

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MOLEKÜL AĞIRLIĞI KONTROL EDİLEBİLİR POLİESTER POLİOL
ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğba YAZICI

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Haziran, 2016

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MOLEKÜL AĞIRLIĞI KONTROL EDİLEBİLİR POLİESTER POLİOL
ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Tuğba YAZICI
145101017**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Mithat ÇELEBİ

Haziran, 2016

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 145101017 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Tuğba YAZICI**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**MOLEKÜL AĞIRLIĞI KONTROL EDİLEBİLİR POLİESTER POLİOL ÜRETİMİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Mithat ÇELEBİ
Yalova Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Yrd. Doç. Dr. Mithat ÇELEBİ
Yalova Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. M. Arif KAYA
Yalova Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Zafer Ömer ÖZDEMİR
Kırklareli Üniversitesi

Teslim Tarihi : 13 Mayıs 2016
Savunma Tarihi : 20 Haziran 2016





Ailem'e,



ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yönetimini kabul eden değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mithat ÇELEBİ'ye çalışmalarım süresince ve tezin yazılmasında gösterdiği yakın ilgi, sabır ve kıymetli katkıları için teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Aynı zamanda çalışmalarına yardımcı olan değerli hocalarım Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet Arif KAYA ve Uzman Özgür CEYLAN ve Polimer Mühendisliği Bölümü arkadaşlarıma teşekkür eder, saygılar sunarım.

Bana bu olanağı sağlayan Hürkimsa Kimya San. Ve Tic. A.Ş. firması ve laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Ayrıca, bu tezin deneylerini ve yazılması süresince gösterdikleri yakın ilgi, destek ve anlayışları nedeni ile sevgili aileme teşekkürü borçlu olduğumu belirtmek isterim.

Mayıs, 2016

Tuğba YAZICI
Polimer Mühendisi

Bu yüksek lisans tezi Yalova Üniversitesi BAP 2016/YL/070 nolu projeler tarafından desteklenmiştir.



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1 GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	1
2 POLİÜRETANLAR.....	3
2.1 Poliüretan Uygulamalar	5
2.2 Rijit ve Esnek Poliüretanlar	7
2.3 İzosiyanatlar	8
2.4 İzosiyanat İndeks.....	9
3 POLİOLLER.....	11
3.1 Polieter Polioller	13
3.2 Poliester Polioller	14
3.2.1 Poliester tarihi	15
3.2.2 Poliester poliöl marketi	16
4 POLİESTER POLİOL ÜRETİMİ	17
4.1 Poliester Poliölün Polimerizasyonu	17
4.2 Poliester Poliölün Kimyasal Denklemi	18
4.3 Dikarboksilik Asitler	20
4.4 Glikoller	21
5 DENEYSEL YÖNTEM	25
5.1 POLİESTER POLİOL SENTEZİ	25
5.1.1 Reaktantlar	25
5.1.2 Poliester Poliölün Yapısı.....	25
5.1.3 Dikarboksilik Asitler	25
5.1.4 Glikoller	27
5.1.5 Katalizörler.....	27
5.1.6 Sentez metodu	28
5.1.6.1 Hesaplama	28
5.1.6.2 Deneysel aparatlar	30
5.1.6.3 Poliesterfikasyon reaksiyonu	31
5.1.6.4 Kontrol Edilen Parametreler	33
5.1.6.5 Asit Sayısı	34
5.1.6.6 Hidroksil Sayısı	35
5.1.6.7 Hidroksil yüzdesini	37
5.1.6.8 Fonksiyonalite	38
5.1.6.9 Glikol doğrulama	39
5.1.6.10 Molekül ağırlığı (MW) ve molekül ağırlık dağılımı (MWD) ...	40

5.1.6.11	Eşdeğer ağırlık (EW).....	41
5.1.6.12	Uzaklaştırılan suyun miktarı	41
5.1.6.13	Distilatın kırılma indisi.....	42
5.1.6.14	Viskozite.....	42
5.1.6.15	Renk	42
5.1.6.16	Yoğunluk.....	43
5.1.6.17	FTIR	43
6	DENEYSEL SONUÇLAR.....	45
6.1	Formülasyon.....	45
6.2	Asit Sayısı , Hidroksil Sayısı , Molekül Ağırlığı ve Yoğunluk.....	46
6.3	Distilattaki Glikol Miktarı.....	47
6.4	Asit Sayısı ve Hidroksil Sayısına Bağlı Olarak Molekül Ağırlığı	48
6.5	FTIR	48
7	SONUÇLAR	51
	KAYNAKLAR.....	53



