi de incelenmiştir.

Seçilen uygun formülasyonlar içerisine %20 oranında kalsit, barit, talk ilave edilerek film dökme işlemi aynı yöntem ile gerçekleştirildi. Elde edilen dolgu takviyeli PU filmlere ‘‘PUD’’ kodu verildi. PUD filmler 7 gün oda şartlarında tam kürlenmeye bırakıldıktan sonra çekme mukavemetleri ve sıcak-soğuk iklim şartlarında boyutsal incelendi. PUD filmlerin formülasyonları Tablo 7.4. 'de gösterilmiştir.

Dolgu içeren poliüretan sentezinde kullanılacak polioller ve polioller karışımları karton bir bardağa alındı, üzerine DBTDL katalizörü ilave edilerek homojen olarak karıştırıldıktan

sonra dolgu malzemesi (kalsit, barit, talk) ilave edilerek homojen karışım olana kadar tekrar karıştırıldı. Karışımındaki hidroksil grubuna eşdeğer miktarda izosiyanat olacak şekilde MDI/TDI ilave edilerek 50 rpm hızda mekanik karıştırıcı ile 60 sn. karıştırıldıktan sonra kalıba döküldü. 100 °C'de 1 saat polimerizasyon gerçekleşmesi için etüvde bekletildi. Poliol kaynağı olarak, PPG, HY, izosiyanat olarak TDI kullanıldı. Kalsit, barit, talk dolgu malzemesi olarak kullanıldı. Reaksiyon, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ile izlendi. Serbest izosiyanat grubuna ait 2270 cm⁻¹ pikin kaybolması reaksiyon ortamındaki izosiyanat gruplarının tümünün reaksiyona girdiğini gösterir. Tam kürlenmesi tamamlanan PU filmler etüvden çıkartılarak 7 gün sonra 2x10x100mm ebatlarında numuneler kesilerek mekanik ve boyutsal kararlılık analizleri yapılmıştır.

PUD1 sentezi:

Karton bir bardağa 73gr PPG(OH : 56 mg/KOH, MW: 2000 gr/mol), 20gr kalsit(tanecik boyutu: 5mikron) alınarak üzerine 0,6 gr DBTDL katalizörü ilave edilerek karıştırıldı. Üzerine 7gr TDI (%NCO : 48) ilave edilerek 60sn boyunca, 35 rpm hızda mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışım kalıba dökülerek 100 °C'de 1 saat etüvde kürlendirildi.

Kürlenmiş poliüretan filminden 10x2x100 mm ebatlarında numuneler kesilerek mekanik analizleri yapıldı.

PUD2 sentezi:

PPG(OH : 56 mg/KOH, MW: 2000 gr/mol)'den 73 gr, 20gr barit(tanecik boyutu: 5mikron), TDI (%NCO : 48)'dan 7gr, 0,6 gr DBTDL kullanılarak PUD1'de ki yöntem ile sentezlenmiştir.

PUD3 sentezi:

PPG(OH : 56 mg/KOH, MW: 2000 gr/mol)'den 73 gr, 20gr talk(tanecik boyutu: 5mikron), TDI (%NCO : 48)'dan 7gr, 0,6 gr DBTDL kullanılarak PUD1'de ki yöntem ile sentezlenmiştir.

PUD4 sentezi:

Hint yağı(OH : 163 mg/KOH, MW: 1000±50 gr/mol)'dan 33,3gr, PPG(OH : 56 mg/KOH, MW: 2000 gr/mol)'den 33,3gr, 20gr kalsit(tanecik boyutu: 5mikron) TDI (%NCO : 48)'dan 13,3gr ve 0,1 gr DBTDL kullanılarak PUD1'de ki yöntem ile sentezlenmiştir.

PUD5 sentezi;

Hint yağı(OH : 163 mg/KOH, MW: 1000±50 gr/mol)'dan 33,3gr, PPG(OH : 56 mg/KOH, MW: 2000 gr/mol)'den 33,3gr, 20gr barit(tanecik boyutu: 5mikron) TDI (%NCO : 48)'dan 13,3gr ve 0,1 gr DBTDL kullanılarak PUD-1'de ki yöntem ile sentezlenmiştir.

