

Polietilen Tereftalat (PET) tan Poliester Poliöl Sentezi

**Gaziantep Üniversitesi
Kimya Bölümü
Yüksek Lisans Tezi**

**Danışman
Prof. Dr. Hasan Karaman**

**Mustafa Orkun Karaman
Ocak 2008**

ÖZET

POLİETİLEN TEREFTALAT(PET) TAN POLİESTER POLİOL SENTEZİ

KARAMAN Mustafa Orkun
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü
Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Hasan KARAMAN
Ocak 2008, 53 sayfa

PET(polietilen tereftalat), ülkemizde ve dünyada en çok kullanılan ambalaj malzemelerinden birisidir. 1997 de sadece 17.000 ton/ yıl tüketilirken, 2007 de 250.000 ton/yıl olarak tüketildiği tahmin edilmektedir. PET; elyaf, gıda ürünü olmayan ve olan sıvılar için şişe, şerit, levha, mühendislik reçinesi ve diğer geri dönüşüm metodları ile yok edilebilmektedir. Bu çalışmada, PET şişe atığı, dietilen glikol (DEG), trietilen glikol (TEG), dipropilen glikol, 1,4-bütandiol, 1,6-hegzandiol, glikoller ve ftalik anhidrit(PA), adipik asit (AA) gibi diasitler kullanılarak, oda sıcaklığında sıvı olan ve çeşitli poliüretan malzeme sentezinde kullanılabilen oligo-poliester poliöl sentezlenmeye çalışıldı. Yapılan çalışmalar, adı geçen monomerik diol ve diasitler ile PET'tan sıvı oligo-tereftalat poliöl sentezlenebileceğini gösterdi.

Anahtar Kelimeler: PET, Ambalaj Atığı, Poliester Poliöl, Geri Dönüşüm,

ABSTRACT

SYNTHESIS OF POLYESTER POLYOL FROM POLIETHYLENE TEREPHTHALATE(PET)

KARAMAN Mustafa Orkun

M.Sc. in Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Hasan Karaman

January 2008, 53 pages

The PET (polyethylene terephthalate), is the most used packing material in both our country and world. While 1997, only 17.000 tons of PET consumed, 2007 consumption is being estimated as 250.000 tons. The PET waste is destroyed by recycling as fiber, nonfood and food-contact packing bottle, stripe, sheet and engineering resin and other chemical recycling method. In this study, PET waste is being attempted to convert into a liquid oligo-terephthalate polyol that can be used in the synthesis of polyurethane material by using monomeric diols like diethylene glycol (DEG), triethylene glycol (TEG), dipropylene glycol (DPG), 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol and diacids like phthalic anhydride (PA), adipic acids (AA). The experiments that were carried out showed that PET can be converted into a liquid oligo-polyester polyol in ambient temperature.

Key Words: PET, Used Packing Material, Polyester Polyol, Recycling

TEŐEKKÖR

Yardımlarından dolayı Prof. Dr. Hasan Karaman' a ve desteklerini hiç eksik etmeyen eşim ve anneme teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ.....	viii
KISALTMALAR LİSTESİ.....	ix
BÖLÜM 1: GİRİŞ.....	1
1. 1. Polioller.....	1
1. 2. Poliüretanın Temel Kimyası.....	7
1. 2. 1. İzosiyanatların alkollerle reaksiyonu.....	8
1. 2. 2. İzosiyanatların su ile reaksiyonu.....	8
1. 2. 3. İzosiyanatların üretanlar ile reaksiyonu.....	9
1. 2. 4. İzosiyanatların üre ile reaksiyonu.....	9
1. 2. 5. İzosiyanatların karboksilik asitler ile reaksiyonu.....	10
1. 2. 6. İzosiyanatların dimerizasyonu.....	11
1. 2. 7. İzosiyanatların trimerizasyonu.....	11
1. 2. 8. İzosiyanatların epoksi bileşikler ile reaksiyonu.....	11
1. 2. 9. İzosiyanatların siklik anhidridlerle reaksiyonu.....	12
1. 3. Aktif Hidrojen Bileşiklerinin Reaktiviteleri.....	12
1. 4. İzosiyanatlar.....	13
1. 5. Polimerizasyon Teknikleri.....	17
1. 5. 1. Prepolimer tekniği.....	17
1. 5. 2. Prepolimerimsi tekniği.....	18
1. 5. 3. Tek vuruş tekniği.....	18
1. 6. Oligo-Poliol'lerin Genel Karakteristikleri.....	19
1. 6. 1. Hidroksil sayısı.....	19
1. 6. 2. Hidroksil yüzdesi.....	21
1. 6. 3. Fonksiyonalite.....	21
1. 6. 4. Ortalama molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı.....	23
1. 6. 5. Eşdeğer ağırlık.....	23
1. 6. 6. Su miktarı.....	24
1. 6. 7. Primer hidroksil içeriği.....	24
1. 6. 8. Vizkozite.....	24
1. 6. 9. Renk.....	24
1. 6. 10. Asit sayısı.....	25
1.7. Oligo-poliol Yapısı ve Poliüretan Özellikleri Arasındaki İlişkiler.....	25
1. 7. 1. Oligo-poliollerin molekül ağırlıklarının etkisi.....	25
1. 7. 2. Moleküller arası kuvvetler.....	26
1. 7. 3. Oligo-poliol zincirlerinin kimyasal yapılarının etkisi.....	27
1. 7. 4. Zincirin sertliği.....	29

	Sayfa
1. 7. 5. Kristallik özelliği.....	30
1. 7. 6. Çapraz bağlar.....	30
1. 7. 6. 1. Oligo-poliol fonksiyonelitesinin etkisi.....	31
1. 7. 6. 2. Poliüretanda kullandığımız oligo-poliol yapısının organik solventler ve su ile temasındaki davranışının etkisi.....	31
1. 7. 7. Oligo-poliollerin termal kararlılığı.....	32
1. 7. 7. 1. Oligo-poliollerin alev geciktiriciliği.....	33
1. 8. Amaç.....	33
1. 8. 1. Yapılan çalışmalar.....	36
BÖLÜM 2: MATERYAL ve YÖNTEM	39
2. 1. Materyal.....	39
2. 1. 1. Kullanılan malzemeler.....	39
2.1.2. Kullanılan kimyasallar.....	39
2. 2. Yöntem.....	40
2. 2. 1. Sentez.....	40
2. 2. 2. Analiz.....	45
2. 2. 2. 1. Hidroksil sayısı ve asit sayısı tayini.....	45
2. 2. 2. 2. Viskozite tayini.....	46
BÖLÜM 3: BULGULAR SONUÇ ve TARTIŞMA	47
3. 1. Bulgular.....	47
3. 2. Sonuç ve Tartışma.....	47
BÖLÜM 4: GELECEKTE NE YAPILABİLİR	51
KAYNAKLAR	52

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1. 2000-2004 yılları arasında dünyadaki poliüretan tüketimi.....	2
Şekil 1.2. 2000-2004 yılları arasında dünyada poliüretan için kullanılan polieter ve poliester poliöl tüketimi.....	2
Şekil 1.3. Dünyadaki plastik üretim oranları.....	3
Şekil 1.4. Poliüretanın ana uygulama alanları.....	3
Şekil 1.5. Poliüretanın çapraz bağ yoğunluğunun sertliğe karşı fonksiyonunun sınıflandırılması.....	4
Şekil 1.6. Poliüretan elastomerler'in 'sert kısım' ve 'yumuşak kısım'ları.....	5
Şekil 1.7. Görsel olarak çapraz bağlı poliüretan elastomerler.....	6
Şekil 1.8. Çapraz bağlı elastik poliüretan köpük şekli.....	6
Şekil 1.9. Sert poliüretan köpükdeki varsayılan çapraz bağların şekli.....	7
Şekil 1.10. İzosiyanat ile su veya alkol reaksiyonundaki bazı katalizörler.....	9
Şekil 1.11. Ticari TDI in kimyasal yapıları.....	14
Şekil 1.12. Saf MDI in kimyasal yapıları.....	14
Şekil 1.13. Ham MDI'in kimyasal yapısı.....	15
Şekil 1.14. Polimerik MDI in kimyasal yapısı.....	15
Şekil 1.15. Bazı alifatik diizosiyanatların kimyasal yapıları.....	15
Şekil 1.16. Oligo-poliölün genel gösterimi.....	19
Şekil 1.17. Asetik anhidrit ile reaksiyonu.....	20
Şekil 1.18. Fitalik anhidrit ile reaksiyonu.....	20
Şekil 1.19. Farklı fonksiyoneliteli oligo-poliöllerin yapıları.....	22
Şekil 1.20. Dünyada PET şişe tüketimi ve toplanması.....	34

	Sayfa
Şekil 1.21. Dünyada PET şişe toplama miktarları(2005).....	34
Şekil 1.22. Dünyada PET şişe toplama miktarları(2010).....	35
Şekil 1.23. Geri dönüşümde kullanılan PET'in kullanıldığı alanlar.....	35

TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1. İzosiyanatların farklı hidrojen aktif bileşiklerine karşı olan sıralanmış reaktiviteleri.....	13
Tablo 1.2. Ticari TDI'ın ana karakteristikleri.....	16
Tablo 1.3. Ticari MDI'ın ana karakteristikleri.....	16
Table 1.4. Bazı aromatik ve alifatik diizosiyanatlarının –NCO gruplarının hidroksil gruplarına karşı farklı reaktiviteleri.....	17
Tablo 1.5. Oligo-polioldeki ve poliüretandaki fonksiyonel grupların molar birbirini çekme enerjileri.....	27
Tablo 1.6. Oligo-poliollerde ve poliüretanlarda bulunan kovalent bağların dayanma güçleri.....	28
Tablo 1.7. Oligo-poliol yapıları için bazı önemli polimerlerin T _g değerleri.....	30
Tablo 1.8. Sert poliüretan köpüklerin oluşumunda jelleşme noktasındaki teorik dönüşüm.....	31
Tablo 2.1. Yapılan çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve miktarları.....	43
Tablo 2.1.(devam) Yapılan çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve miktarları.....	44
Tablo 3.1. Sentezlenen poliester poliollerin analiz sonuçları.....	47

KISALTMALAR

PU	:	poliüretan
TDI	:	toluen diizosiyanat
MDI	:	difenilmetan diizosiyanat
HDI	:	heksometilen diizosiyanat
IPDI	:	izoforon diizosiyanat
HMDI	:	4,4-disikloheksil diizosiyanat
K ₁ , K ₂	:	reaksiyon hızları
F	:	fonksiyonalite
M _n	:	sayıya dayalı ortalama molekül ağırlık
GPC	:	jel permentasyon kromatografisi
M _w	:	ağırlığa dayalı ortalama molekül ağırlık
MWD	:	molekül ağırlık dağılımı
EW	:	eşdeğer ağırlık
T _g	:	camsı geçiş noktası
MW	:	moleküler ağırlık
PO	:	propilen oksit
THF	:	tetrahidrofuran
EO	:	etilen oksit
PCL	:	polikarbonat
PET	:	polietilen tereftalat
PP	:	polipropilen
PE	:	polietilen
PTHF	:	politetrahidrofuran
PC	:	polikarbonat
PG	:	propilen glikol
DEG	:	dietilen glikol
MEG	:	monoetilen glikol
DPG	:	dipropilen glikol
AA	:	adipik asit
PA	:	fitalik anhidrit
AGS	:	adipik asit, glutarik asit, suksinik asit
DMT	:	dimetil tereftalat
PBT	:	polibütadien tereftalat
TIPT	:	tetraizopropil titanat
TIBT	:	tetraizobütül titanat
TEA	:	triolanamin
PEG	:	polietilen glikol
IPA	:	izofitalik asit

BÖLÜM 1

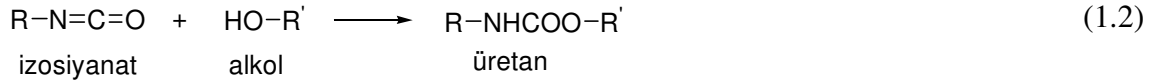
GİRİŞ

1.1. Polioller

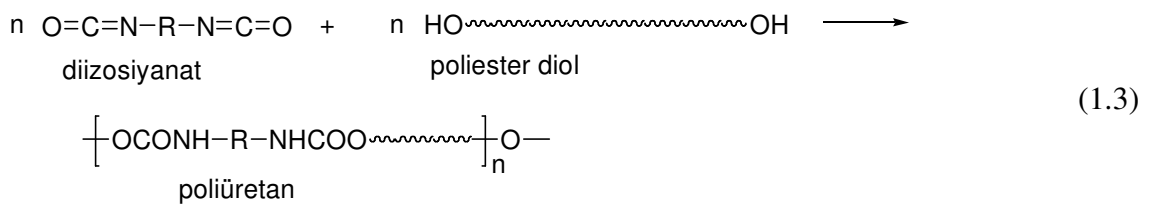
Poliüretanlar heterozincir polimerlerin özel bir grubundandır ve aşağıda gösterilen yapısal birimle gösterilebilirler.



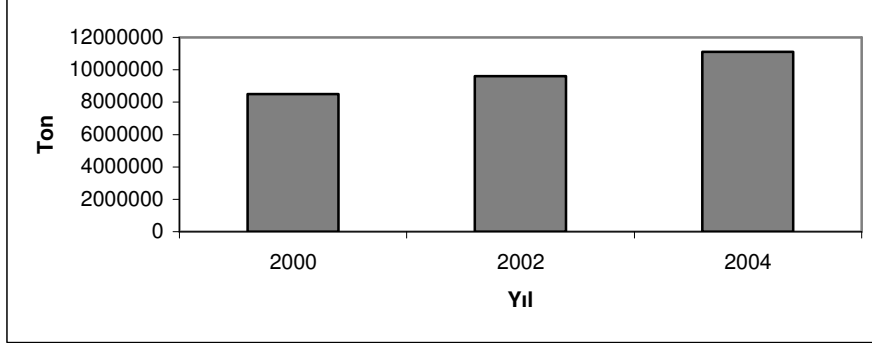
Üretan grubu , -NH-COO- , karbamik asit esteridir ve kararsızdır (normal koşullar altında elde edilmesi imkansızdır). Üretan türevlerini çok değişik metotlarla sentez etmek mümkündür, fakat en bilineni izosiyanatla alkolün reaksiyonudur [1].



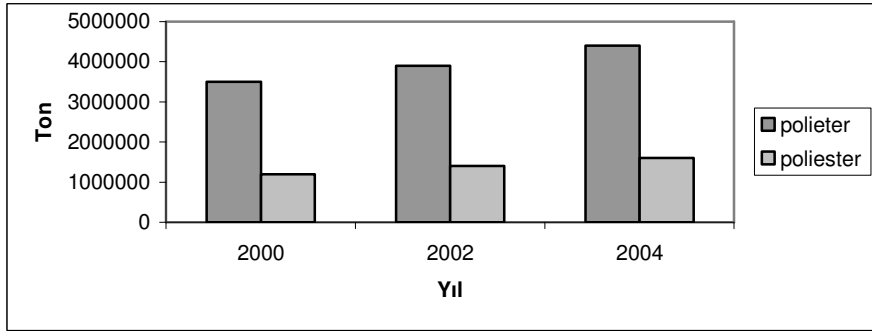
1937'de Dr. Otto Bayer ilk poliüretanı diizosiyanat ile iki tane terminal hidroksil grubu olan bir poliesterle, aşağıdaki gibi bir reaksiyonla sentezledi [1].



Bayer'in buluşundan günümüze kadar üretimi devamlı artan poliüretanın, 2000-2004 yılları arasındaki artan tüketimi Şekil 1.1' de, Şekil 1.2' de ise polieter polioller ve poliester polioller'ün artan tüketim miktarları gösterilmektedir [2].

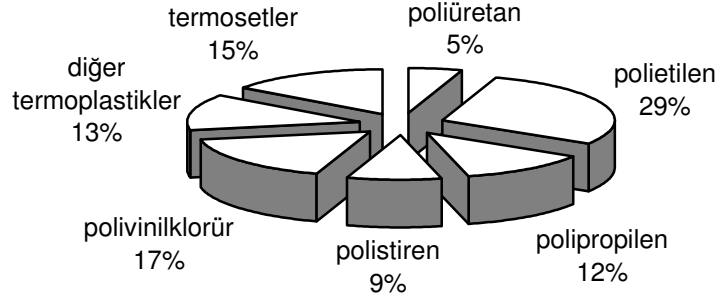


Şekil 1.1. 2000-2004 yılları arasında dünyadaki poliüretan tüketimi

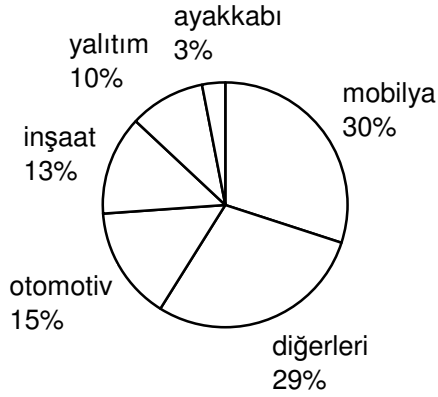


Şekil 1.2. 2000-2004 yılları arasında dünyada poliüretan için kullanılan polieter ve poliester poliol tüketimi

Poliüretanlar dünya polimer tüketiminin sadece %5'ine sahiptir. Plastik ve poliüretan üretimi Şekil 1.3' de şematik olarak gösterilmiştir [2]. Poliüretan'ın ana kullanım alanı mobilya olmakla birlikte, üretilen poliüretanın %30 ile yatak endüstrisi başta gelmektedir. Otomotiv üretimi de esnek ve yarı esnek poliüretanlar için ikinci önemli uygulama alanıdır. Sert poliüretan köpükler binalarda ve buzdolaplarında ısı yalıtım malzemesi olarak, boru izolasyonlarında, kimyasal ve gıda endüstrisinde ısı yalıtımı gibi alanlarda kullanılır. Poliüretan elastomerler de ayakkabı ve ayakkabı tabanlarında, pompa ve borularda, lastiklerde kullanılırlar. Yapıştırıcılar, sızdırmazlık elemanları, kaplamalar ve elyaflar diğer kullanım alanlarıdır. Poliüretan kullanım alanları yüzdesi Şekil 1.4' de gösterilmiştir [2].