KISALTMALAR

FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
PU	: Poliüretan
TDI	: Toleundiizosiyanat
MDI	: Difenilmetandiizosiyanat
HMDI	: Hekzametilendiizosiyanat
IPDI	: İzoforondiizosiyanat
IPA	: İzofthalik asit
EG	: Etilen glikol
DEG	: Dietilen glikol
PG	: 1,2 Propilen glikol
BD	: 1,4 bütandiol
NPG	: Neopentilglikol
HD	: 1,6 heksandiol
TMP	: Trimetilpropan
TPA	: Teraftalik asit
PA	: Ftalik anhidrit
ST	: Sorbitol
GPC	: Jel geçirim kromatografisi



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 Genel Oligo-Poliol Çeşitleri.....	12
Çizelge 4.1 Poliester Polioli Sentezinde kullanılan alifatik dikarboksilik asitler.....	20
Çizelge 4.2 Poliester polioli sentezinde kullanılan aromatik dikarboksilik asit ve türevleri.....	21
Çizelge 4.3 Poliester polioli sentezinde kullanılan en önemli diol ve trioller.....	22
Çizelge 5.1 Genel kullanılan diasitler.....	26
Çizelge 5.2 Genel kullanılan diol ve trioller.....	27
Çizelge 5.3 Değişik fonksiyonalitedeki oligo-poliollerin molekül ağırlıkları	40
Çizelge 5.4 Su ve bazı glikollerin kırılma indisleri.....	42
Çizelge 6.1 Her formülasyonda kullanılan glikol ve diasit mol oranları.....	45
Çizelge 6.2 Son ürünün asit ve hidroksil numarası, molekül ağırlığı, riflaks su miktarı, yoğunluk ve görünüşleri.....	46



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Heterozincir polimerin grubu olan poliüretanın yapı birimi.	3
Şekil 2.2: Lineer poliüretan oluşumu.	4
Şekil 2.3: Poliüretanlar ve dünya plastik üretimi.	5
Şekil 2.4 :2000-2002 yılları arasında poliüretanın Dünyada tüketim oranları.	6
Şekil 2.5: Varsayılan çapraz bağlanmış esnek poliüretan köpük.	7
Şekil 2.6 :Çapraz bağlanmış rijit poliüretan köpük	8
Şekil 2.7 :Ticari TDI kimyasal yapısı.	9
Şekil 2.8: Monomerik ve Polimerik MDI	9
Şekil 3.1: Poliüretan için kullanılan oligo-poliolün genel yapısı.	11
Şekil 3.2 :2000-2004 yılları arasında poliüretan üretimi için tüketilen Dünyadaki polieter ve poliester poliol miktarları.	12
Şekil 3.3: 2012 Poliester Poliöl Tüketimi.	16
Şekil 4.1: Poliesterlerin polimerizasyonları; dialkol ve diasit arasındaki esterifikasyon, diester ve dialkol arasındaki transesterifikasyon, asitanhidrit ve dialkol arasındaki zincir açılma polimerizasyonu.	17
Şekil 4.2 :Polikondenzasyon reaksiyon sistemi.	18
Şekil 5.1: Lineer poliester poliölün tekrar eden monomer ünitesi.	25
Şekil 5.2: Adipik asitin molekül yapısı.	25
Şekil 5.3: Teraftalik asitin molekül yapısı.	26
Şekil 5.4 :Ftalik anhidritin molekül yapısı.	26
Şekil 5.5 :p-toluen sulfonik asit ve kalay oktoat kimyasal yapısı	28
Şekil 5.6 :Poliester poliöl sentezinde kullanılan ekipmanlar.	30
Şekil 5.7 :Endüstriyel poliester poliöl sentez prosesi.	32
Şekil 5.8 Asetik anhidrit ile hidroksil grubun reaksiyonu.	35
Şekil 5.9 :Ftalik anhidrit ile hidroksil grubun reaksiyonu.	36
Şekil 5.10 :Monomol ve diölün genel yapısı	39
Şekil 5.11 :Triölün genel yapısı (üç hidroksil grup/mol'e sahip oligo-poliöl).	39
Şekil 6.1 :Etilen glikol-su çözeltisinin kırılma indisi.	47
Şekil 6.2 :Deneme 1 poliester poliölün zamanla alınan V_H , V_{OH} ve MW değerleri.	48
Şekil 6.3 :Deneme 2 poliester poliöl ürününün farklı proses sıcaklıklarındaki FTIR ...	49