PUD6 sentezi;

Hint yağı(OH : 163 mg/KOH, MW: 1000±50 gr/mol)'dan 33,3gr, PPG(OH : 56 mg/KOH, MW: 2000 gr/mol)'den 33,3gr, 20gr talk(tanecik boyutu: 5mikron) TDI (%NCO : 48)'dan 13,3gr ve 0,1 gr DBTDL kullanılarak PUD-1'de ki yöntem ile sentezlenmiştir.

Tablo 7.4 : PU-dolgu karışım oranları.

	PUD1	PUD2	PUD3	PUD4	PUD5	PUD6
PU-1 (gr)	80	80	80	-	-	-
PU-4 (gr)	-	-	-	80	80	80
Kalsit (gr)	20	-	-	20	-	-
Barit (gr)	-	20	-	-	20	-
Talk (gr)	-	-	20	-	-	20
Toplam (gr)	100	100	100	100	100	100

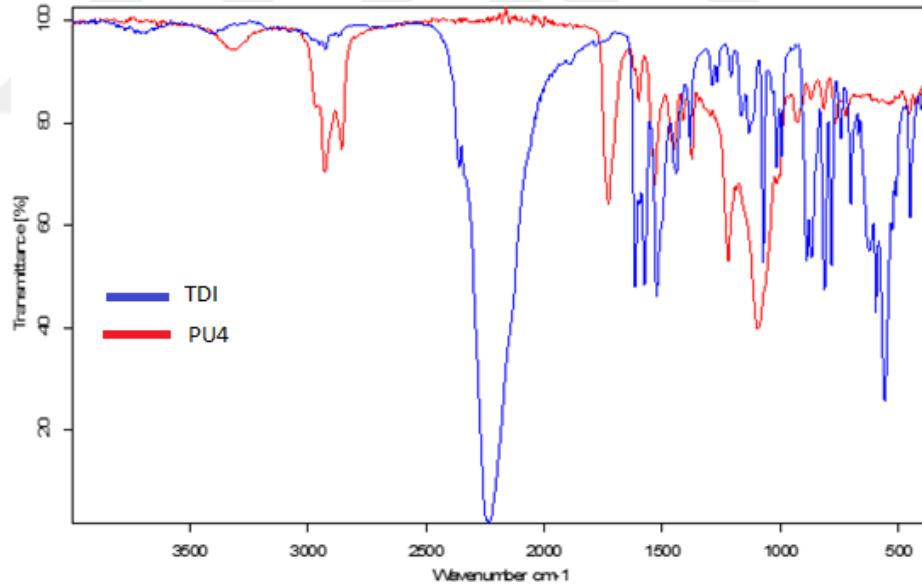


8. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

8.1 Spektroskopik İncelemeler

Çalışmada reaksiyonun ilerlemesinin takibinde ATR FT-IR yönteminden yararlanıldı. Tüm polimerizasyon reaksiyonlarının takibini esas alan iki örnek spektrumun değerlendirilmesi aşağıda verilmektedir:

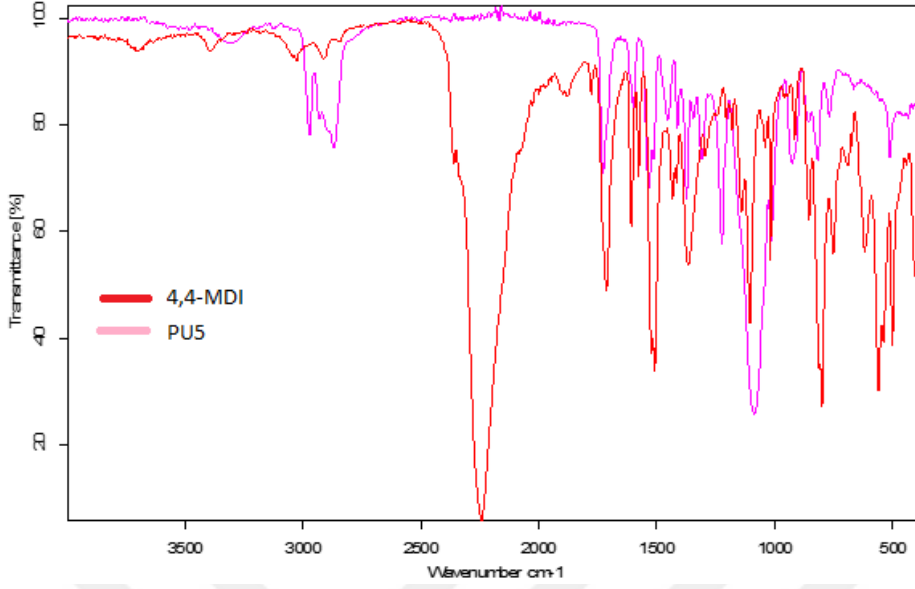
İlk olarak petrokimya kaynaklı poliol ile hint yağı karışımının TDI ile verdiği reaksiyonun başlangıcını ve ilerlemesini gösteren FT-IR spektrumu Şekil 8.1'de gösterilmektedir. Reaksiyon başlangıcında IR spektrumunda 2227 cm^{-1} de görülen serbest izosiyanat pikinin reaksiyon sonunda tamamen tükendiği ve 3300 cm^{-1} civarında ürean grubunun karakteristik bantlarından -NH gerilmesi, 1500 cm^{-1} civarında ise N-H bükülmesinden kaynaklı pikler görülmektedir. 1700 cm^{-1} civarında hint yağının -C=O grubunun gerilmesi görülmektedir.