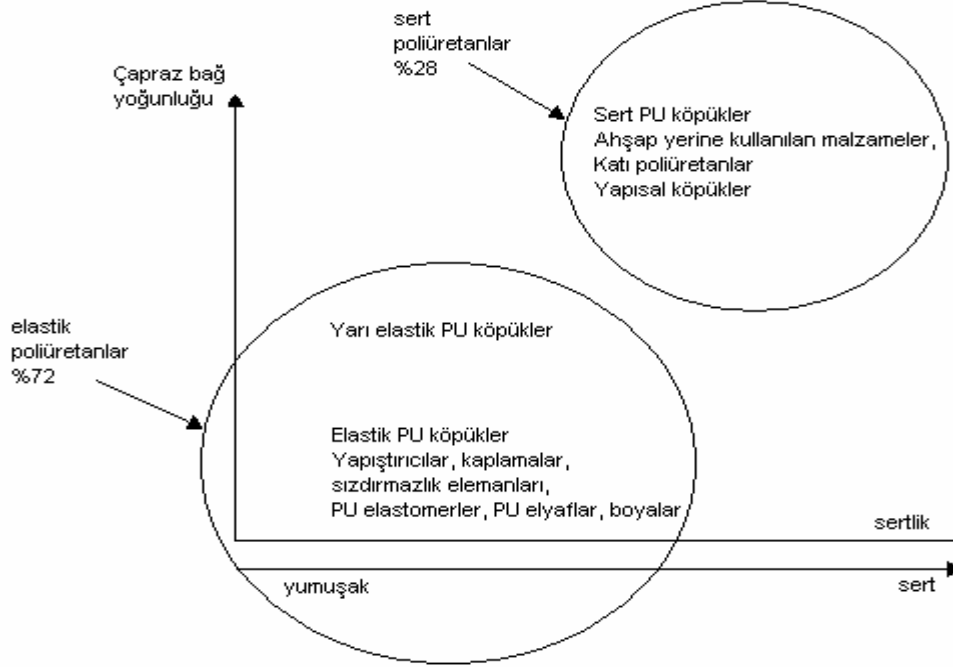


Şekil 1.3. Dünyadaki plastik üretim oranları



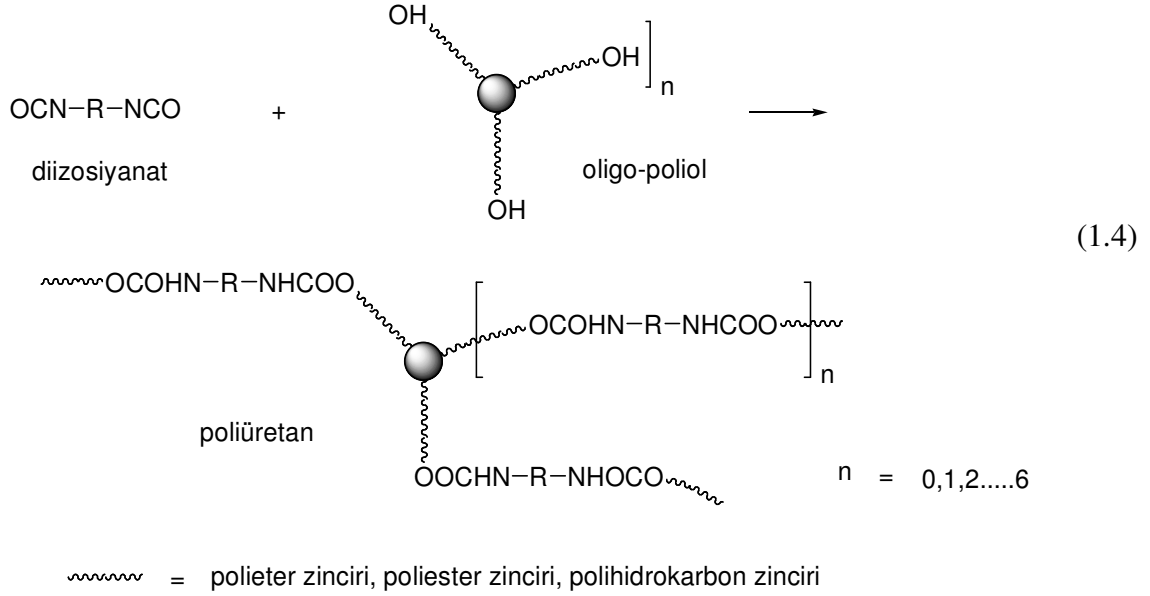
Şekil 1.4. Poliüretanın ana uygulama alanları

İyi bilmemiz gereken bir şey var ki bir köpük, katı ve gaz karışımından oluşan bir malzemedir. Sürekli fazı poliüretan polimeri, sabit olan faz ise gazdır. Poliüretanlar gerçekten çok yönlü bir polimer grubudur, çünkü yumuşaktan sert bir yapıya kadar çok geniş bir aralıkta yoğunluklara, çapraz bağ yoğunluğuna ve sertliğe sahiptirler. Bu durum özetle Şekil 1.5' de gösterilmiştir.

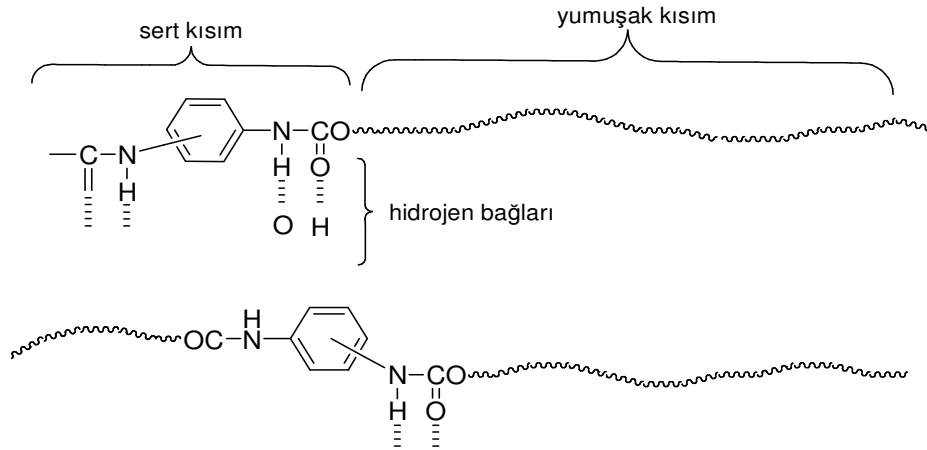


Şekil 1.5. Poliüretanın çapraz bağ yoğunluğunun sertliğe karşı fonksiyonunun sınıflandırılması

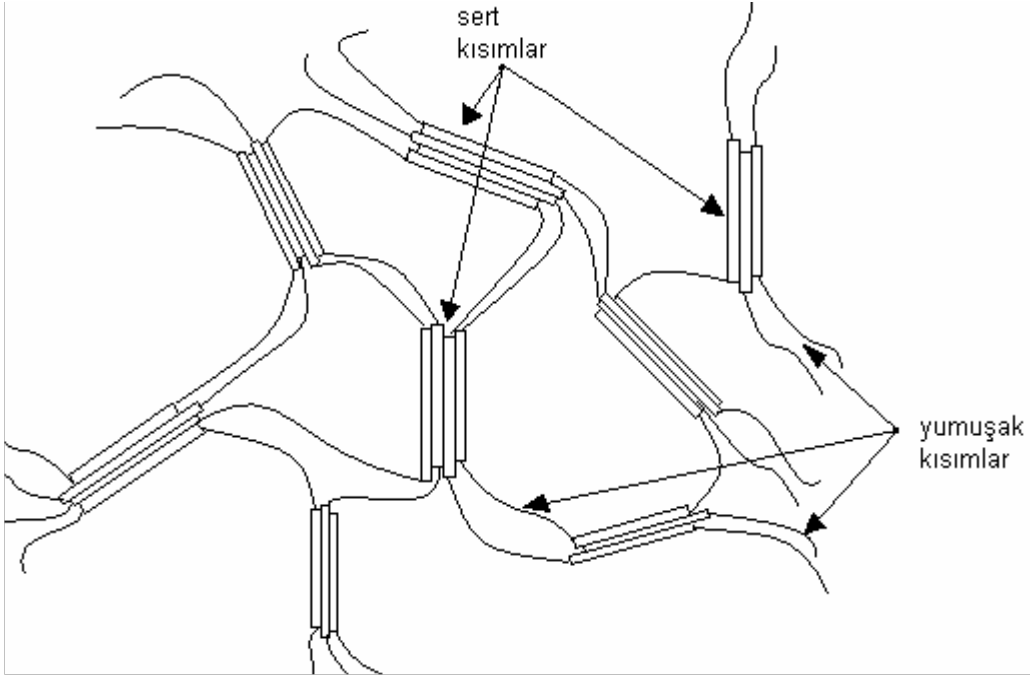
Poliüretanların kullanım alanları düşünüldüğünde elastik poliüretanlar, sert poliüretanlar diye iki ana gruba ayrılabilirler. Elastik olanlar, köpük elastomerler, kaplamalar, yapıştırıcılar ve elyaflardır. Sert olanlar ise bükülmeyen köpükler, tahta türevleri vs. Elastik ve sert olarak ikiye ayrılan bu yaygın sınıflandırma esasında kullanılan oligo-poliolün yapısına dayanmaktadır. Poliüretan'ın genel reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Poliüretanda kullanılan oligo-poliolün molekül ağırlığı 300-10000 dalton, fonksiyoneliyeti ise 2-8 -OH grup/mol arasındadır. Molekül ağırlığı 2000-10000 dalton, fonksiyoneliyeti 2-3 -OH/mol olan bir poliöl, elastik bir poliüretan vermekte, diğer taraftan molekül ağırlığı 300-1000 dalton, fonksiyoneliyeti 3-8 -OH/mol olan bir poliöl ise sert çapraz bağlı bir poliüretan vermektedir. Bu durum Şekil 1.6 ve Şekil 1.7’de gösterilmiştir.

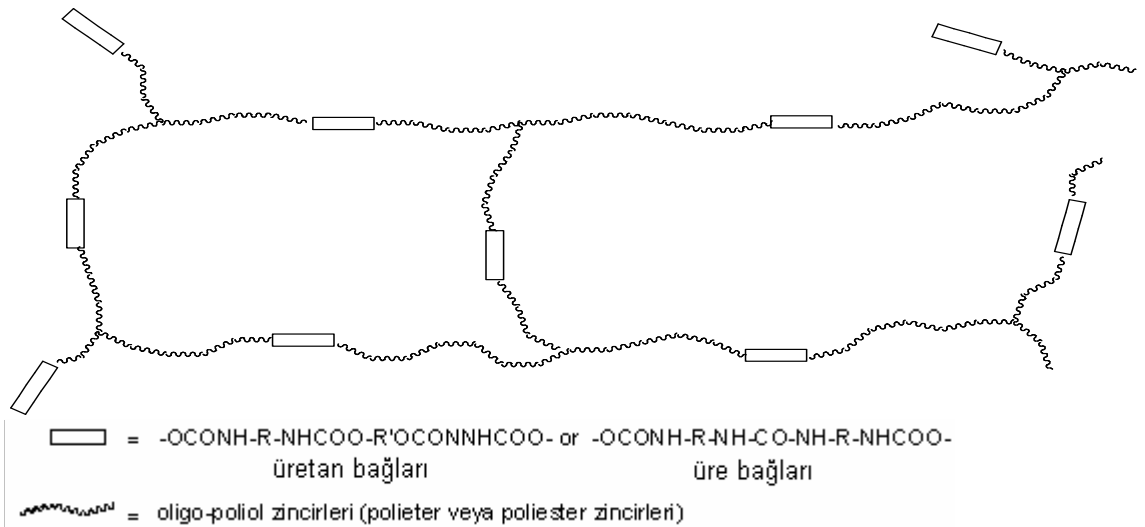


Şekil 1.6. Poliüretan elastomerler’ in ‘sert kısım’ ve ‘yumuşak kısım’ ları

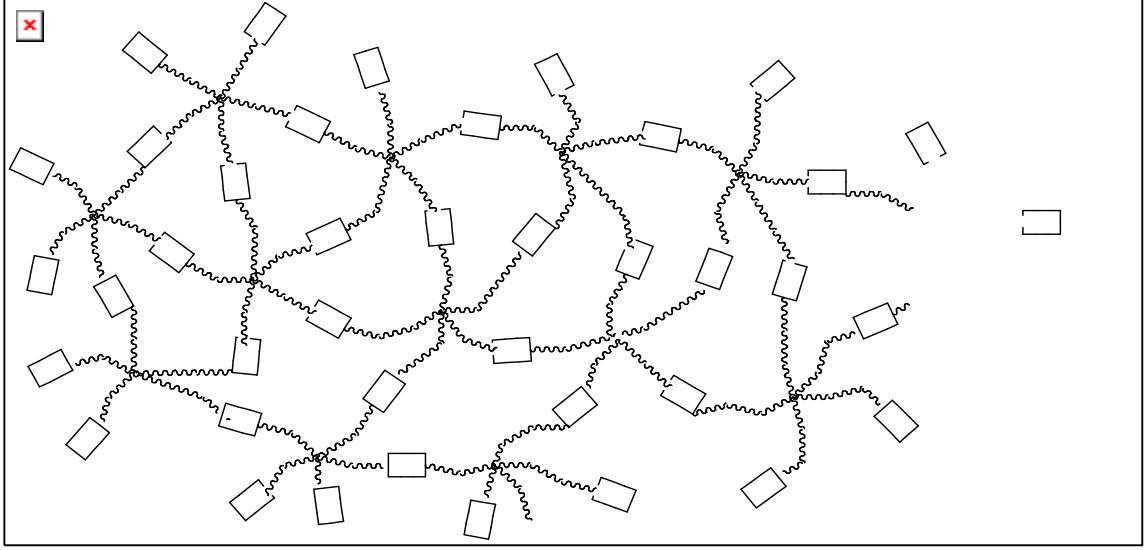


Şekil 1.7. Görsel olarak çapraz bağlı poliüretan elastomerler

Molekül ağırlığı 3000-6500 dalton, fonksiyoneliyeti 2-3 olan bir poliolden oluşan poliüretanın az çapraz bağlı şekli Şekil 1.8' de, molekül ağırlığı 150-1000 dalton, fonksiyoneliyeti 3-8 olan bir poliolden üretilen fazla çapraz bağlı sert polimerin gösterimi de Şekil 1.9' da verilmiştir [3].



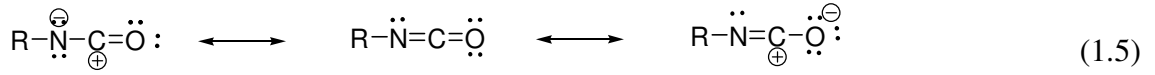
Şekil 1.8. Çapraz bağlı elastik poliüretan köpük şekli



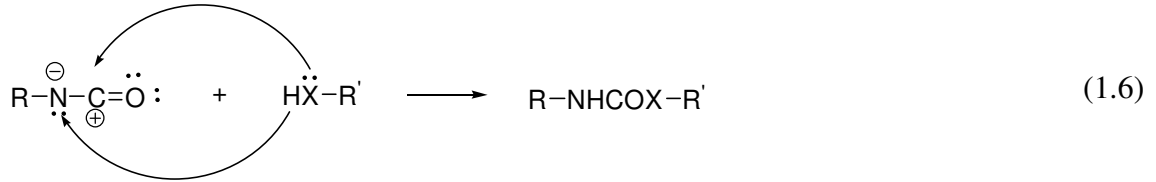
Şekil 1.9. Sert poliüretan köpükteki varsayılan çapraz bağların şekli

1.2. Poliüretan'ın Temel Kimyası

Aktif hidrojen içeren izosiyanatların yüksek reaktivitesi aşağıdaki rezonans formu ile açıklanabilir [3]:



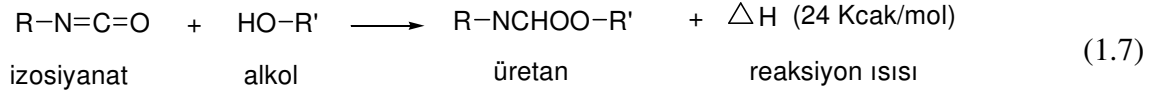
Oksijen atomunun elektron yoğunluğu yüksek, karbon atomununki ise en düşüktür. Bunun neticesinde karbon atomunun bir pozitif yükü, oksijen atomunun negatif, azot atomunun ise ortalama negatif yükü bulunmaktadır. İzosiyanat'ın aktif hidrojenli bileşiklerle reaksiyonu gerçekte, karbon-azot çift bağına bir katılım reaksiyonudur [3].



Aktif hidrojen bileşiğinin nükleofilik merkezi (hidroksit grubunun oksijen atomu veya aminlerde ise azot atomu) elektrofilik karbon atomu ile etkileşir ve hidrojen atomu da -NCO grubunun azot atomuna katılır. Elektron çeken gruplar -NCO grubunun reaktivitesini artırır, elektron veren gruplar ise hidrojen aktif bileşiklere karşı reaktiviteyi azaltır. Aromatik izosiyanatlar alifatik izosiyanatlara göre daha reaktiflerdir. -NCO veya HXR gruplarındaki sterik engeller de reaktiviteyi düşürür.