MOLEKÜL AĞIRLIĞI KONTROL EDİLEBİLİR POLİESTER POLİOL ÜRETİMİ

ÖZET

Poliüretan sektöründe rijit, esnek ve diğer sistemler için tüm formülasyonlarda baz polioller dediğimiz komponentler mutlaka yer almaktadır. Bu baz polioller ikiye ayrılmaktadır. Bunlar polieter polioller ve poliester poliollerdir. Başlangıçta poliester polioller polieter poliollere alternatif olarak geliştirilmiştir. Ancak polieter polioller başlangıçta hem dünyada daha erken keşfedilmesi, hem daha kolay prosesleri olması ve geçmişte fiyat avantajları olması dolayısıyla çoğunlukla formülasyonlarda tercih sebebi olmuştur. Fakat poliester polioller de polieter poliollere karşılık daha farklı avantajlara sahiptir.

Bu çalışmanın amacı, dikarboksilik asit ve farklı glikollerin poliesterifikasyonu ile farklı yapı ve molekül ağırlığında poliester polioller sentezlemektir. Proses şartları, uygun sıcaklık profili ve vakum destilasyonu ile optimizasyonu sağlamaktır.

Bu tez çalışmasında kullanılan farklı çeşitteki glikoller şunlardır; etilen glikol, di-etilen glikol , gliserin, trimetil propan, sorbitol. Kullanılan diasitler ise; adipik asit, ftalik anhidrit, teraftalik asit.

Farklı dikarboksilik asit ve çeşitli glikoller ile farklı yapı ve molekül ağırlığında poliester polioller sentezlenmiştir.

Molekül ağırlığı kontrol edilebilir poliester poliesterifikasyonu , reaksiyon sırasındaki bazı kritik faktörlere bağlıdır. Bunlar, reaksiyon sıcaklığı , reaksiyon süresi, karıştırma hızı, hammaddeler , inert gazın kalite ve akış hızı ve oluşan su miktarının en verimli şekilde reaksiyondan uzaklaştırılması.

Poliesterifikasyon prosesinin doğrulanması, FTIR-ATR (Infrared Fourier Transform-Attenuated Total Reflectance) analizi, asit sayısı ve hidroksil sayısı tayinleri ile yapılmıştır.

Poliester polioller sentezinde molekül ağırlığının kontrol edilmesi ve istenilen değere ulaşılması poliüretan sektöründe önem teşkil etmektedir. Son ürün olan poliüretanın spesifik özelliklerini hammadde olarak kullanılan polioller belirlemektedir.



AN INVESTIGATION STUDY OF CONTROLLED SYNTHESIS OF POLYESTER POLYOLS HAVING DIFFERENT MOLECULAR WEIGHTS

SUMMARY

Polyester polyols are the second most important group of oligo-polyols for production of polyurethanes after polyether polyols. Polyester polyols have stable and specific practical applications due to some superior characteristics of the resulting polyurethanes. The superior characteristics polyester polyol based polyurethanes are explained by a better crystalline structure in the urethane segment, compared to the majority of polyether polyols which are amorphous, due to the superior secondary forces between the polyester chains and also due to a superior thermal and fire resistance, compared to polyether polyol based polyurethanes. Polyester based polyurethanes, have a superior solvent resistance compared to the polyether-based polyurethanes.

Polyester polyols were employed in both rigid and flexible polyurethane formulations. The most important segments of polyester polyol applications are those of polyurethane elastomers, flexible foams, coatings, adhesives, rigid foams, synthetic leather and sealants.