Şekil 8.1 : TDI ve PU-4'ün FTIR spektrumu.

İkinci olarak petrokimya kaynaklı Caradol 56-200 ve 4,4-MDI ile elde edilen PU5 kodlu ürünün reaksiyon başlangıcını ve ilerlemesini gösteren FT-IR spektrumu ise Şekil 8.2.' de verilmektedir. Spektrumda poliole ait olan karakteristik OH pikinin olduğu bölgede reaksiyon sonunda -OH gruplarının tamamen tükendiği görülmektedir. 2200 cm^{-1} civarında görülen serbest izosiyanat pikinin ise kurlenme sonrası tamamen kaybolduğu ve 1500 cm^{-1}

civarındaki N-H bükülmesinden dolayı oluşan, 2900 cm^{-1} civarındaki –CH gerilmesinden oluşan pik gözlenmektedir.



Şekil 8.2 : MDI ve PU-5'in FTIR spektrumu.

8.2 Mekanik İncelemeler

Elde edilen poliüretan filmlerin mekanik analiz sonuçları Tablo 8.1.'de gösterilmektedir. Sonuçlara bakıldığında sadece petrokimya kaynaklı poliolden elde edilen PU-1'in mekanik özelliklerinin bitkisel ve şeker bazlı polioller ile karışımından elde edilen filmlerden (PU2, PU3, PU4, PU6, PU7, PU8, PU9, PU10 kodlu ürünler) daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, bitkisel kaynaklı poliollerin sahip olduğu ester bağları ve dallanmış yapıların mekanik özelliklere sağladığı katkı ile açıklanabilir. Ayrıca PU5' in mekanik özelliklerinin de PU1' den daha üstün olması kullanılan diizosiyanat farkından kaynaklanmaktadır. PU5' te kullanılan 4,4-MDI 'ın TDI' a göre fazladan sahip olduğu aromatik halkası poliüretanın mukavemetini artırırken esneklik özelliğini olumsuz etkilediği görülmektedir.

Hint yağı – polieter polioller karışımı PU4' ün PU1' e göre mukavemeti yüksek, daha az elastik yapıda olmasının nedeni ise hint yağının üç fonksiyonel OH grubuna sahip olmasıdır.

PU2 , PU3, PU6, PU7, PU9, PU10 filmlerinin mukavemet özellikleri diğer örneklere kıyasla daha üst seviyededir. Uzama değerleri ise en düşük seviyelerdedir. Bu filmlerin eldesinde kullanılan şeker bazlı poliollerin sahip olduğu kimyasal yapı daha açık bir ifade ile çoklu hidroksil grupları nedeniyle izosiyanat ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edilen poliüretan yapısında çok fazla üretan bağı meydana geldiği dolayısıyla bu bağların yapıya kazandırdığı sert segmentlerin miktarında artış ile mukavemet değerlerinin arttığı buna karşılık uzama değerlerinin azaldığı gözlenmektedir.

Tablo 8.1 : PU filmlerin mekanik analiz sonuçları.