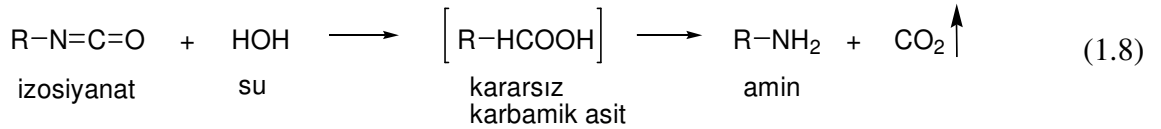
1.2.1. İzosiyanatların Alkollerle Reaksiyonu

İzosiyanatların alkollerle reaksiyonu, poliüretan sentezinin temelini oluşturur ve egzotermik bir reaksiyondur [3].

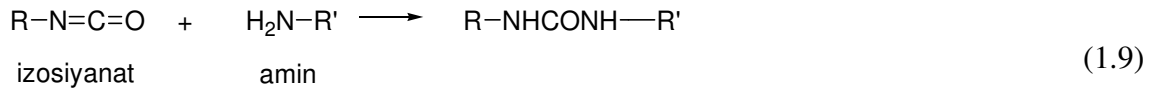


1.2.2. İzosiyanatların Su ile Reaksiyonu

İzosiyanatların su ile reaksiyonu karbondioksit gazı ve üre oluşturur. Bu reaksiyon poliüretan sentezinde çok elzem olan gaz oluşumu bakımından çok önemlidir [3].

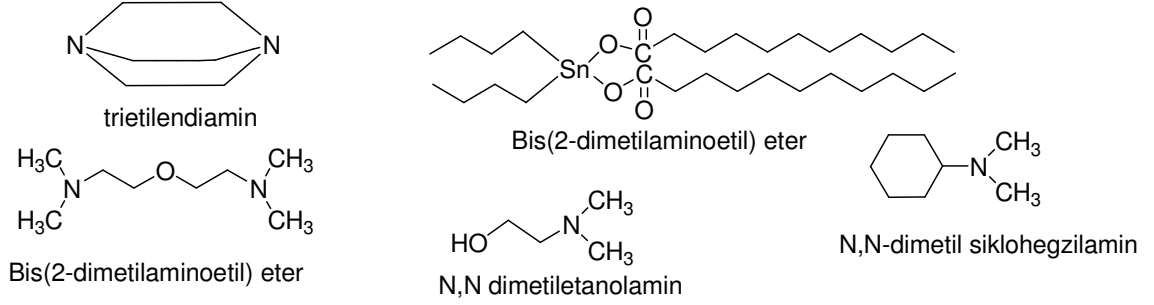


Oluşan amin ortamda bulunan izosiyanatla çok çabuk reaksiyona girerek simetrik üre oluşturur [3].



İzosiyanatın su ile reaksiyonu alkol ile reaksiyonundan daha egzotermiktir ve 47 kal/mol ısı açığa çıkar. Burada görüldüğü gibi bir mol su iki mol NCO grubu ile reaksiyona girer, poliüretan formülasyonunda doğru stokiyometri için çok önemlidir.

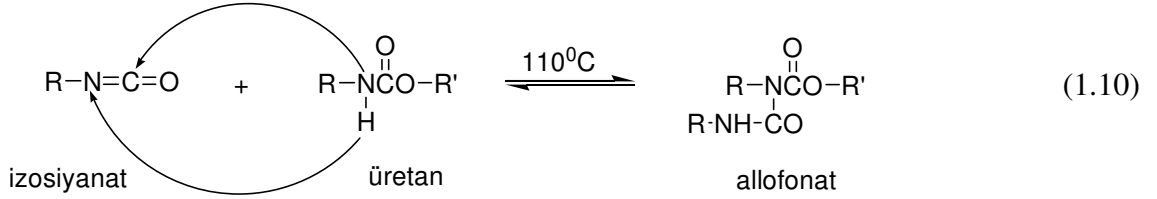
Poliüretan köpüklerin hücresel yapılarının oluşumunda izosiyanatın su ile reaksiyonunda oluşan gaz çıkışı şişirme elemanı olarak önem taşır. İzosiyanat ile alkol veya suyun reaksiyonu az sterik engelle tersiyer aminler, kalay, kurşun ve civa tuzları tarafından katalizlenir [4].



Şekil 1.10. İzosiyanat ile su veya alkol reaksiyonundaki bazı katalizörler

1.2.3. İzosiyanatların Üretanlar ile Reaksiyonu

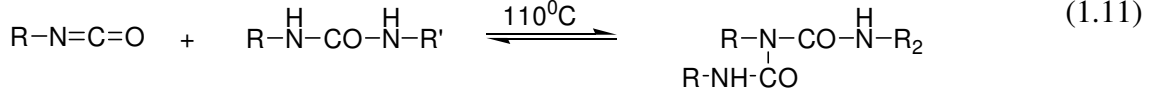
Üretan grubu azota bağlı hidrojen atomu nedeniyle aktif hidrojen içeren bir bileşik olarak düşünülebilir [3].



Üretan grubu elektron çeken karbonil grubundan dolayı amin N-H grubun reaktivitesi çok düşük olup yukarıdaki reaksiyon için 110 °C nin üzerine çıkılması gerekir ve reaksiyon tersinirdir.

1.2.4. İzosiyanatların Üre ile Reaksiyonu

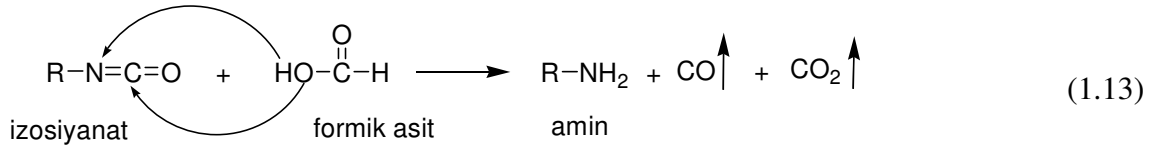
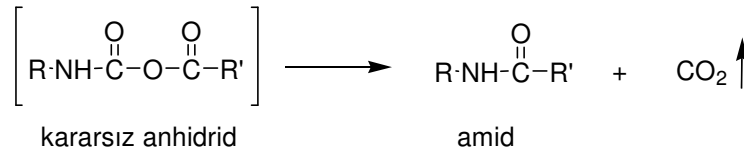
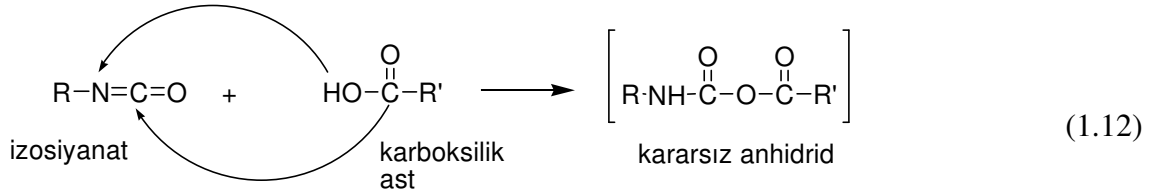
Allofon oluşumuna benzer bir şekilde izosiyanatlar ürenin -N-H grubu ile reaksiyona giderek biüreyi oluştururlar [3].



Reaksiyon oluşumu için 110 °C' nin üzerine çıkılmalıdır ve aynı zamanda reaksiyon tersinirdir. Biüre ve allafon oluşumunda, izosiyanatın fazlası kullanmak çapraz bağ oluşumunu arttırmak için önemli bir reaksiyondur.

1.2.5. İzosiyanatların Karboksilik Asitler ile Reaksiyonu

İzosiyanatların karboksilik asitlere karşı reaktivitesi alkol, amin ve suya göre çok daha düşüktür. Son ürün karbondioksit gazı ve bir amiddir [3].

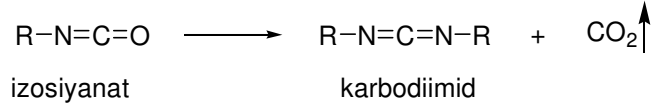
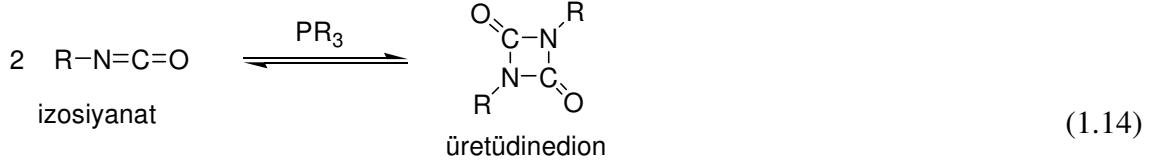


Özel bir durum, izosiyanatın formik asit ile olan reaksiyonudur. Bir mol formik asit karbonmonoksit ve karbondioksit olmak üzere iki mol gaz çıkışı olur. Bu yüzden de formik asit su gibi reaktif gaz ajanı olarak düşünülür.

İzosiyanatların aktif hidrojen bileşikleriyle reaksiyonlarının dışında önemli reaksiyonları vardır. Bu reaksiyonlar poliüretan kimyasında çok önemli olup ileriki bölümlerde verilmiştir.

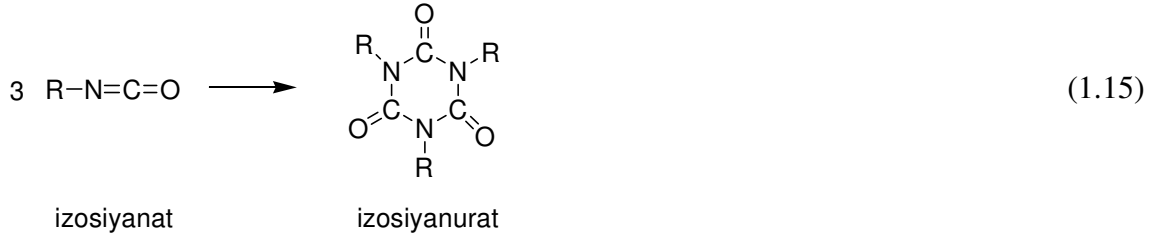
1.2.6. İzosiyanatların Dimerizasyonu

İzosiyanatlarla iki tip dimerizasyon reaksiyonu verirler, üretidinedion ve karbodiimid [3] :



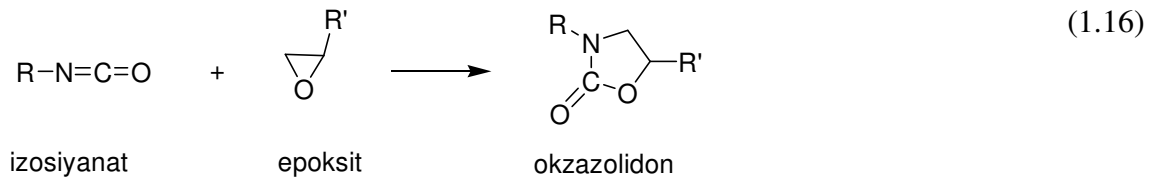
1.2.7. İzosiyanatların Trimerizasyonu

Bazı özel katalizörlerin varlığında (örnek: potasyum asetat) izosiyanatlar, -NCO grupların önemli reaksiyonlarından trimerizasyon reaksiyonu verirler. Bu reaksiyon köpük oluşumunda kullanılır [3].



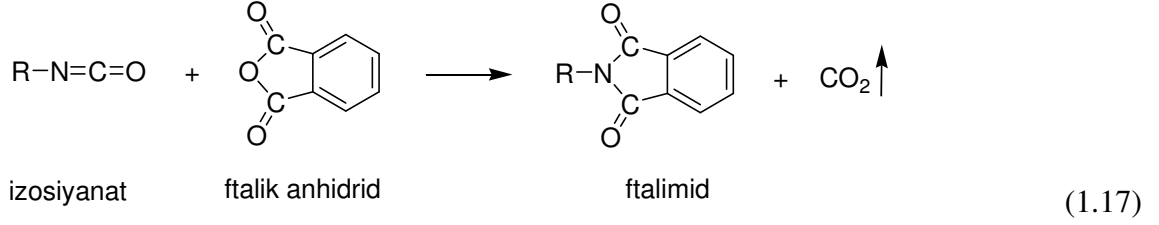
1.2.8. İzosiyanatların Epoksi Bileşikleri ile Reaksiyonu

Özel katalizörlerin varlığında izosiyanat grubu, epoksi halkaları ile okzazolidon olarak adlandırılan siklik üretanları oluştururlar [5].



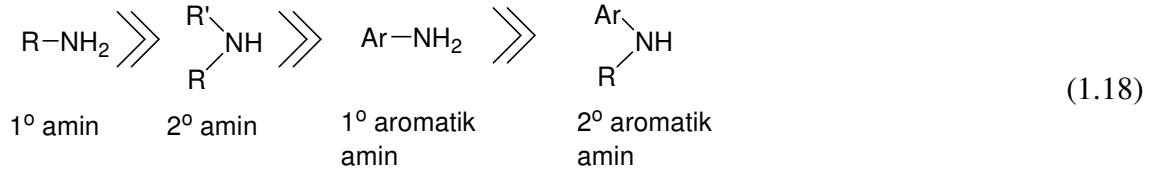
1.2.9. İzosiyanatların Siklik Anhidridlerle Reaksiyonu

İzosiyanatlar siklik anhidridlerle reaksiyona girerek siklik imidleri oluştururlar[5].

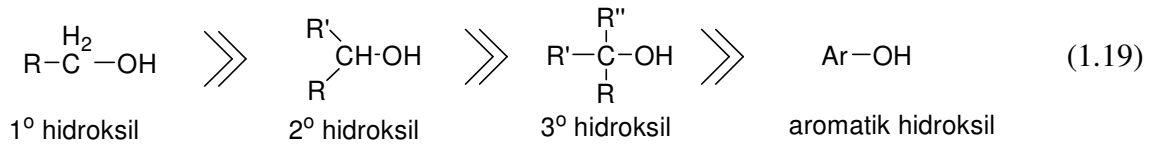


1.3. Aktif Hidrojen Bileşiklerinin Reaktiviteleri

Tablo 1.1 aktif hidrojen bileşiklerinin kıyaslamalı reaktivitelerini göstermektedir [6]. Bütün aminler hidroksil gruplarına göre çok daha reaktif olup kendi içlerindeki sıralamaları aşağıda verilmiştir:



Hidroksil gruplarının sıralaması da aşağıdaki gibidir:

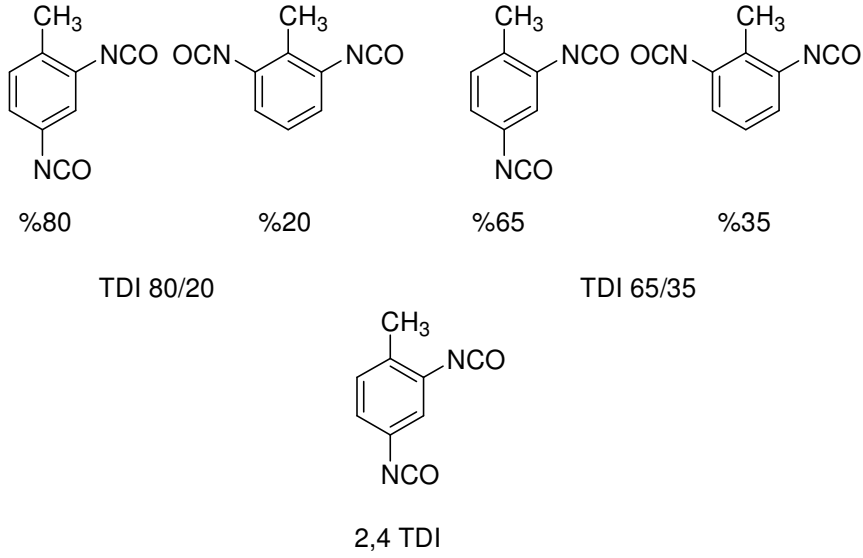


Tablo 1.1. İzosiyanatların farklı hidrojen aktif bileşiklerine karşı olan sıralanmış rektiviteleri

Hidrojen aktif bileşiği	Formül	Reaksiyon hızı (katalizlenmeden, 25 °C)
birincil alifatik amin	R-NH ₂	2500
ikincil alifatik amin	R ₂ -NH	500-1250
birincil aromatik amin	Ar-NH ₂	5-7.5
birincil hidroksil	R-CH ₂ -OH	2.5
su	HOH	2.5
Karboksilik asit	R-COOH	1
ikincil hidroksil	R ₂ -CH-OH	0.75
üre	R-NH-CO-NH-R	0.375
üçüncül hidroksil	R ₃ -C-OH	0.0125
Fenolik hidroksil	Ar-OH	0.0025-0.0125
üretan	R-NH-COOR	0.0025

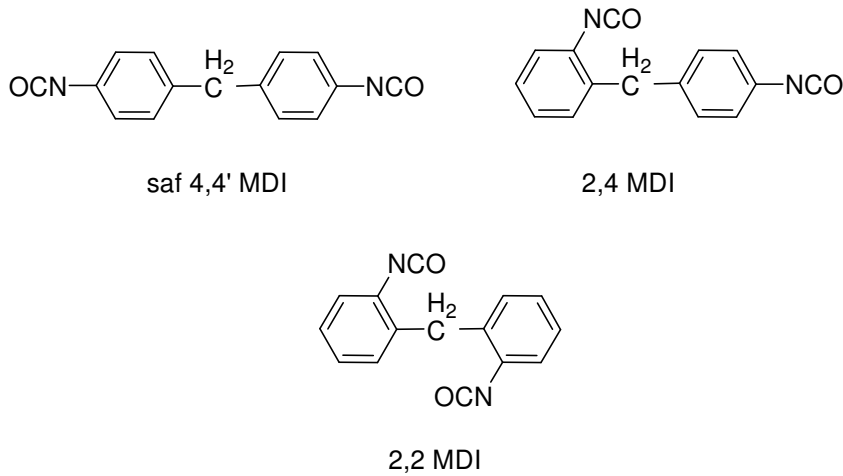
1.4. İzosiyanatlar

Poliol yapısının poliüretanlara verdiği anlamak için izosiyanatlar hakkında bilmemiz gereken minimum bilgi aşağıda özetlenmiştir. Poliüretan için üretilen oligo-poliollerin sayısı inanılmayacak kadar çok olmasına rağmen izosiyanatların sayısı çok azdır. Poliüretan üretiminde kullanılan izosiyanatların çoğu aromatik izosiyanatlardır: toluendiizosiyanat (TDI) ve difenilmetan diizosiyanat (MDI). Alifatik izosiyanatlar örneğin, heksametilen diizosiyanat (HDI), izoforon diizosiyanat (IPDI), 4,4-disikloheksil diizosiyanat (HMDI), daha az miktarlarda ve çok özel amaçlı kullanılmaktadır. TDI, 2,4 ve 2,6 izomer karışımları olup TDI 80/20, TDI 65/35 ve 2,4 TDI saf olarak bulunmaktadır. Ticari TDI yapıları Şekil 1.11' de verilmiştir [3].