The main objective of this work to develop controlled synthesis of polyester polyols with different structure and different molecular weight from dicarboxylic acids and various glycols by polyesterification reaction. The process conditions were optimized by the temperature profile and also point of vacuum distillation.

In this work, these diols are used; ethylene glycol, di-ethylene glycol, glycerin, trimethylol propane, sorbitol. These dicarboxylic acids are used; adipic acid, phthalic anhydrid, teraphatlic acid.

Different dicarboxylic acids with a number of various glycols were used as raw materials to give distinct molecular weight and structures with specific features.

The reaction was carried out at temperatures in the range of 190-200 °C for the synthesis of low molecular weight polyesters, while a temperature above 200-220 °C was maintained to guarentee the polyester has higher molecular weight.

For controlled molecular weight polyester polyesterification, these critical factors during the reaction are important, reaction temperature, reaction time, the agitation, raw materials, flow of inert gas and also grateful removal water.

Confirmation of a successfully conducted process of polyesterification was obtained by FTIR-ATR spectroscopy (Infrared Fourier Transform-Attenuated Total Reflectance), as well as viscosity ,acid number and hydroxyl number determination.

Different molecular weights and structures can be achieved for polyester polyol synthesis, to import certain features to the final application, since the polyester polyol is an intermediary product, used as a raw material for polyurethane production.



1 GİRİŞ

Poliüretan sektöründe rijit, esnek ve diğer sistemler için tüm formülasyonlarda bazpoliol dediğimiz komponentler mutlaka yer almaktadır. Bu baz polioller; poliester ve polieter poliol olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. İyi termal özellikleri, yanmaya karşı dayanıklı olması ve solventlere karşı dayanıklılık gibi üstün özelliklere sahip olmasından dolayı poliester polioller tercih edilmektedir [1–3].

Çift bileşenli poliüretan sert elastomer döküm sistemlerinde, özellikle modern ve klasik mobilyadan barok tarzına kadar mobilya aksesuarlarının üretiminden, ürün tasarımı, mimari kalıplamalar gibi birçok tasarım uygulanmalarında yer alan rijit poliüretan formülasyonun komponentlerinden biri olan poliester polioller düşük molekül ağırlığına sahiptirler.

1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmada asıl amaç, çeşitli dikarboksilik asit ve glikolleri kullanarak farklı yapı ve molekül ağırlığında kontrollü poliester poliol sentezlemektir. Ayrıca reaksiyon parametreleri de optimize edilerek hedeflenen molekül ağırlığına ulaşılması planlanmaktadır.

Elde edilmiş poliester poliol ürünü potansiyel olarak rijit poliüretan sektörüne hitap edecektir. Bundan dolayı molekül ağırlığı düşük, hidroksil sayısı yüksek olan poliester poliol sentezlenmiştir.

Amaçlanan sentezde, poliester poliölün 300 ile 500 g/mol molekül ağırlığında olması istenilmektedir.

Her bir deneysel poliester poliol üretimi sırasında proses ve parametreler kontrol edilmiştir. Özellikle asit sayısı ve hidroksil sayısı değerleri prosesin ilerleyişine yön vererek Fourier Transform Infrared (FTIR-ATR) spektroskopisi ile sentez doğrulanmıştır.



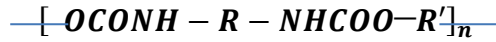
2 POLİÜRETANLAR

Poliüretanlar (PU), polimer grubunun en özel polimerlerinden biridir. Geniş ürün özellikleri ile çok yönlü polimerlerdir ve çok farklı endüstriyel uygulamalara sahiptir [1–3].

19. yüzyılda izosiyanat ve hidroksil bileşiklerinin arasındaki reaksiyon tanımlanmıştır. Otto Bayer ve çalışma arkadaşları 1937 yılında *polyaddition* reaksiyonunu keşfetmesi ile poliüretan endüstrisi başlamıştır. Poliüretan bulunduğundan itibaren birçok değişik uygulamada yer bulmuş ve poliüretan marketi büyüyerek endüstride yer almıştır [4–7].