Numune	PU1	PU2	PU3	PU4	PU5	PU6	PU7	PU8	PU9	PU10
Mekanik Özellikler										
Max. Gerilme (N)	13.68	206.8	215.6	29.31	24.89	215,9	223.1	29.36	174.3	188.6
Uzama (%)	73,54	3.06	3.20	50,60	55.14	2.02	2.05	70.28	12.8	10.02
Kopma noktasındaki gerilme (N/mm²)	1.36	20.59	21.36	2.92	2.49	22.70	23.51	3.64	16.46	18.84
Kopma noktasındaki uzama (%)	98.85	3.86	3.20	67.02	75.95	2.23	2.05	89.93	8.56	6.42

Dolgu takviyeleri ile elde edilen PUD filmlerin özelliklerindeki farklılıklar Tablo 8.2. 'de verilmiştir. Tablodaki değerlere bakıldığında dolgu maddelerinin kullanılmasının malzemenin mukavemet değerlerine olumsuz etki ettiği görülebilir. Bunun nedeni dolgu taneciklerinin poliüretan malzemenin içinde oluşturduğu boşluklardır. Barit kullanılan formülasyonlar kalsit ve talk kullanılanlara göre daha yüksek mukavemete sahip iken elastikiyet özelliği yönünden daha düşük değerlerde kalmıştır. Kalsit ve talkın barite kıyasla daha yumuşak yapıda olması kopma noktasındaki uzama değerlerinde üstünlük sağlarken kopma noktasındaki mukavemet değerinde geride kalmıştır.

Tabloda ki değerlerden yola çıkarak dolgulu ürünün mukavemetli olması istenildiği durumlarda barit, elastikiyet özelliğinin öncelikli olduğunda kalsit ve talk tercih edilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmaktadır.

Tablo 8.2 : Dolgu ilaveli PU filmlerin mekanik özellikler.

Numune	PU1	PUD1	PUD2	PUD3	PU4	PUD4	PUD5	PUD6
Mekanik Özellikler								
Max. Gerilme (N)	13.68	11.69	14,87	10.86	29.31	15.5	17,24	13,76
Uzama (%)	73,54	19.01	16,48	21,78	50,60	20.21	18,14	22.22
Kopma noktasındaki gerilme (N/mm²)	1.36	0.47	0,72	0,38	2.92	0.62	1,12	0.60
Kopma noktasındaki uzama (%)	98.85	22.97	18,92	23,82	67.02	22.14	21.02	25.01

Filmlerin boyca büzülme yüzdeleri Tablo 8.3. 'de gösterilmektedir.

Yapı sektöründe poliüretan köpük veya zemin kaplama uygulamalarında iklim değişikliğinden kaynaklı hava şartları nedeni ile malzemelerde genellikle büzülme gerçekleşmektedir. Gerçekleşen bu boyutsal değişim uygulama alanında istenmeyen deformasyonlara (sandviç poliüretan panellerde göçük, poliüretan zemin kaplamalarda yırtılma-çatlama) neden olmaktadır. Bu sebep ile bu çalışmada boyutsal kararlılık testine yer verilmiştir.

Boyutsal kararlılık sonuçlarına göre PU2, PU3, PUD1, PUD2, PUD3, PUD4, PUD5, PUD6 numunelerinde boyutsal deformasyon gerçekleşmemiştir. PU1 numunesinde %2, PU4 numunesinde %1 boyca büzülme gerçekleşmiştir. PU4 numunesinin yağ bazlı poliöl içermesi çapraz bağ oranını arttırmıştır ve büzülmesi PPG ile elde edilen PU-1 'e göre daha az gerçekleşmiştir.

PU2, PU3 numunelerinde boyutsal kararlılık testi sonunda büzülme gerçekleşmemiştir. Eldelerinde kullanılan sukroz ve sorbitol kaynaklı poliollerin sahip olduğu yüksek fonksiyonallite ve hidroksil sayısı nedeni ile soğuk-sıcak iklim şartlarında daha kararlı bir poliüretan yapısındadır.

PUD-1, PUD-2, PUD-3, PUD-4, PUD-5, PUD-6 numunelerinde büzülme gerçekleşmiyorken, dolgusuz formülasyonlarında büzülme gerçekleşmesi yapıdaki kalsit, barit ve talkın büzülmeyi engelleyen yönde çalıştığını göstermektedir.