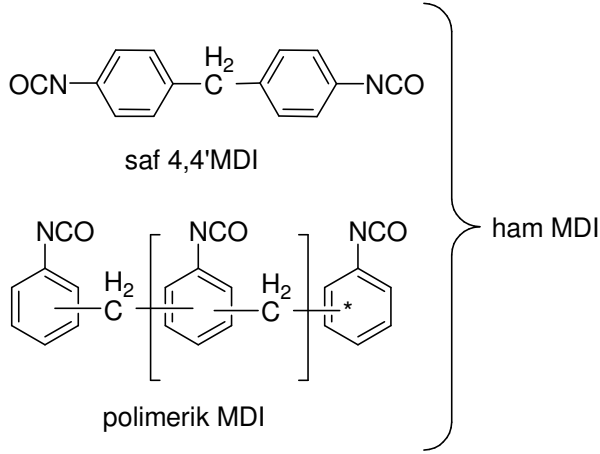
Şekil 1.11. Ticari TDI in kimyasal yapıları

İkinci en önemli izosiyanat olan MDI çok değişik şekilde bulunmakta en önemlileri saf, ham ve polimerik formlarıdır. Saf MDI iki izosiyanat grubu içermekte ve 4,4' izomeri olup zaman zaman 2,4 ve 2,2' izomeri de olabilmektedir. MDI'ın başlıca uygulaması, özellikle 4,4' izomeri, poliüretan elastomeri ve esnek köpük üretiminde kullanılmaktadır. Saf MDI'ın yapısı Şekil 1.12' de verilmiştir [7].



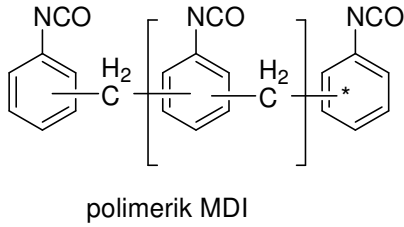
Şekil 1.12. Saf MDI in kimyasal yapıları

Ham MDI ise 4,4' izomer karışımı olup yapısı Şekil 1.13' de verilmiştir [7].



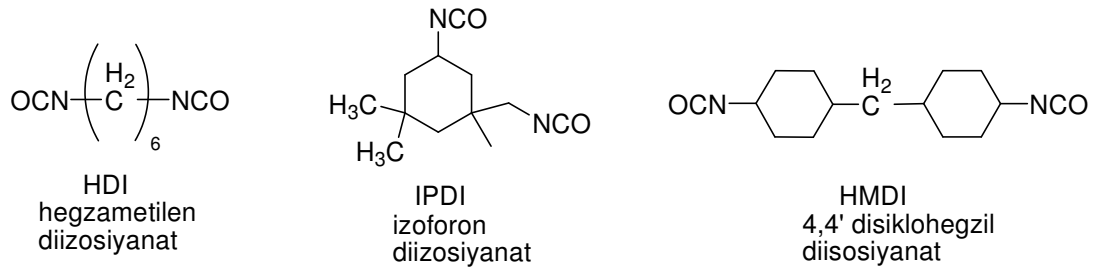
Şekil 1.13. Ham MDI' ın kimyasal yapısı

Polimerik MDI' ın yapısı ise Şekil 1.14' de verilmiştir [7].



Şekil 1.14. Polimerik MDI nın kimyasal yapısı

Alifatik izosiyanatların yapıları ise Şekil 1.15' de verilmiştir.



Şekil1.15. Bazı alifatik diizosiyanatların kimyasal yapıları

Ticari TDI' ın özellikleri Tablo 1.2' de, MDI' ın ise Tablo 1.3' de özetlenmiştir [7].

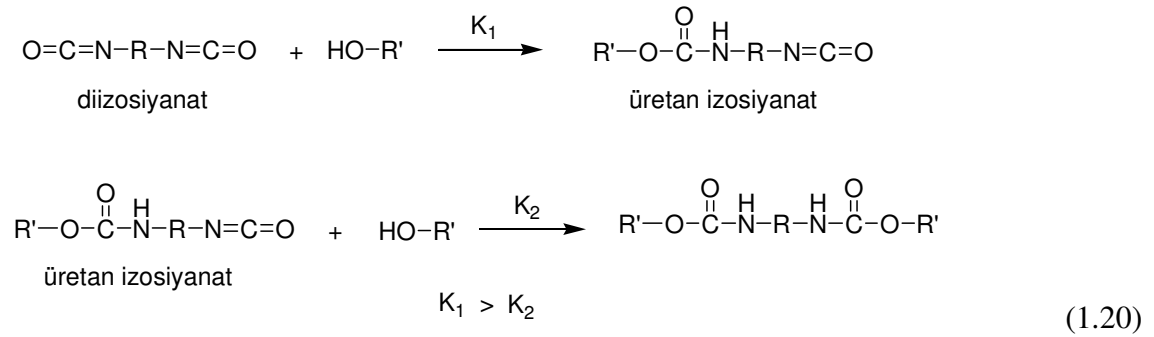
Tablo 1.2. Ticari TDI'ın ana karakteristikleri

Özellik	TDI 80/20	TDI 65/35	2,4 TDI
Fiziksel durumu	sıvı	sıvı	sıvı
Molekül ağırlığı, g/mol	174.16	174.16	174.16
Eşdeğer ağırlık, gr/OH grubu	87.08	87.08	87.08
Kaynama noktası, °C, 665 Pa	251	251	251
Donma noktası, °C	14.0	8.5	21.4

Tablo 1.3. Ticari MDI'ın ana karakteristikleri

Özellik	Saf MDI	Polimerik MDI
Fiziksel durumu	katı	sıvı
Molekül ağırlığı, gr/mol	250	>450
Fonksiyonelite, -NCO grubu/mol	2	2-3
Eşdeğer ağırlık, gr/OH grubu	125	>225
Kaynama noktası, °C, 665 Pa	194	-

İzosiyanatların aktif hidrojen bileşiklerine karşı olan reaktiviteleri çok karışık bir problemdir. Genel bir kaide olarak diizosiyanat moleküllerindeki –NCO gruplarının mükemmel simetrik yapılarına rağmen farklı reaktivitelere sahiptirler. Bunun açıklaması aslında basittir. Hidrojen aktif bir bileşiğinin (örneğin: alkol) birinci molekülünün reaksiyonundan sonra diizosiyanat ilk olarak üretan izosiyanat'a dönüşür. İkinci izosiyanat grubu ilk –NCO grubuna göre daha düşük bir reaktiviteye sahiptir, çünkü üretan grubunun elektron verme özelliğinden dolayı reaktiviteyi düşürür.

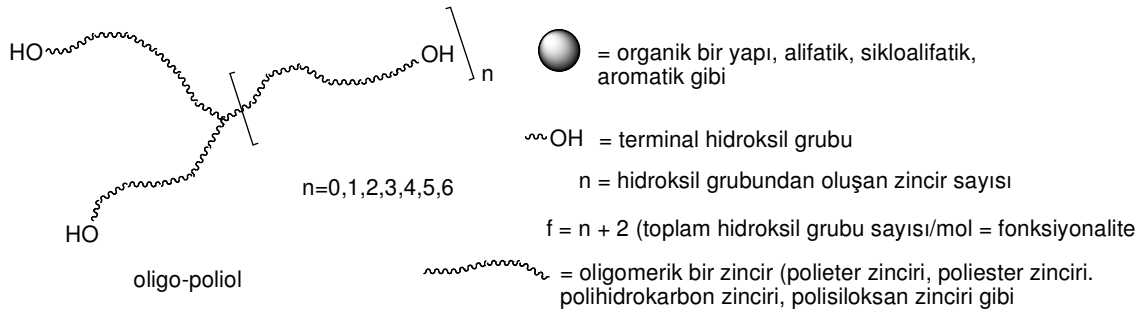


Bu enteresan özellik Tablo 1.4'de verilmiştir [7].

1.6. Oligo-Poliollerin Genel Karakteristikleri

Poliüretan sentezinde kullanılan polioller yapısal farklılıkları açısından iki gruba ayrılırlar. Birinci grup propilen glikol, etilen glikol, dipropilen glikol, dietilen glikol, 1,4-bütandiol, neopentil glikol, trietanol amin, gliserin gibi organik kimya kitaplarında çok iyi tanımlanan düşük molekül ağırlıklarına sahip poliollerdir. Bu polioller sıklıkla polimer zincirini uzatmada (iki hidroksil grubu olan polioller yani dioller) veya çapraz bağlayıcı (ikiden fazla hidroksil grubu olan polioller yani trioller, tetraoller gibi) olarak poliüretan üretimlerinde kullanılırlar.

İkinci grup polioller ise molekül ağırlığı maksimum 10000 daltona kadar çıkabilen, terminal –OH grubu içeren oligo-poliollerdir. Poliüretan sentezinde kullanılan oligo-poliollerin genel formülü Şekil 1.16’ da verilmiştir. Poliüretan sentezinde kullanılan bir oligo-poliolde 2,3,4,5,6,7 veya maksimum 8 hidroksil grubu olabilir [8].



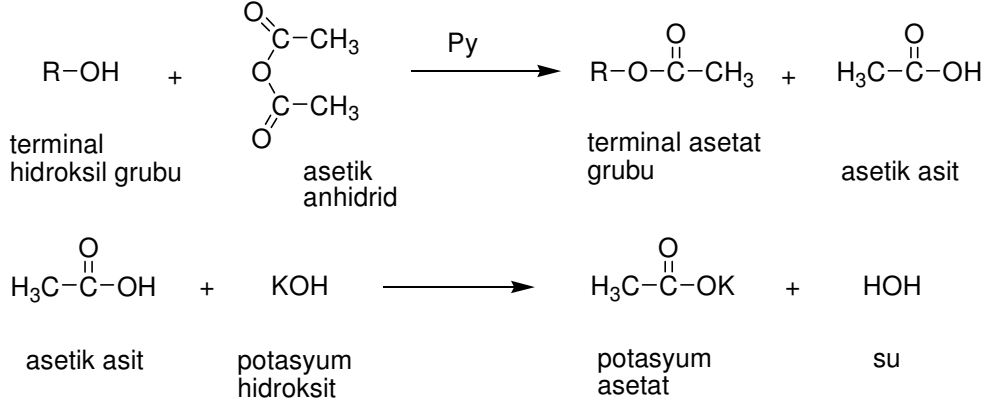
Şekil 1.16. Oligo-poliolün genel gösterimi

Oligomerik zincirin kimyasal yapısını düşünmeden, oligo-polioller ortak ve genel karakteristik özelliklere sahiptirler ve bu karakteristikler aynı analitik metotlarla belirlenirler.

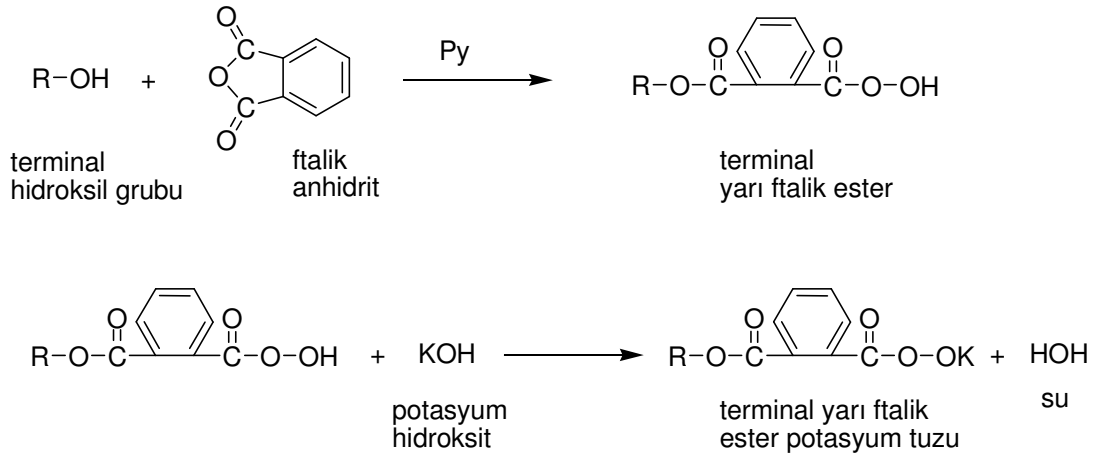
1.6.1. Hidroksil Sayısı

Poliüretan için kullanılan oligo-poliolün ilk genel karakteristik özelliği terminal hidroksil gruplarının varlığıdır. Hidroksil sayısı, bir mol oligo-poliolde bulunan ve izosiyanat ile reaksiyona girebilecek hidroksil grubu sayısıdır. Hidroksil sayısı veya indeksi, mg KOH/g örnek, olarak ifade edilir. Hidroksil sayısını bulurken kullanılan en

önemli analitik metot, terminal hidroksil gruplarının asetik anhidrit veya ftalik anhidrit ile reaksiyonudur. Bu reaksiyon sonucu açığa çıkan serbest asit grupları, KOH ile titre edilerek poliölün ne kadar hidroksil grubu içerdiği bulunabilir. Reaksiyonlar Şekil 1.17’ de ve Şekil 1.18’ de verilmiştir [9].



Şekil 1.17. Asetik anhidrit ile reaksiyonu



Şekil 1.18. Ftalik anhidrit ile reaksiyonu

Şekil 1.17 ve 1.18’ deki reaksiyonlarda bir mol hidroksil grubu, 1 mol KOH (56100 mg) ile nötralizasyon reaksiyonuna girdiği görülür. Oligo-poliölün molekül ağırlığını, M_n , bir mol içindeki hidroksil grup sayısını, f (f =fonksiyonelite), olarak aldığımızda aşağıda (1.24) eşitliğini yazabiliriz:

$$OH\# = \frac{f \cdot 56100}{M_n} \quad (1.24)$$

OH# = mg KOH/gr cinsinden hidroksil sayısı
M_n = sayıya dayalı ortalama molekül ağırlığı (gr/mol)
f = fonksiyonelite, 1mol'deki OH grubu sayısı
56100 = miligram cinsinden KOH eşdeğer ağırlığı

1.6.2. Hidroksil Yüzdesi

Hidroksil yüzdesi (% OH), poliol içindeki hidroksit konsantrasyonunun bir başka ifadesidir. OH grubunun atom ağırlıkları toplamı 17 g/OH grubudur. Hidroksil oranı bir oligo-poliol molekülündeki tüm hidroksil gruplarının ağırlıkça oranıdır.

$$\%OH = \frac{f \cdot 17}{M} = \frac{f \cdot 17}{\frac{f \cdot 56100}{OH\#}} \quad (1.25)$$

$$\%OH = \frac{OH\#}{33} \quad (1.26)$$

$$OH\# = (33) \cdot (\%OH) \quad (1.27)$$

Hidroksil yüzdesini kolaylıkla hidroksil sayısını (OH#) 33' e bölerek bulabiliriz. Örnek verirse, hidroksil sayısı 56 mg KOH/g olan bir oligo-poliolün % 1.6969 hidroksil grubu, 400mg KOH/g hidroksil sayısı olan bir poliolün % 12.12 hidroksil grubu vardır.

1.6.3. Fonksiyonelite

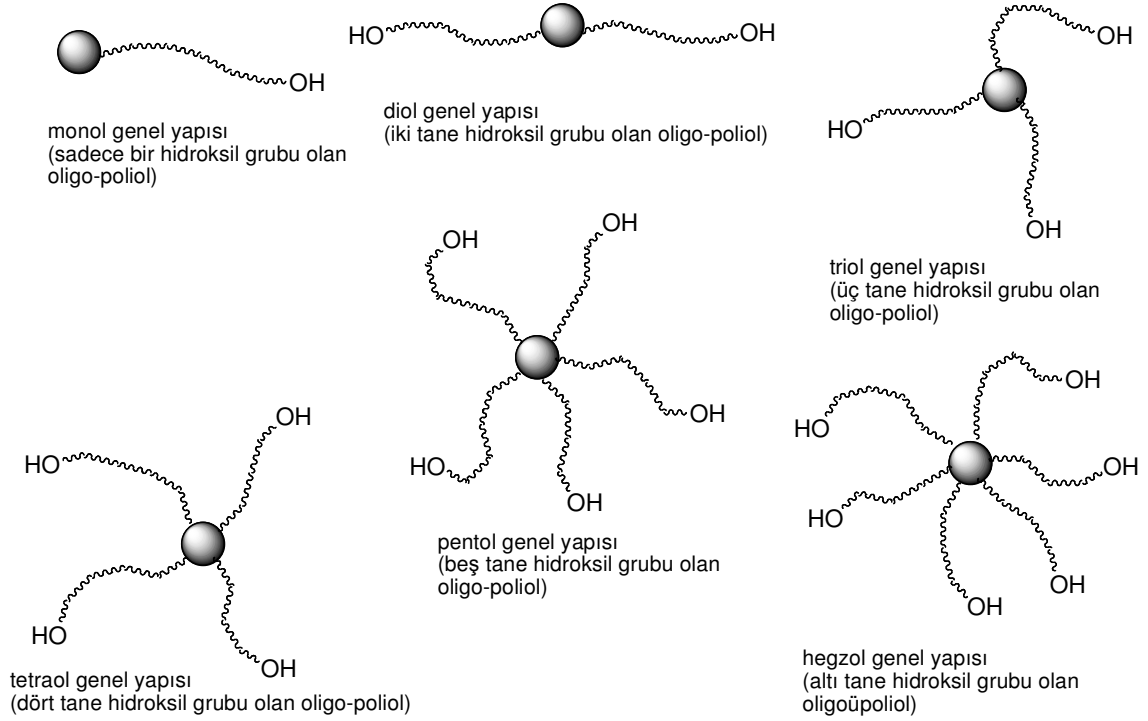
Oligo-poliollerin ikinci karakteristik özelliği bir mol oligo-poliol içindeki hidroksil sayısıdır ve fonksiyonelite denir. Düşük molekül ağırlığı olan bileşiklerde fonksiyonelitenin belirlenmesini, buhar basıncı ozmometre ve GPC gibi genel ve pratik metodlarla birlikte hidroksil sayısının saptanmasıyla, 1.24 eşitliğini kullanarak sağlayabiliriz [10].