Poliüretanlar, oligomerik polioller (hidroksil ile sonlanmış düşük molekül ağırlıklı) ile diizosiyanat (ya da poliizosiyanat)' ın reaksiyonu ile elde edilir [8, 9].

Poliüretanlar, polimer zincirleri içerisinde üretan bağları (-NHCOO-) içermektedir. Diğer polimerlerden ayırt edici özelliği bu karbamat gruplarının varlığıdır. Şekil 2.1'de heterozincirli polimer olan poliüretanın yapı birimi gösterilmiştir [8, 10, 11].



Şekil 2.1: Heterozincir polimerin grubu olan poliüretanın yapı birimi.

Poliüretanlar bazı ana gruplara ayrılmaktadır; esnek köpükler, rijit köpükler, elastomerler, elyaflar, kalıplama kompozisyonları, yüzey kaplama ve yapıştırıcılar [1, 3, 5, 12, 13]. Farklı fonksiyonlular, kimyasal kompozisyon ve değişik molekül ağırlığındaki polioller ile çok çeşitli poliüretanlar sentezlenmiştir [14–20].

Üretan gruplar çok farklı metodlarla sentezlenebilir. Poliüretan sentezinde hammadde olarak kullanılan izosiyanat ilk kez 1849 yılında Wurtz R. tarafından bulunmuştur. İzosiyanat reaksiyonlarında bileşenlerin içerisinde bulunan aktif hidrojen atomları polimer sentezinde önemli rol oynamaktadır [10].

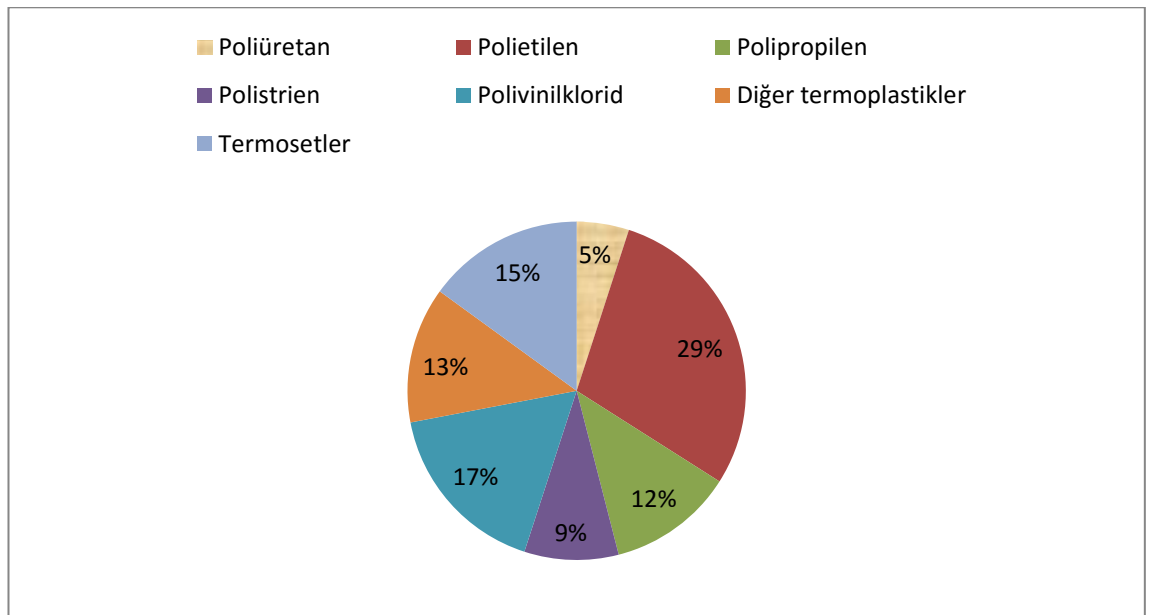
2.1 Poliüretan Uygulamalar

Hammaddelerin doğasına bağlı olarak ve modifiye ürünler ile değişik fiziksel özelliklere sahip esnek ve sert poliüretanlar elde edilebilmektedir [8].