Poliüretan sektöründe sert ve esnek köpüklerde yapıdaki hücreler nedeni ile iklim şartlarına bağlı olarak köpüğün çekmesi ile boyutsal değişimlerin gerçekleşmesi sıkça karşılaşılan

problemlerdir. Bu problemlerin üstesinden gelebilmek adına sert poliüretan köpüklerde yüksek fonksiyonlulu ve hidroksil sayılı polioller, esnek poliüretan köpüklerde dolgu içerikli polioller tercih edilmektedir.

Tablo 8.3 : Boyutsal kararlılık test sonuçları.

Numune	PU1	PU2	PU3	PU4	PUD1	PUD2	PUD3	PUD4	PUD5	PUD6
Boy çekme	%2	yok	yok	%1	yok	yok	yok	yok	yok	yok
-20°C 'de kalma süresi	24 saat	24 saat	24 saat	24 saat	24 saat	24 saat	24 saat	24 saat	24 saat	24 saat
60°C 'de kalma süresi	24 saat	24 saat	24 saat	24 saat	24 saat	24 saat	24 saat	24 saat	24 saat	24

8.3 Değerlendirme

Poliüretan eldesi formülasyonlarında poliöl olarak petrokimya kaynaklı polieter poliölün (PPG) yanında bitkisel yağ, sukroz, sorbitol ve gliserin kaynaklı polioller 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.

Daha sert yapıda polimer eldesi için fonksiyonlulu ve hidroksil sayısı yüksek doğal kaynaklı polioller tercih edilmiştir. Bu poliollerin oluşturdukları çapraz bağlanmalar ve fazlaca üretan bağı ile mukavemeti çok yüksek elastikiyet özelliği olmayan ve mukavemetli ve elastik poliüretan polimerler elde edilmiştir.

Diizosiyanat komponenti için TDI ve MDI tercih edilmiştir. Bu iki izosiyanat poliüretan sistemlerde en çok bilinen ve tercih edilenlerdir. MDI sahip olduğu iki aromatik yapısı ile TDI'ya kıyasla daha sert yapı polimerlerin elde edilmesini sağlar.

İzosiyanat ile poliöl karışımının index değeri 1,00-1,20 aralığında hesaplanarak reaksiyon ortamına DBTDL katalizörü ilave edilmiştir. DBTDL poliüretan jelifikasyonlarında en sık kullanılan ve etkili bir katalizördür. Karışım kalıba dökülerek 100 °C lik etüvde kürlendirilmesi sağlanmıştır.

Polimerleşme reaksiyonu sırasında poliollerin içerdiği düşük orandaki su kaynaklı gerçekleşen karbondioksit gazı kaynaklı hava kabarcıklarının film içerisinden uzaklaşabilmesi için jelleşme süresi 60 dk civarında olması sağlanmıştır. Bu sürenin kontrolü kullanılan DBTDL oranı ile sağlanmıştır.

Elde edilen poliüretan film formülasyonları kütlece %20 oranında kalsit, barit, talk ile takviyelendirilerek dökümler yapılmıştır. Kürlendirme prosesi aynı şekilde uygulanmıştır.

Farklı polioller ve inorganik dolgular kullanılarak elde edilen poliüretan filmlere mukavemet ve boyutsal kararlılık analizleri yapılmıştır. Analiz değerleri karşılaştırıldığında bitkisel yağ bazlı ve doğal kaynaklı poliollerin petrokimya türevlilere göre üstün özellikler sağladığı tespit edilmiştir. Daha sert, mukavemeti yüksek polimer eldesinde sukroz ve sorbitol bazlı poliollerin tercih edilmelidir. Mukavemeti ve elastikiyet özelliğe sahip poliüretanlar için hint yağının tercih edilmesi uygundur.

Boyutsal kararlılık test sonuçlarından elde edilen değerlerde kalsit, barit ve talkın sıcak-soğuk iklim şartlarında malzemede gerçekleşecek boyutsal deformasyonun önüne geçtiği veya en aza indirgediği tespit edilmiştir. Bu olumlu özelliğinin yanında malzemenin mukavemet değerlerini olumsuz etkilemesi özellikler film elde edilen poliüretan sistem uygulamalarında kullanılan inorganik dolgu oranlarının optimum değerinin belirlenmesi tavsiye edilmektedir.