Değişik fonksiyoneliteli iki oligo-poliolün karışımında ise eşdeğer fonksiyonelite (fe) (1.28) eşitliğindeki gibi hesaplanabilir.

$$fe = x_1 * f_1 + x_2 * f_2 \quad (1.28)$$

x_1, x_2 = karışımdaki oligo-poliollerin molar oranları
 f_1, f_2 = oligo-poliollerin fonksiyoneliteleri

Farklı fonksiyoneliterdeki oligo-poliollerin genel yapıları Şekil 1.19' de verilmiştir.



Şekil 1.19. Farklı fonksiyoneliteli oligo-poliollerin yapıları

Poliollerin kompleks karışımının ortalama fonksiyoneliyesi toplam hidroksil sayısının toplam mol oranından kolaylıkla bulabiliriz [10].

$$fe = \frac{n_1 * f_1 + n_2 * f_2 + \dots + n_i * f_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} \quad (1.29)$$

$n_1 = f_1$ fonksiyoneliteli oligo-poliol'ün mol sayısı

$n_2 = f_2$ fonksiyoneliteli oligo-poliol'ün mol sayısı

1.28 eşitliğindeki genel formül, 1.29 eşitliğinden ortaya çıkarılmıştır.

$$fe = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} * f_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} * f_2 + \dots + \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} * f_i \quad (1.30)$$

$$fe = x_1 * f_1 + x_2 * f_2 + \dots + x_i * f_i$$

1.6.4. Ortalama Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı

Herhangi bir oligo-poliolün moleküler ağırlığı, fonksiyoneliyesi ve hidroksil sayısı bilindikten sonra, 1.24 eşitliğinden hesaplanabilir. Molekül ağırlığının terminal fonksiyonel gruplarının analizinden olması gerçekte özel bir durumdur. Bu nedenle örneğin hidroksil sayısı 27 mg KOH/g, molekül ağırlığı 6233 dalton olarak hesaplanmış olabilir fakat aynı hidroksil sayısında olan bir tetraolün molekül ağırlığı 8311 dalton olabilir.

Bütün polimerlerde olduğu gibi oligo-poliollerin molekül ağırlığı dağılımları (MWD), ortalama molekül ağırlığının (M_w) sayıya dayalı ortalama molekül ağırlığına (M_n) oranından bulunur ve ikiside GPC ile saptanır [7].

$$MWD = \frac{M_w}{M_n} \quad (1.31)$$

1.6.5. Eşdeğer ağırlık

Bir oligo-poliolün eşdeğer ağırlığı (EW), molekül ağırlığının fonksiyoneliyesine oranıdır [7].

$$EW = \frac{M}{f} = \frac{f \cdot 56100}{OH\#}$$

$$EW = \frac{56100}{OH\#} \quad (1.32)$$

Bir oligo-poliolün eşdeğer ağırlığı gereken izosiyanatın miktarının hesaplanmasında çok kullanışlıdır. Oligo-poliolün bir eşdeğer ağırlığı, diizosiyanatın bir

eşdeğer ağırlığı (izosiyanatın molekül ağırlığının –NCO grubu sayısına bölünmesinden çıkan değer) ile reaksiyona girer.

1.6.6. Su Miktarı

Su miktarı serbest su yüzdesi (%) olarak ifade edilir ve Karl-Fischer metodu ile bulunur. Genel bir kural olarak oligo-poliollerin çoğunluğunda kabul edilen su miktarı %0.05 - %0.1 arasında olmalıdır [11].

1.6.7. Primer Hidroksil İçeriği

Poliüretanlar için oligo-poliollerdeki terminal hidroksil grupları, primer ve sekonder hidroksillerdir. Poliüretanlar için kullanılan oligo-poliollerin izosiyanatlarla olan düşük reaktivitelerinden dolayı, terminal tersiyer hidroksil veya aromatik hidroksilleri yoktur. Primer hidroksiller sekonder hidroksillere göre 3 ila 3.3 defa daha fazladır. Primer ve sekonder hidroksillerin ayırımı reaktivite farklılıklarından faydalanarak titrasyon ile veya NMR ile bulunulabilir [12].

1.6.8. Viskozite

Oligo-poliollerin viskoziteleri kolay işlenmeleri açısından önemlidir. Bütün polioller 40 – 60 °C’ de sıvı olmak zorundadır. Poliollerin viskozitesi Brookfield viskozimetre ile tayin edilir [13].

1.6.9. Renk

Oligo-poliollerin rengi kullanım alanlarına göre bazen önemli bazen de önemsizdir. Açık renkler ve renksizler için APHA renk standartları, koyu renkler için ise Gardner renk skalası kullanılır [14].

1.6.10. Asit Sayısı

Bir oligo-polioldeki asit grubu sayısına asit sayısı denir. Poliester polioller için geçerli olup 1gram örneğin asitliğini nötralize yapabilmek için gereken mg KOH/g cinsinden ifade edilir. Oligo-poliollerin çoğunluğu için asitlik 0.05 ile 0.1 mg KOH/g arasındadır. Bazı polioller için mesela poliester polioller veya reaktif alev geciktiriciler gibi, maksimum asitlik 2 mg KOH/g' dır [15].

1.7. Oligo-poliol Yapısı ve Poliüretan Özellikleri Arasındaki İlişkiler

1.7.1. Oligo-Poliollerin Molekül Ağırlıklarının Etkisi

Genellikle oligo-poliollerin moleküler ağırlıkları 400 ile 6500 dalton arasındadır ve poliüretan özelliklerinde önemli bir etkisi vardır. Bu nedenle, eğer poliol molekül ağırlığı düşük ise sert bir poliüretan elde edilir, yüksek bir molekül ağırlığına sahip ise elastik, esnek bir poliüretan ile karşılaşırız. Yukarıdaki aralığın ortalarında bir molekül ağırlığına sahipse bu yarı sert, yarı elastik bir yapı verir.

Kısa zincirli bir oligo-poliol (bir hidroksil grubu tarafından meydana gelen kısa bir zincir veya düşük bir eşdeğer ağırlık), yüksek konsantrasyonlarda üretan ve üre bağlarına sahip olur. Bu bağlar arasındaki yüksek birbirini tutan etkileşimden (çoğunlukla ikincil hidrojen bağları sebebiyle) dolayı sert yapılar oluşur. Bu etki yüksek fonksiyonelite ile birlikte sert, bükülmez poliüretan köpükler için gereken oligo-poliollerin karakteristik bir özelliği olur [3].

Bunun tam tersi, uzun zincirli oligo-polioller (bir hidroksil grubundan meydana gelen uzun bir zincir veya yüksek bir eşdeğer ağırlıklı poliol), üre ve üretan bağ konsantrasyonunun az olduğu bir yapı oluşturur. Bu bağlar arasındaki birbirini tutan etkileşim önemli ölçüde azalır ve polioldaki ana zincirdeki yüksek esneklik ve düşük T_g (camsı geçiş sıcaklığı) değeri ile birlikte çok elastik bir poliüretan yapısı oluşur.

Bu nedenle yüksek molekül ağırlıklı diollerin moleküler ağırlığı 1000-4000 dalton arasında olanlar; mesela polieterler (polialkilenoksitler, politetrahidrofur (PTHF)), poliesterler, polikarbonatlar, polibütadienler, gibi, diizosiyanatlar ile (toluen diizosiyanat veya saf difenil metan diizosiyanat) reaksiyonunda elastik özelliği fazla yüksek molekül

ağırlıklı lineer poliüretanlar (çapraz bağ yapısı olmayan) elde edilir (poliüretan elastomerler, bazı yapıştırıcılar, sızdırmazlık elemanları gibi) [6].

Yüksek molekül ağırlıklı trollerden veya az dallanmış oligo-poliollerden (MW= 3000-6500 dalton), mesela polieterler, poliesterler, polimer polioller gibi, çapraz bağı az olan elastik poliüretanlar elde edilir (esnek, yarı esnek köpükler, kaplamalar v.s.) [3].

Düşük molekül ağırlıklı oligo-poliollerden (400-1000 dalton; polieterler, poliesterler, Mannich polioller, aromatik poliesterler, oleokimyasal polioller v.s.) sert, katı poliüretanlar (sert PU köpükler, ahşap yerine kullanılanlar v.s.) elde edilir [3].

Termoplastik poliüretan elastomerler lineer poliüretanlardır. Bu polimerler oda sıcaklığında gerçek çapraz bağlı polimerler gibi kimyasal bağla değilde ikincil kuvvetler ile polimerik zincirler birbirine çapraz bağ ile bağlanmış gibi bağlıdırlar. Bu bağlar gerçekte üre veya üretan bağları arasındaki güçlü bağlardır. Yüksek sıcaklıklarda ikincil bağlar yokolurlar ve termoplastik polimerlerin karakteristik özelliği olan, enjeksiyon veya kalıptan çekme proseslerinde işlenebilecek duruma gelen erimiş polimere dönüşürler [3]. Soğuduktan sonra üre ve üretan arasındaki hidrojen bağları tekrar oluşur ve madde tekrar elastomer haline gelir. Yüksek sıcaklıklarda termoplastik bir madde gibi davranıp, oda sıcaklığında elastomerik bir maddeye dönüşmesi aslında 'termoplastik elastomer' adının da kaynağıdır.

1.7.2. Moleküller Arası Kuvvetler [3, 4]

Polimerik zincirler arasındaki ikincil zayıf kuvvetler katı polimerler özelliklerinde çok önemli bir role sahiptir ve kimyasal, termal, elektriksel ve mekanik güçlere karşı dayanım kapasitesini açıklayabilir. İkincil kuvvetler Van der Waals kuvveti (0,5-2 kcal/mol) hidrojen bağları (3-7 kcal/mol), London dağılma kuvveti sürekli dipol etkileşim kuvveti (1,5-3 kcal/mol) leridir. Bütün bu kuvvetler toplam birbirini çekme enerjisini verir. Oligo-poliol zincirlerinin doğasında poliüretanın fiziko-mekanik özelliklerine karşı derin bir etkisi vardır çünkü, tekralayan birimler, fonksiyonel grupların farklı birbirini çekme enerjilerine sahiptir.

Güçlü bir birbirini tutma, yüksek bir fiziko-mekanik özellik sağlar. Poliüretanlarda birbirini çekme enerjisine ana katkı, üre ve üretan bağları arasındaki etkileşim ve izosiyanatların aromatik yapılarından gelir. Genel bir kural olarak

diyebiliriz ki çapraz bağlanma ve zincire bağlı yan gruplar moleküller arası etkileşimi azaltır.

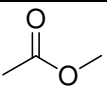
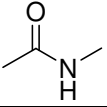
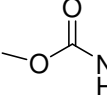
1.7.3. Oligo-poliol zincirlerinin kimyasal yapılarının etkisi

Tablo 1.5' deki verilere göre, oligo-poliollerin (polieter polioller, poliester polioller ve polihidrokarbon polioller mesela polibütadien veya hidrojen polibütadien) karşılaştırılmış birbirini çekme enerjileri aşağıdaki gibi sıralanır:

Poliester polioller > polieter polioller > polihidrokarbon polioller

Yukarıdaki karşılaştırma, poliester poliol esaslı poliüretanların birçok fiziko-mekanik özellikleri açısından, polieter ve polihidrokarbon poliollerinden yapılan poliüretanlara göre üstün nitelikleri olduğunu açıklar (yukarıdaki sıralamayı poliüretan elastomerler, esnek ve sert poliüretan köpükler için de kullanabiliriz). Tablo 1.5'den aromatik birimlerin birbirlerini çekme enerjisi eter ve ester birimlerinininkine göre daha yüksek olduğunu da görebiliriz. Aromatik yapının varlığı (özellikle polieter ve poliester poliollerde) bazı fiziko-mekanik özelliklerde mesela; gerilmeye ve baskıya dayanma güçlerinde artmaya, elastik özelliklerinde ise mesela uzayabileceği en son uzama noktasında düşüşe sebep olur [7].

Tablo 1.5. Oligo-polioldeki ve poliüretandaki fonksiyonel grupların molar birbirini çekme enerjileri

Yapı	Grup ismi	Birbirini çekme enerjisi, kcal/mol
$-\text{CH}_2-$	hidrokarbon	0,68
$-\text{O}-$	eter	1,00
	Ester	2,90
$-\text{C}_6\text{H}_4-$	Aromatik	3,80
	Amit	8,50
	Üretan	8,74

Sert oligo-poliollerde, sert poliüretan köpükle sonuçlanan dolayısıyla sertlik veren aromatik yapının etkisi çok açıktır. Böylece, düşük fonksiyonliteli (F= 3 OH grubu/mol olan Mannich poliölü) bir poliölün aromatik yapısı, aynı fonksiyonlitedeki (gliserol esaslı sert bir polieter poliöl) bir alifatik poliolden daha yüksek bir fiziko-mekanik özellik ve boyutsal bir sağlamlık verir [7].

Tablo 1.6. Oligo-poliollerde ve poliüretanlarda bulunan kovalent bağların dayanma güçleri

Kovalent bağ	Ayrışma enerjisi, kcal/mol
C≡N	213
C=O	174
C=C	146
C-F	103-123
O-H	111
C-H	99
N-H	93
C-O	86
C-C	83
C-Cl	81
C-N	73
C-S	62
O-O	35

Tablo 1.6' ya dikkatlice bakıldığında oligo-poliollerdeki ana zincirde bulunan kovalent bağlarda ayrışma enerjisi (C=O, C=C, C-F) daha yüksek olan poliollerden oluşan poliüretanların termal dayanıklılığı, düşük ayrışma enerjisi olan (C-O, C-N veya C-Cl) larinkine göre daha fazla olduğunu görebiliriz. C-O bağları olan polieter poliollerinden oluşan poliüretanlar, C=O bağları içeren poliester poliollerinkine oranla ısıya daha az dayanıklılığa sahiptirler ve bu genel bir kuraldır. Amino poliollerde C-N bağlarının düşük ayrışma enerjisi olmasından dolayı daha az termal dayanıklılığa sahip poliüretanlar meydana getirirler. Ana zincirinde çift bağlar veya aromatik yapı (konjuge çift bağlar) bulunan oligo-poliollerden oluşan poliüretanların, alifatik doymuş oligo-poliollerinkine göre ısıya daha fazla dayanıklıdırlar.

Isıya dayanıklı oligo-poliollerden meydana gelen poliüretanların aleve gelişmiş dayanıklılıkları vardır ve bu genel bir kuraldır. Yanma esnasında meydana gelen yüksek

kömürleşme oranından dolayı aromatik polioller bazen aleve dayanıklı poliüretanlar oluşturabilirler [16].

1.7.4. Zincirin sertliği

Bağlar etrafında serbest dönmeden dolayı (C-O bağlarının etrafında) moleküler esnekliğe izin veren bağlar (eter bağları gibi), yumuşaklığın, elastikliğin, düşük erime noktasının ve düşük T_g değerinin sebebidir. Serbest dönmeye ve moleküler esnekliğe izin vermeyen (sikloalifatik halkalar, aromatik halkalar, heterosiklik halkalar gibi) polimer zincirlerindeki sert kimyasal gruplar sertliğe, yüksek erime noktalarına, yüksek T_g değerine ve elastiklikte düşüşe sebep olurlar.

C-C-C-C-C bağları içeren lineer alifatik zincirlerin C-C bağları arasında serbest olarak dönmesi karakteristik bir özelliktir. Fakat komşu hidrojen atomları arasındaki elektropozitif itici güçleri nedeniyle bu dönme hareketi sınırlıdır. Polieter zincirlerinde olduğu gibi CH_2 grubu oksijen atomu ile yer değiştirilmesi durumunda C-O bağı arasındaki dönme hidrojen atomu olmadığından kolaylaşır ve molekül daha esnek olur. Eğer molekülde sterik engel yani dallanma varsa ana zincir üzerindeki dönme hareketi sınırlanır ve molekül sertleşir, sikloalifatik gruplarında olduğu gibi. Aromatik halkaların olduğu kısımlar ana zincir içinde geniş, sert bölgelerdir ve molekül esnekliğini fazlasıyla azaltır.

Polimerik zincirlerin esnekliği ile T_g değeri birbiriyle bağlantılıdır. Poliüretanlardaki az T_g değerine sahip olan oligo-poliol kısmı çok önemlidir çünkü düşük sıcaklıklarda bu kısım elastikliğini korur.