Genellikle poliüretanlar esnek ve rijit köpük, kalıp, elastomer ve dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Yüksek mekanik dayanımından dolayı taşıma araçlarının tekerleklerinde kullanılır. Kaplama uygulamasında, metal, mermer ve tahtaları kimyasal ve iklimsel şartlardan korumak amacıyla kullanılır. Poliüretan yapıştırıcılar, yüksek bağlama dayanımına sahip olup metale, cama, tahtaya, kumaşa, plastiğe ve çeşitli yüzeylere güçlü bir yapışma sağlar. Ek olarak, bu çeşit plastikler, deri, kumaş ve farmasötikal endüstrisinde, bitki koruma amaçlı ziraat ürünlerinde, roket yakıtı olarak kullanılmaktadır [8].

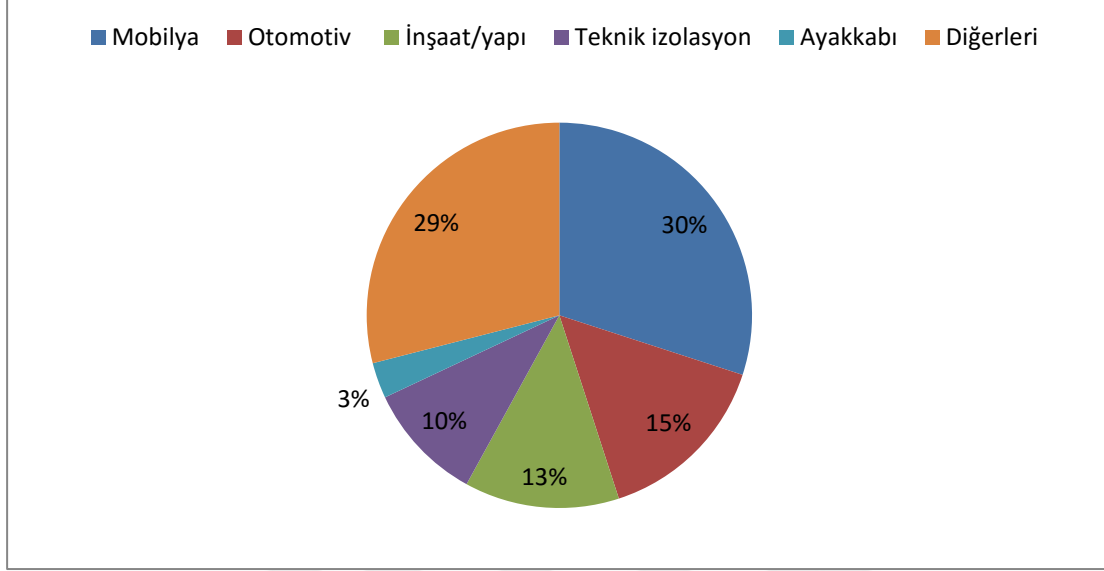
Rijit köpükler, inşaat endüstrisinde, gemi yapımında, takviye eleman olarak havacılıkta kullanılır. Kapı, pencere, boşluklar gibi değişik yapıları ısı ve ses yalıtımı için doldurur. Düşük yoğunluklu esnek köpükler; mobilyalarda, yataklarda ve otomotivde, kamyon koltuklarında kullanılır. Ayakkabı endüstrisinde de kullanılmaya başlanmıştır [8].

Şekil 2.3'de poliüretan ve diğer polimerlerin üretim yüzdeleri grafik üzerinde gösterilmiştir.