Poliüretan sert ve esnek köpük sistemlerinde karşılaşılan mukavemet, esneklik ve büzülme problemlerine çözüm olarak daha sukroz, sorbitol bazlı poliollerin sert poliüretan köpük sistemlerde, inorganik dolguların ise elastik poliüretan köpük sistemlerinde kullanılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- ASTM4662.** (2003). Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials: Determination of Acid and Alkalinity Number of Polyols.
- Bartolotta A., M. G.** (2004). Thermal and mechanical properties of simultaneous and sequential full-interpenetrating polymer networks.
- D.S., O.** (2006). Castor oil: A vital industrial raw material. *ELSEVIER*.
- Desai S.D., P. J.** (2003). Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood, *International Journal of Adhesion and Adhesives*. *ELSEVIER*.
- Efstathiou.** (2013). *Synthesis and characterization of a polyurethane prepolymer for the development of a novel Acrylate-based polymer foam*.
- Felek Jachimowicz.** (1984). *USA Patent No. Patent No: 4563484*.
- Gopalakrishnan S., F. T.** (19 March 2011). Influence of polyols on properties of bio-based polyurethanes. *Bull. Mater. Sci*.
- Ionescu, M.** (2005). *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*.
- Ismail A. E., M. A.** (2011). Synthesis and characterization of polyurethane. *J. Petroleum Egyptian*.
- Jellinek H.H.G., D. S.** (1983). Degradation and stability of polymers. *Elsevier*, 91.
- Khairiah.** (2012), *Biobased Polyurethane from Palm Kernel Oil-Based Polyol*. Malaysia.
- Kong X., Y. J.** (2007). Physical Properties of Canola Oil Based Polyurethane Networks. *ACS publication*.
- Köpnick, H. S.** (2003). Polyesters. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (s. 623–649). içinde
- Lonescu M, P. Z.** (2 March 2010). High Functionality Polyether Polyols Based on Polyglycerol.
- McCabe, R. W.** (2004). Synthesis of novel polyurethane polyesters using the enzyme. *Candida antarctica lipase B*. *Green Chemistry* (s. 151-155). içinde
- Moghadam P.N., Y. M.** (31 March 2016). Preparation of polyurethane wood adhesives by polyols formulated with polyester polyols based on castor oil. Urmia – Iran: *International Journal of Adhesion and Adhesives*. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.04.004>

- Narajan T., K. H.** (1997). *Patent No. Patent No: 6096237.*
- R. David, L. S.** (2013). *HUNTSMAN Polyurethane Book.*
- Randall D., L. S.** (2002). *The polyurethanes book.,* Everberg, Belgium., Huntsman Polyurethanes,; John Wiley & Sons.
- Saunders J., F. K.** (1963.). *Polyurethanes: Chemistry and Technology., Interscience.*
- Sonnenscheina M.F., P. R.** (2006). *Mechanism for compression set of TDI polyurethane foams. Elsevier.*
- Szycher, M.** (2013). *Szycher's Handbook of Polyurethanes.* CRC press.
- Viswanathan T., T. A.** (1990). *Sugar polyether polyols for rigid polyurethanes propoxylation of disaccharides under alkaline condition. Wiley.*
- Wojcik, R.** (1999). *Polyurethane Coating from Raw Materials to End Products.*
- www.inchem.org.**(2017).MDI <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad27.htm>.
- www.turkchem.net.** (2017). www.turkchem.net.
- Xia Y., R. C.** (2010). *Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications.* Green Chem.
- Yeganeh H., M. M.** (2004). *Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol. ELSEVIER.*

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hamdi SEVİM
Doğum Yeri ve Tarihi : Yalova, 20.03.1990
E-Posta : hamdisevim@mail.com
Lisans : Selçuk Üniversitesi
Fen Fakültesi
Kimya Bölümü

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Hamdi Sevim, Mehmet Arif Kaya, Advantages of Natural Polyols on Polyurethane Materials, International Conference on Engineering Technologies, Selçuk University, 7-9 December, 2017, Konya, Turkey.