Tablo 1.7. Oligo-poliol yapıları için bazı önemli polimerlerin T_g değerleri

polimer	Tekralayan birim	Camsı geçiş noktası, T _g (°C)
Polidimetilsiloksan	$\left(\text{Si-O} \right)_n$	-123
Poliizopiren(1,4 cis)	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_n$	-73
Polibütadien(1,4 cis)	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_n$	-95
PTHF	$\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_n$	-86
Popropilen oksit(PO)	$\left(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COH} \right)_n$	-64
Kopolimer THF-PO	$\left[\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_x \left(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COH} \right)_y \right]_n$	-76,9
Kopolimer THF-EO	$\left[\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_x \left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_y \right]_n$	-64,6
PCL	$\left(\text{C}(\text{O})\text{-(CH}_2)_5\text{-O} \right)_n$	-60
THF: tetrahidrofur		

1.7.5. Kristallik özelliği

Kristal bölgeleri olan poliüretanlar, kristal oligo-poliollerden meydana gelir. Genellikle oligo-poliollerin çoğu şekilsiz (amorf) sıvılardır. Politetrametilen glikoller, poli (ϵ -kaprolaktan) polioller, poli (etilen adipat) glikoller ve bazı diğer poliester polioller ve polietilen glikoller kristallik özelliği gösteren bazı oligo-poliollerdir [6]. Poliüretanlarda kristalizasyon moleküler esnekliği, hareketliliği azaltır. Bunun sonucunda sertlik, gerilme dayancı, erime noktası artar, çözünürlük, uzama ve esneklik genellikle azalır.

1.7.6. Çapraz bağlar

Poliüretanlar içindeki çapraz bağlar moleküler hareketliliği ve esnekliği azaltır, sertleşmede artışa sebep olur, uzatabilmeyi ve çözücülerle kabarmayı, şişmeyi azaltır.

(sadece lineer polimerler çözünebilirler, çapraz bağlı polimerler organik çözücülerle sadece kabarırlar.)

1.7.6.1. Oligo-poliol fonksiyoneliyesinin etkisi

Oligo-poliolün fonksiyoneliyesinin (-OH grubu sayısı /mol) bu oligo-poliolden oluşan poliüretanın sertliğinde etkisi çok fazladır. Daha önceden bahsedildiği gibi fonksiyoneliyesi az olup (f=2-3 -OH grubu/mol) yüksek molekül ağırlığı olan oligo-poliol az çapraz bağa, esnekliğe sahip elastik bir poliüretana neden olur. Diğer taraftan molekül ağırlığı az, fonksiyoneliyesi fazla (f= 3-8 -OH grubu/mol) olan bir oligo-poliolden çapraz bağ yoğunluğu fazla, sert bir poliüretan olur.

Poliüretan reaksiyonunda jelleşme noktasındaki dönüşüm, sistemin ortam fonksiyoneliyesine çok güçlü bir şekilde bağlıdır [3]. Bu nedenle düşük fonksiyoneliye jelleşme noktasında yüksek dönüşüm, yüksek fonksiyoneliye düşük dönüşüm sağlar. Çok yüksek fonksiyoneliyedeki oligo-poliollerde (f=7-8 -OH grubu/mol) bazen neden en iyi özellikte sert poliüretan köpükler elde edilemediğinin sebebidir. Fakat ortam fonksiyoneliyesi (f= 4,5-5,5 -OH grubu/mol) ortada bir yerde olunca istenilen poliüretan köpüğü elde edebiliriz.

Tablo 1.8. Sert poliüretan köpüklerin oluşumunda jelleşme noktasındaki teorik dönüşüm

Oligo-poliol fonksiyoneliyesi	2	3	4	6	8
İzosiyonat fonksiyoneliyesi	Jelleşme noktasındaki reaksiyon oranı(%)				
2	-	72	58	45	38
3	72	50	33	20	14

1.7.6.2. Poliüretanda kullandığımız oligo-poliol yapısının organik çözücüler ve su ile temasındaki davranışın etkisi

Fazlasıyla polar olan üre ve üretan grupları ve aralarında çok güçlü hidrojen bağı yapan oligo-polioller; poliüretanları, yağlara ve hidrokarbonlara karşı çok dayanıklı yapar. Bu da poliüretan elastomerlerin en büyük avantajlarından birisidir.

Lineer poliüretanlar farklı çözücüler içinde çözünebilir, ketonlar (metil etil keton, sikloheksanon gibi), asetat alkil esterler (metil asetat, bütül asetat), THF,

dimetilformaldehit, metilen klorit, trikloroetan gibi. Çapraz bağlı poliüretanlar ise farklı çözücüler içinde çözünür değildir ve sadece şişer kabarır. Kabarma oranı, çapraz bağ yoğunluğu artmasıyla düşer.

Bir poliüretanın hidrolitik dayanımı oligo-poliol zincirinin doğasına çok bağlıdır. Genel bir kural olarak, güçlü hidrofobik zincirler ve suyu uzaklaştıran ve sevmeyen polioller, poliüretanlara mükemmel hidrolitik sağlamlık verir.

Poliüretanların hidrolize karşı dayanıklılığını sağlayan oligo-poliol kimyasal yapısının karşılaştırılmış sıralaması aşağıdaki gibidir.

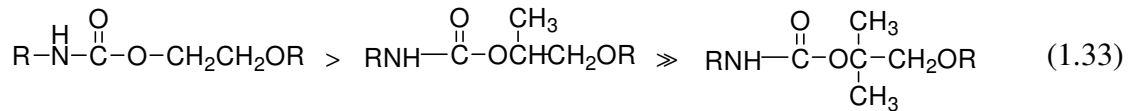
Oleokimyasal polioller, dimer asit bazlı poliesterler > polibütadien polioller > PTHF > polialkilenoksit polieterler > PC (polikarbonat) polioller > PCL (polycarbolakton) polioller, dietilen glikol ve adipik asit bazlı alifatik poliesterler [3].

1.7.7. Oligo-poliollerin termal kararlılığı

Poliüretan yapısında bulunan bağların ayrışma enerjileri ve moleküller arası birbirini tutma enerjilerinin değerlerine göre, poliüretanların termal kararlılıklarını sağlayan oligo-poliol yapılarını aşağıdaki gibi karşılaştırılmış sıralamalarını yapmak mümkündür.

Polibütadien polioller < polieter polioller < poliester polioller < alifatik polioller < sikloalifatik polioller < aromatik polioller

Birincil hidroksil grupları olan oligo-poliollerle oluşan poliüretanlar, ikincil hidroksil grupları olan oligo-poliollerden oluşan poliüretanlardan termal olarak daha kararlı iken, üçüncül hidroksil grupları bulunan oligopoliollerden oluşan poliüretanlar ise daha kararlıdır.



Genel bir kurala göre, poliüretanların termal kararlılıkları, polimerik zincirlerin hareketliliklerine doğrudan bağlıdır. Düşük hareketliliğe sahip, çapraz bağlı poliüretan yapıları ve bu özellikteki poliüretanları oluşturan yüksek fonksiyoneli polioller; fazla

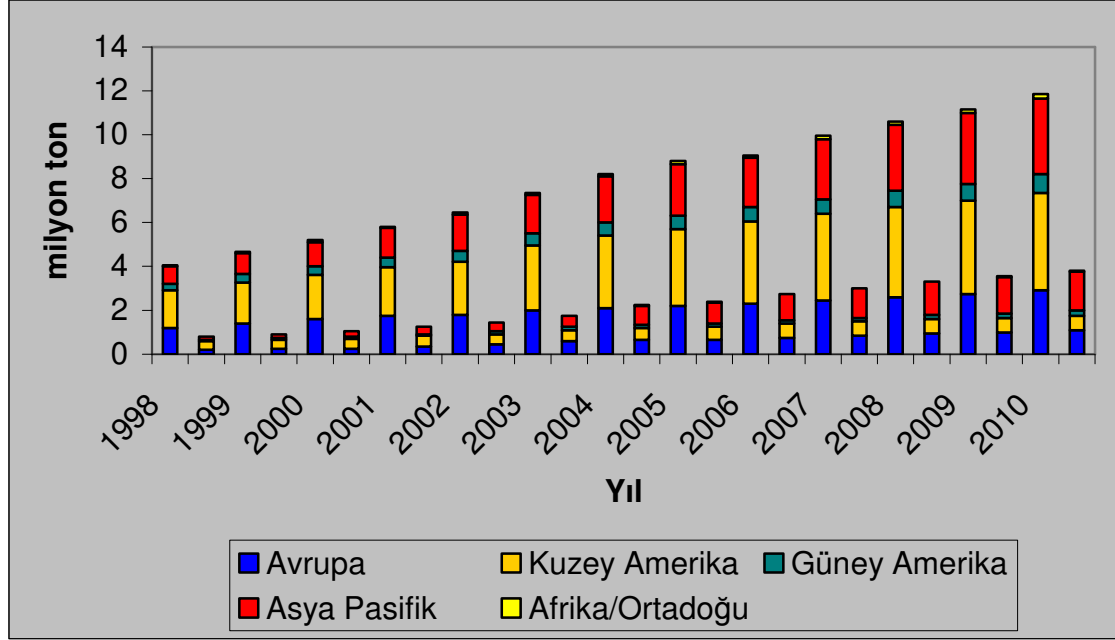
hareketliliği olan, az çapraz bağlı poliüretanlara göre (elastik poliüretanlar) termal olarak daha kararlıdır.

1.7.7.1. Oligo-poliollerin alev geciktiriciliği

Poliüretanların alev geciktirme özellikleri, yapılarında klor, brom veya fosfor içeren poliollerini içeren alev geciktirici bileşikler sayesinde. Kalıcı alev yavaşlatma özelliği ile birlikte kendini söndüren poliüretanlar haline de gelirler. Aslında poliollerin kimyasal doğasının alev dayanıklılığına karşı göze çarpan bir etkisi vardır ve bu gerçekte ısı kararlılık sıralamasıyla doğru orantılıdır [16].

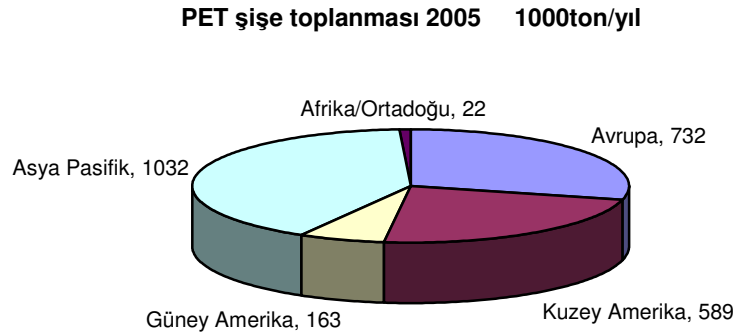
1.8. Amaç

Bilindiği gibi PET (polietilen tereftalat) ülkemizde ve dünyada en çok kullanılan ambalaj malzemelerinden birisidir. PET diğer plastiklere göre (PP, PE, v.s.) doğada en zor bozulan plastik türüdür. Dünyadaki PET tüketimi ve geri dönüşümünü gösteren rakamlar Şekil 1.20' de verilmiştir [17]. Gelişmiş ülkelerde PET üretimi yaklaşık %5 artarken bizim gibi gelişmekte olan ülkelerde ise katlanarak artmaktadır. 1998' de ülkemizde toplam PET tüketimi 18000 ton/yıl iken, 2006'daki tahmini tüketim 250,000 ton/yıl dır (Prof. Dr. Hasan Karaman, 2007).



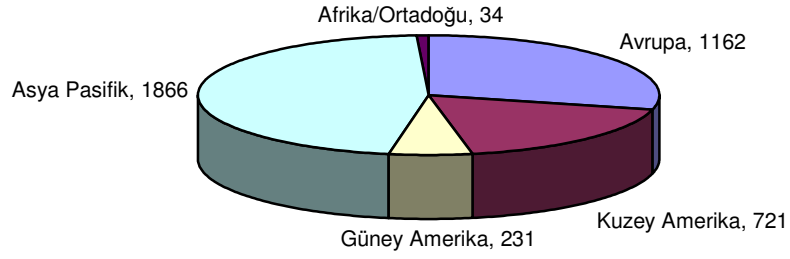
Şekil 1.20. Dünyada PET şişe tüketimi ve toplanması.

Üretimi bu kadar hızla artan bir ürünün geri dönüşümü ise aynı hızda olmamaktadır. Dünyadaki geri dönüşüm oranları Şekil 1.21 ve Şekil 1.22’ de verilmiştir [17]. Ülkemizde ise bu durum son yıllarda artmasına rağmen %18-22 arasında olduğu tahmin edilmektedir. Geri dönüştürülen PET’ in hangi alanlarda kullanıldığı Şekil 1.23’ de verilmiştir [17]. En yaygın olanı Şekil 1.23’ de de görüldüğü gibi 2. veya 3. sınıf elyafa dönüştürme işlemidir.

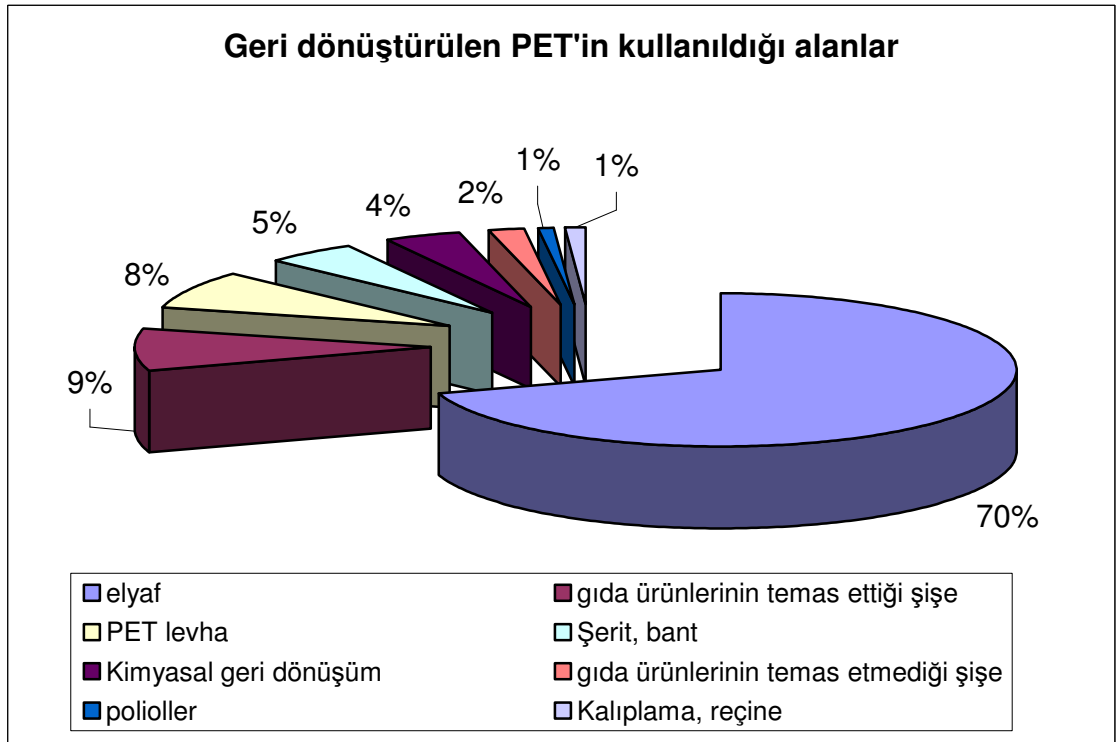


Şekil 1.21. Dünyada PET şişe toplama miktarları (2005)

PET şişe toplanması 2010 1000ton/yıl



Şekil 1.22. Dünyada PET şişe toplama miktarları (2010)



Şekil 1.23. Geri dönüşümde kullanılan PET'in kullanıldığı alanlar.

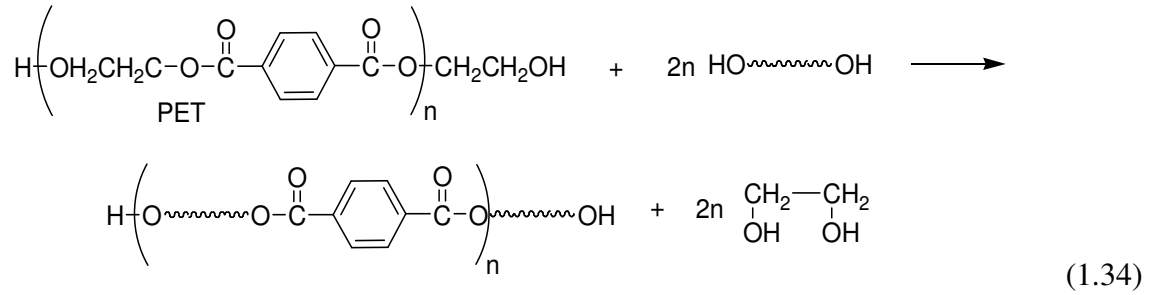
Bu çalışmada dünyada çok bilinen ama ülkemizde hiç bilinmeyen PET ve diğer poliester atıklarından poliüretan sentezinde kullanılabilecek aromatik poliester poliöl üretilmeye çalışıldı. Fakat analiz yöntemlerinin sınırlı olması, ve poliüretan sentezi

deneylerinin yapılamaması nedeniyle, bir sonraki bölümde de anlatılacağı üzere, son aşaması planlandığı gibi henüz tamamlanamamıştır.

1.8.1. Yapılan çalışmalar

Çalışmalara başlamadan önce konu ile ilgili detaylı bir literatür araştırması yapılmıştır. Bütün taramalara rağmen akademik anlamda bilinen bilimsel makaleler neredeyse yok denecek kadar azdır. Konunun ticari önemi olduğunu düşünüldüğündendir ki bulabildiğimiz bütün yayınlar patent yayınlarıdır. Bulunan sadece Amerika patentlerinin sayısı yüzden fazladır.