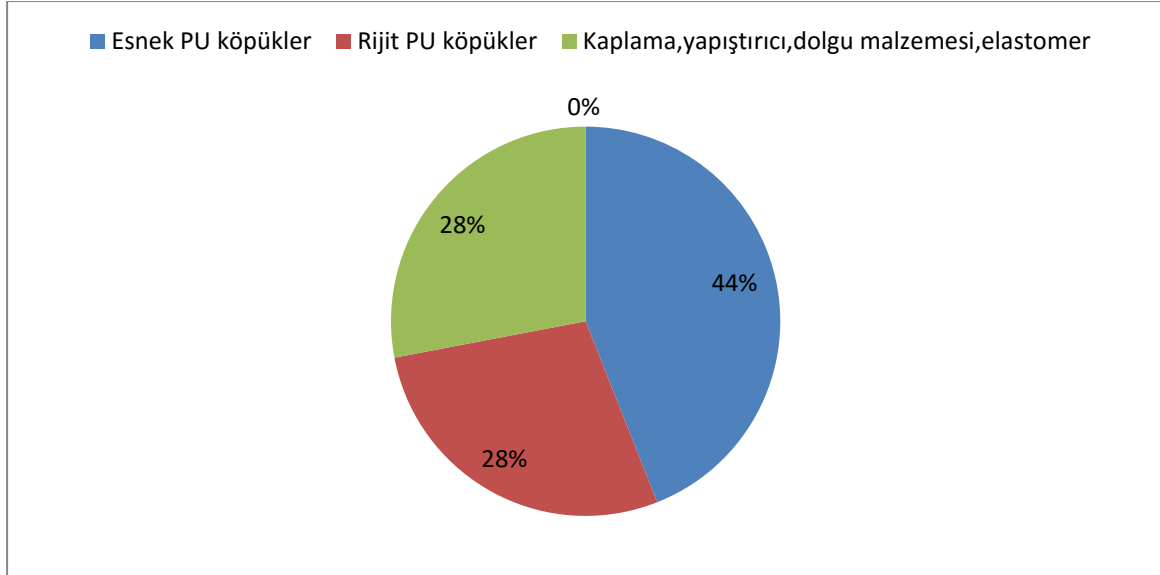
Şekil 2. 3:Poliüretanlar ve dünya plastik üretimi.

Şekil 2.4’ de poliüretanların uygulama alanları yüzde olarak grafik üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 2.4 :Poliüretanların genel uygulama alanları.

Şekil 2.5’te poliüretanların 2000-2002 yıllarındaki dünyadaki tüketim oranları gösterilmiştir.

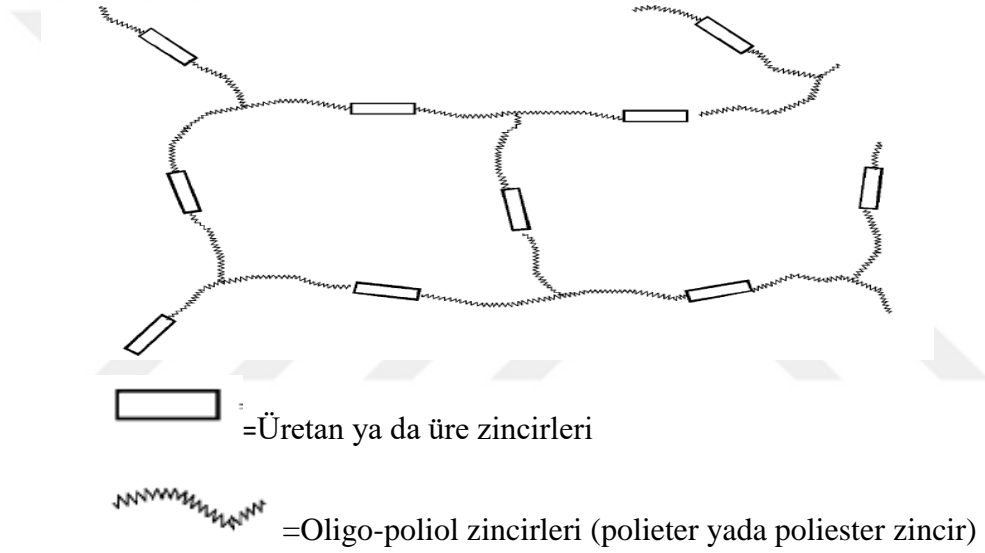


Şekil 2.4 :2000-2002 yılları arasında poliüretanın Dünyada tüketim oranları.

2.2 Rijit ve Esnek Poliüretanlar

Yüksek molekül ağırlıklı (MW, 3000-6500 dalton), düşük fonksiyonalite (2-3 hidroksil grup/mol) polioller; diizosiyanatlar ile reaksiyona girer ise, düşük çapraz bağlanmaya neden olur ve esnek bir yapı oluşur. Bu yapı esnek poliüretan köpüklerde kullanılabilir. Bir çapraz bağlı yapı ile sonuçlandığı için oluşan poliüretanın molekül ağırlığı sonlanan bir değere sahip olabilir. Sadece lineer poliüretanlar sonlanabilen ve tahmin edilebilen molekül ağırlığına sahiptirler [8].