Bu çalışmada yapılmaya çalışılan reaksiyonlar, tek bir reaksiyon ile ifade etmek zor olsa da (1.34)' de verilmeye çalışılmıştır.



(1.34) de anlatılmak istenilen reaksiyon, dietilen glikol (DEG), propilen glikol (PG), 1,4 ve 1,6 diol veya daha değişik poliol ile PET' in içindeki etilen glikolün tamamını alarak veya bir kısmını bırakarak transesterifikasyon yöntemi ile poliüretan sentezinde kullanılabilecek molekül ağırlığında, 1000-10000 dalton arasında, ve sıvı olan bir oligo-poliol üretmektir.

İleri ülkelerde atık poliesterden üretilmiş aromatik oligo-poliol ve bunlardan üretilmiş sert köpük kullanılmasına rağmen, ülkemizde ne bu tür bir poliol ne de bu tür malzemeden üretilmiş bir ürüne rastlanmadı. Ülkemizde bu amaç için sadece adipik asit, monoetilen glikol ve dietilen glikol den üretilen bir çeşit poliester poliolün üretildiği buna rağmen çoğunun ithal edildiği bir sektörde, 200' ün üzerinde poliüretan ayakkabı üreten işletmenin bulunduğu Gaziantep' te çalışmamızın çok önemli olacağı ortadadır. Aşağıda bu konuyla ilgili alınan patentlerden bazılarının içeriği özetlenmeye çalışılmıştır.

Murayama, Kouichi ve arkadaşlarının aldığı bir patent de temizlenmiş PET atıklarını dietilen glikol ile reaksiyona sokarak bir kısım MEG ve DEG i geri alarak 400-700 mg KOH/ g hidroksil sayılı oligo-poliol sentez etmişlerdir. Standart yöntemlerle geri alınması çok zor olan MEG ve DEG için özel bir distilasyon yöntemi kullanılmışlardır. Elde edilen oligo-poliol çok çeşitli malzeme yapımında kullanılmıştır [18].

Bir Fransız patentinde Duran Gerard ve arkadaşları temizlenmiş PET ile DEG, DPG' ü reaksiyona sokarak bir polioller elde ettiler. Daha sonra bu poliolleri ftalik anhidrit ile reaksiyona sokarak daha büyük molekülü oligo-polioller elde edilmiş, serbest kalan mono-dioller distile ile alınmıştır. Elde edilen son oligo-poliolün özelliği 306 mg KOH/g olarak belirtilmiştir. Bu deneyler DPG, AA (adipik asit) kullanılarak farklı özellikte oligo-poliol sentezlemeyi başarmışlardır. Sonrasında oligo-polioller poliüretan sentezinde de kullanılmıştır [19].

Hallmark, Richard K. ve arkadaşları PET in sadece DEG ile reaksiyona soktuktan sonra elde edilen poliölü PA ve AGS asit (adipik asit, glutarik asit, suksinik asit) ile reaksiyona sokarak daha büyük molekül ağırlıklı bir oligo-poliol sentez etmeyi başarmışlardır. Elde edilen son oligo-poliolün birinin analizinde viskozitesi 1250 cps/25 °C, asit sayısı 1,4 mg KOH/g, serbest DEG % 19,06 serbest MEG % 3,66 ve hidroksil sayısı 439,5 mg KOH/ g olarak belirtilmiştir. Bu araştırmacılar çok sayıda benzer oligo-poliol sentez etmişlerdir [20].

Leighton K.Derr ve arkadaşları PET yerine poliester fabrikalarının atığı olan DMT ve DPG ile poliüretan sentezinde kullanılabilecek oligo-poliol sentez çalışmaları yapmışlardır [21].

Robert A. Grigsby ve arkadaşları PET, DPG, DEG, 2-metilglukositol, trietanol amin ve diğer diol, triol ve polioller çok değişik özelliklerde, tercihen sert köpük yapımında kullanılabilecek oligo-poliol sentez etmeyi başarmışlardır [22].

Oleg Kadkin ve arkadaşları PET ve sadece DEG kullanarak DEG tereftalat oligomerlerini sentez etmişler, oluşan oligomer yüzdelerini tayin etmişlerdir. Sentez edilen oligo-polioller herhangi bir sentez denemesinde kullanılmamıştır [23].

David J. Shiey ve Alberto DeLeon PET ve değişik mol ağırlıklı PEG kullanarak çok sayıda oligo-poliol sentez etmeyi başarmışlardır. Sentez edilen çok sayıda oligo-poliol çeşitli poliüretan sentezinde kullanılmıştır [24].

Ayman M. Atta ve arkadaşları PET, DEG ve TEG kullanarak sentez ettikleri poliollerini maleik anhidrit ile reaksiyona sokarak sonradan sertleştirilebilir (cure), bir reçine elde etmişlerdir [25].

Alberto DeLeon ve arkadaşları PET ve DEG, TEG ve tetra etilen kullanarak değişik özellikli oligo-poliol sentezleri yapmışlar ve bunları da poliüretan sentezinde kullanmışlardır [26].

Ver A. Chilukuri ve Sivaran Swaminathan PET ve 1,4-bütandiol kullanarak PET/PBT oranını ayarlayarak mühendislik alanlarında kullanılacak bir polimer sentez etmeyi başarmışlardır [27].

Yukarıda kullandığımız 10 patent için verilen referansların sayısı 200' ü geçmektedir ve bu sadece Amerika' dan alınan 1980 ve üstü patentleri kapsamaktadır. Patent alışkanlığı olan bütün ülkelerde patent araştırması içine girilseydi patent sayısı çok fazla sayılara ulaşılabilirdi.

Konu, yukarıda verilen patent içerikleriyle de anlatılmaya çalışıldığı üzere, bir atık olan PET' den değişik diol ve diasitler kullanılarak oda sıcaklığında sıvı olan bir oligo-poliol sentez ederek faydalı, ticari değeri olan bir ürüne dönüştürmektir.

Yukarıda adı geçen kimyasalların değişik kombinasyonları ile tamamı tereftalik asit veya kısmen tereftalik asit içeren oligo-poliol sentez edilebilir. Yapmaya çalışılan ise bir sonraki bölümde özetlenmiştir.

BÖLÜM 2

MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan malzemeler

- Reaktör

Markası : Juchheim

Özellikleri : 1,4 litre gerçek hacimli, 1 litre nominal hacimli özel bir yağ ile 350 °C ye kadar ısıtılabilen, 25 atmosfer basınca dayanıklı karıştırılmalı ve vakum uygulanabilen 316 paslanmaz çelikten üretilmiştir

- Hassas terazi

Markası : Sartorius

Modeli : BP 221 S

- Vakum pompası

Markası : Kidney

Modeli : K 05

- Su banyosu

Markası : IKA

Modeli : HB 4 basic

- Viskozimetre

Markası : JP Selecta

Modeli : ST 2010

2.1.2. Kullanılan kimyasallar

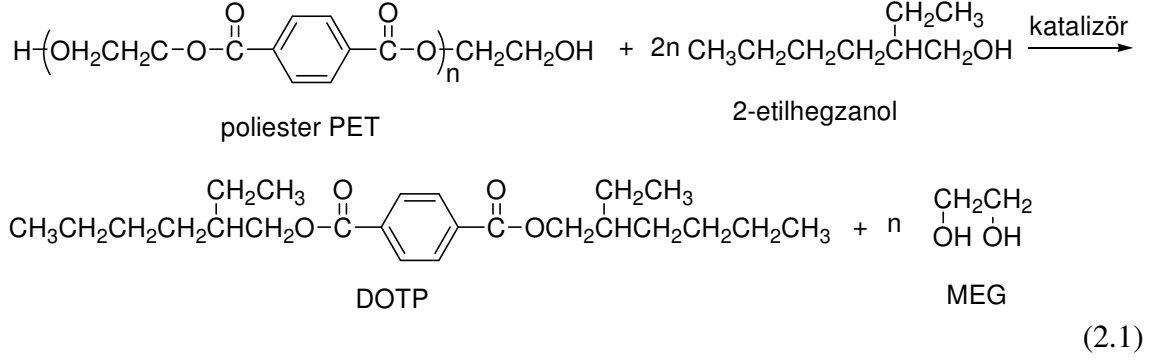
PET

DEG
TEG
PG
DPG
PEG 200
PEG 300
PEG 400
1,4-bütandiol
1,6-hegzandiol
fitalik anhidrit
Adipik asit
AGS asit
Tetra izopropil titanat (katalizör)
Piridin-Merck
Mangan asetat
Çinko asetat
Pentaeritrol

2.2. Yöntem

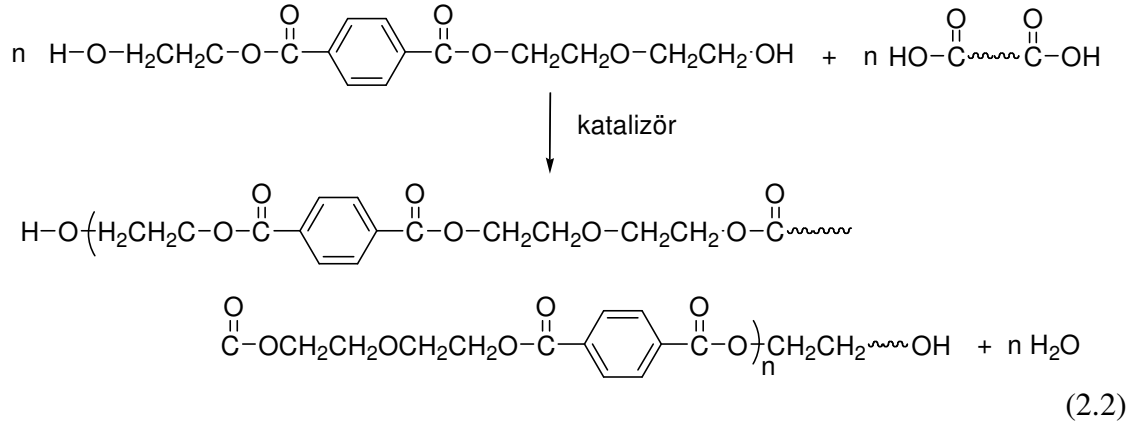
2.2.1. Sentez

Bilindiği gibi PET in diollerle veya alkollerle olan reaksiyonları ‘glükoliz’ olarak adlandırılır. Ayrıca çok bilinen ve uygulanan bir reaksiyondur [28]. Tipik bir örneği aşağıda verilmiş olan ve ülkemizde de üç firma tarafından endüstriyel boyutta uygulanan dioktiltereftalat sentezidir ve aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Poliester poliöl sentezinde de aynı yöntem uygulanmakta olup mono alkoller yerine monodioller kullanılır. Reaksiyon (1.34)' deki gibidir.

Reaksiyon bu şekilde bırakılabildiği gibi diolün fazlası kullanılarak neredeyse monomeric poliester poliöl elde edilip, ftalik anhidrit, adipik asit veya AGS asit ile esterifikasyonu sonucu oligo-poliölle çevrilir. Bu reaksiyon monomeric poliester poliöl ve diasit için (2.2)' de verilmiştir.



Reaksiyonların her biri için birbirinden ufak farklılıklar olmakla birlikte tipik bir prosedür aşağıdaki gibidir.

Reaktöre gereken miktarda PET, diol eklendikten sonra karıştırılarak ısıtılmaya başlanmıştır. Sıcaklık 170 °C ye gelince (su buharı kalmadığı an) katalizör ilave edilmiş ve 220 °C ye kadar ısıtılmıştır. Erime bittikten yaklaşık 2 saat sonra yavaş yavaş vakuma alınarak aynı zamanda ısıtılıp karıştırılarak 0,1 mbar basınçta MEG gelişi duruncaya kadar devam edilmiştir. Reaksiyonda esterifikasyon olan ikinci bir aşama yoksa oda sıcaklığına kadar soğutularak boşaltılmıştır. İkinci aşama varsa reaksiyon karışımı 100 °C civarına kadar soğutularak diasit ilave edilmiş, ısıtılarak sıcaklık 220 °C ye tekrar

getirilmiştir. Su gelişi kesildiğinde ısıtma ve karıştırma esnasında sistem vakuma yavaş yavaş bir şekilde alınarak 0,1 mbarlık bir basınç değeriyle reaksiyona devam edilmiştir. Belli aralıklarla sistemden numuneler alınarak asit miktarına bakılmıştır. Asit miktarı 1,4 mg KOH/ g olduğunda ise ısıtma kesilerek sistem, sıcaklığı oda sıcaklığına kadar düşürülmüştür. Reaksiyondan sonra elde edilen poliölün hidroksil miktarı ve asit miktarı tayin edilmiştir [15]. Bu çalışmada, çok düşük basınç değerlerine düşmek için vakum kullanıldığından, MEG ve su miktarları hesaplanamamış ve verim oranları da bulunamamıştır. Esas itibarı ile bu çalışmada hedeflenen son olarak elde edilen poliölün hidroksil ve asit miktarları veya fiziksel durumu (katı veya sıvı hali) olduğundan verim hesabını da önemsiz kılar. Bu proje için 30000 YTL harcanarak poliüretan ayakkabı taban makinesi yaptırılmasına rağmen reaksiyon sonucu elde edilen poliollerin projenin ömrü kalmadığından dolayı bu makinede denenemmiştir. İleride uygun şartlar olduğunda bir yüksek lisans olabilecek çalışmada bu denemeler yapılabilir. Bu araştırmada yapılan çalışmalar Tablo 2.1.' de özetlenmiştir.

Tablo 2.1. Yapılan çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve miktarları

Deney no	PET (g)	Diol (g)	Tri veya tetraol (g)	katalizör	Diasit (g)
1	200	130 DEG; 130 PEG	-	200 ppm TIPT	-
2	200	140 DEG; 140 PEG	-	200 ppm	-
3	119	321 DEG; 109 DPG		0,12 gr Mn(Ac) ₂	36,7 PA 36,2 AA
4	119	38,5 MEG; 269,3 DEG 91,6 DPG		0.12 gr Mn(Ac) ₂	36,7 PA 36,2 AA
5	188	253 DEG		1 g TIBT	4,5 PA
6	180	253 DEG		1 g TIBT	4,5 PA
7	192	114,2 DEG; 73 DPG	3,8 TEA	1 g TIBT	-
8	193	114,2 DEG; 73 DPG	3,8 gliserin	1 g TIBT	
9	250	200 DEG; 100 PEG 200		2 g TIBT	
10	193	115 DEG; 90 1,4 bütandiol	3,8 gliserin	2 g TIBT	

PA: ftalik Anhidrid
AA: akrilik Asit
TEA: trietanolamin
DPG: dipropilen glikol
DEG: dietilen glikol
MEG: monoetilen glikol
PEG: polietilen glikol
TIPT: tetra izopropil titanat
TIBT: tetra izobütil titanat

Tablo 2.1. (devam) yapılan çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve miktarları

Deney no	PET (g)	Diol (g)	Tri veya tetraol (g)	katalizör	Diasit (g)
11	193	73 DPG; 90 1,4 bütandiol	3,8	2 g TIBT	
12	193	114 DEG; 118 1,6 hegzandiol	38	2 g TIBT	
13	193	73 DPG; 118 1,6 hegzandiol	3,8	2 g TIBT	
14	193	90 1,4 bütandiol; 118 1,6 hegzandiol	3,8	2 g TIBT	
15	193	114 TEG; 90 1,4 bütandiol	3,8	2 g TIBT	
16	133	114 TEG; 118 1,6 hegzandiol	3,8	2 g TIBT	
17	155	290 DEG	111 mısır yağı 25,5 penta eritrol	0,8 g TIBT	201 PA
18	240	250 DEG; 7,9 TEG; 32 tetraEG	43 mısır yağı 12,1 pentaeritrol	0,8 g TIBT	188 PA
19	190	328 DEG	58 soya yağı 27,2 pentaeritrol	0,8 g TIBT	244 PA
20	185	294 DEG	112 soya yağı 25,8 pentaeritrol	0,8 g TIBT	203 PA

PA: Fitalik Anhidrid
 DPG: dipropilen glikol
 tetraEG: tetraetilen glikol
 TEG: trietilen glikol
 DEG: dietilen glikol
 MEG: monoetilen glikol
 PEG: polietilen glikol
 TIPT: tetra izopropil titanat

2.2.2. Analiz

2.2.2.1. Hidroksil sayısı ve asit sayısı tayini

Kullanılan kimyasallar:

- 1) Ftalik anhidrit çözeltisi: 140 g ftalik anhidrit 1 litre piridin içerisinde çözülür ve 2 saat kadar karanlıkta bekletilir.
- 2) 1 N standardize edilmiş NaOH çözeltisi
- 3) Fenolftaleyn çözeltisi (0,1% etanol içinde)

Deney aşamaları:

1. Aşağıdaki içerikler 3 adet 100 ml lik rodajlı balona hazırlanır.
 - 25 mg lık hidroksil grubuna denk gelen numune balona tartılır. 5 ml piridin-ftalik anhidrit solüsyonu tartılarak balona alınır (hidroksil sayısı için).
 - yaklaşık aynı miktarda numune tartılır üzerine 5 ml ftalik anhidrit içermeyen piridin eklenir (asit sayısı için).
 - 5 ml piridin-ftalik anhidrit çözeltisi tartılarak balona alınır (hidroksil sayısı için şahit).
2. Balonların üzerine geri soğutucu takılır. Su banyosunda 1 saat yavaş bir şekilde kaynatılır.
3. Soğutulup, önce 20 ml piridin sonra da 5 ml su soğutucunun üzerinden dökülmek şartıyla yıkanır ve 15 dk daha kaynatılır.
4. Soğutulup su ile yıkanır.
5. 10 damla fenolftaleyn eklenerek her biri NaOH ile titre edilir.

Sonuçlar aşağıdaki denklemde yerlerine konulup hidroksil sayısı ve asit sayısı hesaplanır.

$$AS = \frac{V_3 * N * 56,1}{m_2}$$

AS: asit sayısı(mg KOH/g)

V₃: ftalik anhidrit kullanılmayan numune için harcanan NaOH miktarı(ml)

m₂: ftalik anhidrit kullanılmayan numune miktarı(g)

N: kullanılan NaOH in normalitesi

$$OH = \frac{(V_2 - V_1) * N * 56.1}{m_1} + AS$$

OH: hidroksil sayısı(mg KOH/g)

V₂: şahit için harcanan NaOH miktarı(ml)

V₁: numune için harcanan NaOH miktarı(ml)

m₁: numune miktarı(g)

2.2.2.2. Viskozite tayini

Numune su banyosu yardımıyla 25 °C ye getirilir. Viskozimetrede sabit bir değer okununcaya kadar bekletilir ve değer kaydedilir.

BÖLÜM 3

BULGULAR, SONUÇ VE TARTIŞMA

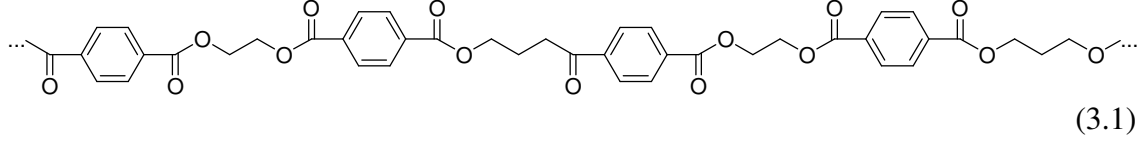
3.1. Bulgular

Tablo 3.1. sentezlenen poliester poliollerin analiz sonuçları

Deney no	Hidroksil sayısı mg KOH/g	Asit sayısı	Viskozite (cps/ 25°C)
1	250	-	5700
2	310		1800
3	306	3	1600
4	316	2	1650
5	439,5	1,4	1000
6	460	1,0	950
7	321		1200
8	324		1210
9	239		1250
10	320		1000
11	315		950
12	310		800
13	305		810
14	310		750
15	320		820
16	305		720
17	250	1,5	3500
18	250	2,5	7712
19	250	1,2	9600
20	220	1,2	4000

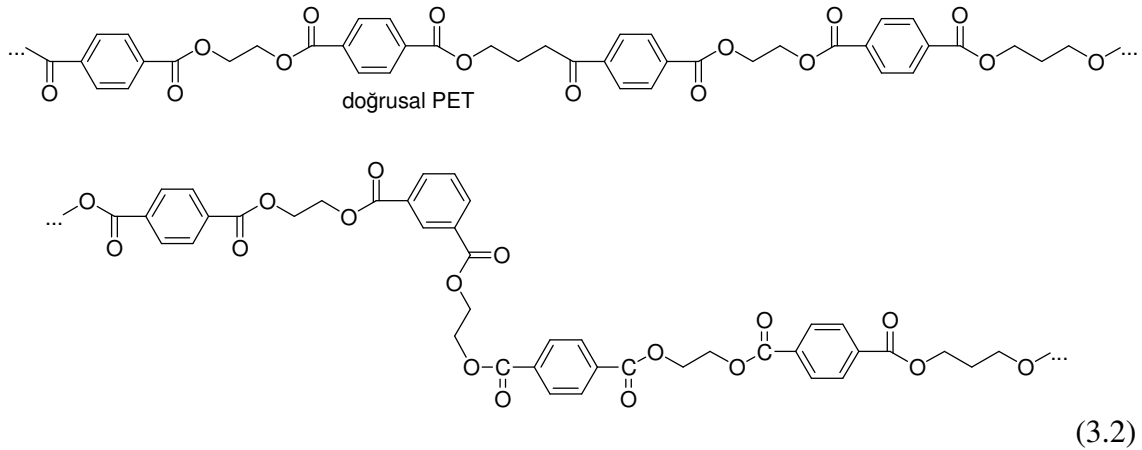
3.2. Sonuç Ve Tartışma

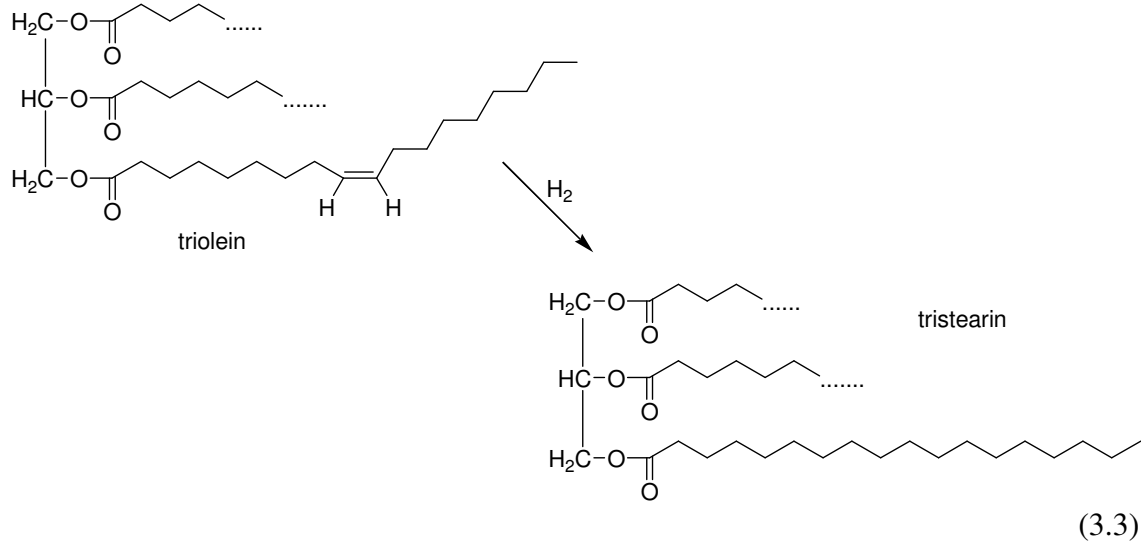
Aslında PET kendisi tam tanımı ile bir poliester polioldür [28]. Aşağıdaki formülde görüldüğü gibi:



tereftalik asidin uçları etilen glikolle bitmiş (asit sıfıra yakındır) esteridir. PET' in bu haliyle poliöl olarak kullanılamamasının sebebi, PET polimer zincirinin bükülmez, sert olmasıyla (zincir içindeki etilen glikol uzunluğunun kısa olması), oligomerleri ile birlikte bis (2-hidroksietil) tereftalatın 100 °C' nin üzerinde eriyen bir katı olmasıdır. Yapmak istenilen bölüm 1.8.1' de özetlenmeye çalışıldığı gibi PET içindeki etilen glikol biriminin tamamının veya kısmen DEG, TEG, PG, DPG, 1.4-bütandiol, 1,6-hekzandiol ile yer değiştirerek ya da bis (2-hidroksietil) tereftalatın FA, AA gibi asitlerle esterifikasyonu ile 30-40 °C' de sıvı, işlenebilir bir viskoziteye sahip bir çeşit tereftalik asit oligomeri sentez ederek ürünü poliüretan sentezinde kullanmaktır.

PET saf halindeyken erime noktası 275 °C' nin üzerindedir. Poliester teknolojisinde bilinen bir yöntem olan, % 3-5 oranında 1.4-bütandiol, DEG, TEG veya izoftalik asit kullanarak modifiye PET polimerlerinin erime noktasını 225 °C' lere kadar düşürüp işlenebilirliğini artırılması sağlanır [28]. Örneğin PET şişe yapımı için üretilen polimer içinde % 3-5 oranında izoftalik asit, ya da ambalaj filmi için üretilen polimer içine 1.6-dimetanol tereftalat ilavesi ile polimer zincirinin doğrusallığı bozularak erime noktası düşürülür. Bu durum (3.2)' de açıkça görülebilir. Bu olayın tabii bir örneği zeytinyağında bulunan gliserin triolein, oda sıcaklığında sıvı bir yağdır. Hidrojene edilip gliserin tristearine çevrildiğinde ise 80 °C' lerin üzerinde eriyen bir katıdır (3.3).



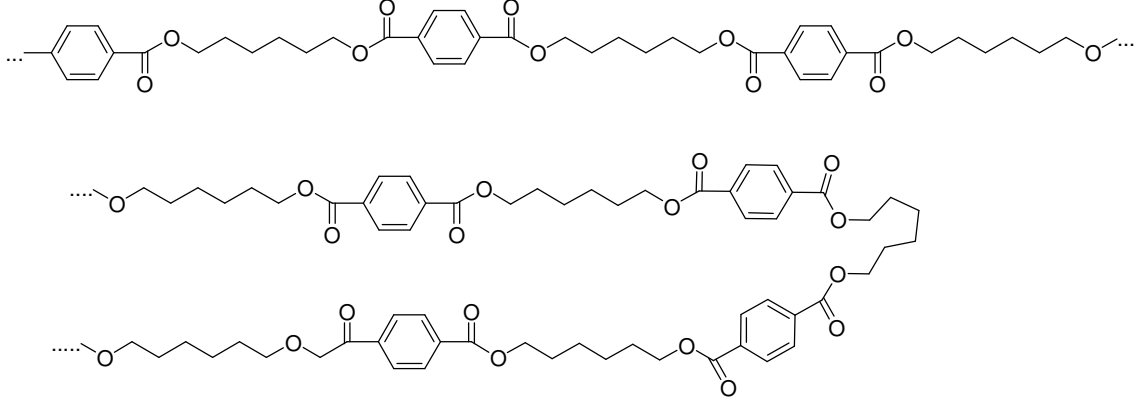


Bu durumun çarpıcı örnekleri yapılan denemeler sonucunda ortaya çıkmıştır. Deney 1 ve 2 sonuçları karşılaştırıldığında, DEG ve PEG miktarının artması ile oligomerin mol ağırlığı düşmüş, bunlarla beraber hidroksil sayısı 250' den 310 mg KOH/g'a, viskozite ise 5700 cps' den 1800 cpse düştüğü gözlenmiştir.

Deney 3, 4, 1 ve 2 ile karşılaştırıldığında ise, PA ve AA'in polimer zincirinin doğrusallığını bozmada etkili olduğu gözlenmiştir. Oligomerlerin viskoziteleri 5000 cps'lerden 1600'lere kadar düşmüştür. Bu doğrusallığın bozulmasının etkisi ise 1 ve 2 numaralı deneylerin 5 ve 6 numaralı deneylerle karşılaştırılmasında görülmektedir. Deney 5 ve 6' da sadece DEG kullanılmasına rağmen, ilave edilen 4.5 g PA, 1 ve 2 numaralı deneylerle karşılaştırıldığında, viskozitelerinin 2000 cps' lere düşüğü gözlenmektedir. Bu da polimer özelliklerinin belirlenmesinde doğrusallığın ne kadar önemli olduğunu göstermektedir.

Diğer bir gözlemimiz ise doğrusallığı bozmada 1,4-bütandiol ve 1,6-hekzandiolün de etkili olduğudur. Adı geçen diollerin bu özelliklerini göstermek için (3.4)' deki şekil çizilmiştir. (3.4) 1,6-hekzandiol'ün oligomer içinde nasıl bükülebildiğini göstermek için özellikle çizilmiştir. 1,4-bütandiol ve 1,6-hekzandiolün bu özellikleri 11, 12, 13 ve 14 nolu deneylerin sonucunda gözlenmektedir. Bu denemelerde dallanmayı arttırmak için triol ilave edilmesine rağmen hidroksil sayısı 300 mg KOH/g civarında, viskozite 1000 cps' lere olan oligomerler sentez edilebilmiştir. Yalnız bu alkollerin DEG, TEG, DPG, PEG' e oranla daha fazla fiyatlara satıldıkları için

araştırmanın bilinen poliester poliollere ekonomik bir alternatif bulma hedefinden sapacağı kesindir.



(3.4)

Deney 17, 18, 19, 20 ise bir patentte bahsedildiği gibi, tereftalik içeren oligo poliester poliollerde yaygın köpürme ajanlarının çözünme limitlerinin yükseltilmesi amacı ile yapılmıştır. Deney sonuçlarından görülebildiği gibi, hidroksil sayıları 250 mg KOH/g civarında olan yüksek viskoziteli oligo poliesterler yapmak mümkündür. Bunun sonuçları, deneyin ikinci aşaması olan poliüretan malzeme yapımından sonra görülecektir. Bu projenin ikinci aşaması da diğer bir yüksek lisans tezi olarak planlanmıştır.

Sonuç olarak, dünyada ve ülkemizde hergeçen yıl tüketimi hızla artan PET atıkları önceki bölümlerde de anlatılmaya çalışıldığı gibi MEG'den daha ekonomik dioller ve diasitler kullanarak katma değeri yüksek olan poliüretan malzeme üretmek için değerlendirilebilir. Bu çalışmadan çıkan sonuçlar, diğer araştırmaların sonuçlarına benzer sonuçlarla, PET için bilinen geri dönüşüm yollarına ilaveten çok daha katma değerli bir geri dönüşüm yolunun varlığını kanıtlar niteliktedir.

BÖLÜM 4

GELECEKTE NE YAPILABİLİR

Bütün araştırma projesinde olduğu gibi, bu proje ile ilgili de çok sayıda araştırma, projelere önerilebilir. Bunlardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Bu projenin bir uzantısı, yapılan bu oligo-poliollerin ayakkabı, ısı yalıtım malzemesi gibi poliüretan sentezinde kullanmaktır. Daha sonra, alınan neticelere göre geriye dönük yeni versiyonlar denenerek daha değişik özellikli oligo polioller sentez edilebilir. Diğer bir uzantısı, beklide daha da önemlisi, MEG veya DEG' in çoğunu kullanarak bis (hidroksietil) tereftalat veya bis (dietilenglikol) tereftalat sentez edip, bu ürün kısmi distilasyon ya da ince film evaporatörü ile saflaştırıldıktan sonra, IPA, PA, AA, AGS asit gibi diasitlerle özellikleri önceden kestirilebilen oligo-polioller sentez etmek mümkündür.

KAYNAKLAR

1. O. Bayer, *Angewandte Chemie*, 1947.
2. *Kunststoffe Plast Europe*, 1997.
3. M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC Pres, Boca Raton, FL, USA, 1999.
4. *The ICI Poliurethanes Book*, Second Edition, Ed., G. Woods, John Wiley&Sons, Chicester, UK, 1990.
5. *Plastic Foams*, Eds., K.C. Frisch and J.H. Saunders, Marcel Dekker, New York, NY, USA, 1972.
6. *Flexible Polyurethane Foams*, Second Edition, Eds., R. Herrigton and K. Hock, Dow Chemical Company, Midland, MI, USA, 1997.
7. *Poliurethane Handbook*, Ed., G. Oertel, Hanser Verlag, Munich, Germany, 1985.
8. H.W. Bank and F.A. Stuber in *Reactive Polymers*, Ed., H. Ulrich, Hanser Publishers, New York, NY, USA, 1992.
9. ASTM D4274, *Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials, Determination of Hydroxyl Number in Poliols*, 1999.
10. P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Pres, Ithaca, NY, USA, 1983.
11. ASTM D4672, *Standard Test Methods for Polyurethanes Raw Materials: Determination of Water Content in Polyols*, 2000.
12. ASTM D4273, *Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials: Determination of Primary Hydroxyl Content in Polyeter Polyols*, 1999.
13. ASTM D4878, *Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials: Determination of Viscosity of Polyols*, 2003.
14. ASTM D4890, *Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials: Determination of Gardner and APHA Color of Polyols*, 2003.

15. ASTM D4662, *Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials: Determination of Acid and Alkalinity Number of Polyols*, 2003.
16. J.W. Lyons, *The Chemistry and Uses of Fire Retardants*, Wiley- Interscience, New York, NY, USA, 1970.
17. Claudio Berteli, December 13-15 2005, Polyester 2005 10th World Congress, *Recycling PET: Bottle to Bottle Process Application*, Amsterdam, Netherland, 2005.
18. Murayama, Kouichi, Inaoka; Katsumi, Kumaki, Takashi, inventors; Mitsui Takeda Chemicals, Inc., assignee; US 6,667,416, 2003.
19. Duran, Gerard, Hubert; Franck, Marechal, Jean-Charles, Migeon; Helene, Tersac, Gilles, inventors; Techniques du Batiment et de l'Industrie S.A.R.L., assignee; US 6,573,304, 2003.
20. Hallmark, Richard K., Skowronski; Michael, J. Stephens, William D., inventors; Sloss Industries Corporation, assignee; US 4,873,268, 1989.
21. Leighton K. Derr; Lyle B. Hawkins; Marlene J. Jones, inventors; Hercules Incorporated, assignee; US 4,346,229, 1982.
22. Robert A. Grigsby, Jr.; George P. Speranza; Michael E. Brennan, inventors; Texaco Inc., assignee; US 4,469,824, 1984.
23. Oleg Kadkin, Karol Osajda, Piotr Kaszynski, Thomas A. Barber (2003, January 17). Polyester Polyols: Synthesis and Characterization of Dethylene Glycol Terephthalate Oligomers, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol.41, 1114-1123.
24. David J. Shield; Alberto DeLeon, inventors; Oxid L.P., assignee; US 6,133,329, 2000.
25. Ayman M. Atta, Manar E. Abdel-Raouf, Shimaa M. Elsaeed, Abdel-Azim (2005 November 4) Curable resins based on recycled poly(ethylene terephthalate) for coating applications, *Elsevier B. V., Progress in Organic Coatings 55(2006)*, 50-59.
26. Alberto DeLeon; David J. Shieh, inventors; Oxid Inc, assignee; US 5,360,900, 1994.
27. Ver A. Chilukuri; Sivaram Swaminathan, inventors; Council of Scientific & Industrial Research, assignee; US 5,451,611, 1995.
28. John Scheirs, Timothy E. Long *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, John Wiley & Sons Ltd., England, 2003.