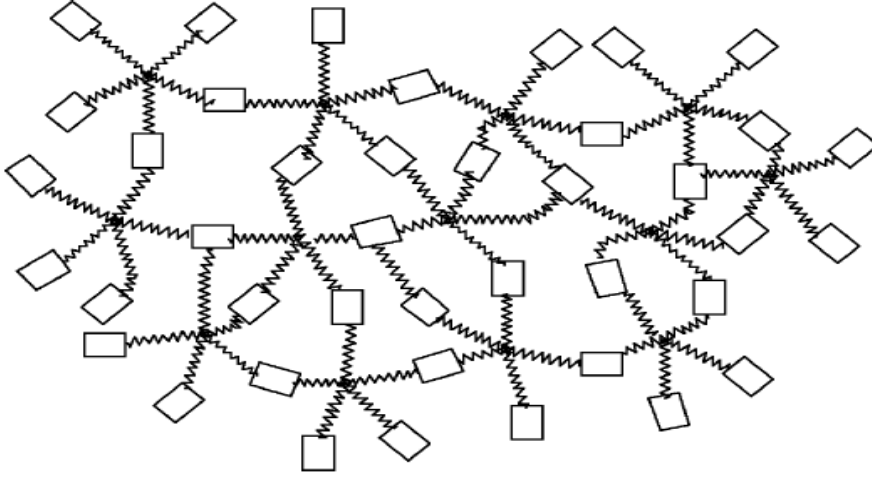
Şekil 2.6'da esnek bir poliüretan köpük yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.5: Varsayılan çapraz bağlanmış esnek poliüretan köpük.

Düşük molekül ağırlıklı (MW, 150-1000 dalton), yüksek fonksiyonalite (3-8 hidroksil grup/mol) polioller, diizosiyanat ya da poliizosiyanat (2-3 –NCO grup/mol) ile reaksiyona girer ise rijit, sert poliüretan yapı oluşur. Yüksek sertlikteki bu yapı yüksek derecede çapraz bağlanma sonucunda oluşur [3].

Şekil 2.7' de çapraz bağlanmış rijit poliüretan köpük yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.6 :Çapraz bağlanmış rijit poliüretan köpük

2.3 İzosiyanatlar

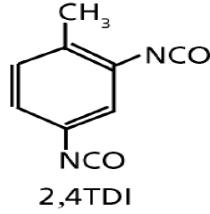
İzosiyanatlar poliüretan üretiminde kullanılan anahtar hammaddelerden biridir. Bu bileşen yüksek reaktif izosiyanat gruplara sahiptir ($-N=C=O$), iki tane kümülatif çift bağa sahiptir. Hidroksil grup ile reaksiyonu sonucu polioller moleküllerini bağlar, polimerizasyonu sonuçlandırır [8]. Poliüretan için kullanılan oligo-polioller çok geniş çeşitlere ve yapıya sahip iken, kullanılabilen izosiyanat çeşitleri sınırlıdır [3]. Poliüretan üretiminde kullanılan genel izosiyanatlar genellikle aromatik izosiyanatlardır; toluendiizosiyanat (TDI) ve difenilmetan diizosiyanat (MDI)'dır [8]. Alifatik izosiyanatlar genellikle özel uygulamalar için kullanılıp çeşitleri şöyledir; heksametilen diizosiyanat (HMDI), izoforon diizosiyanat (IPDI)'dır. Alifatik diizosiyanatlar, aromatik diizosiyanatlara göre daha az reaktiftir [10, 21–24].

Poliüretan endüstrisi genellikle izosiyanat kimyasalı üzerinden ilerler. $-NCO$ izosiyanat fonksiyonel grubu birçok değişik kimyasal reaksiyona eğilimlidir. Proton taşıyan nükleofillere (alkol,su,amin ve üretan) karşı yüksek reaktiviteye sahiptir [1].

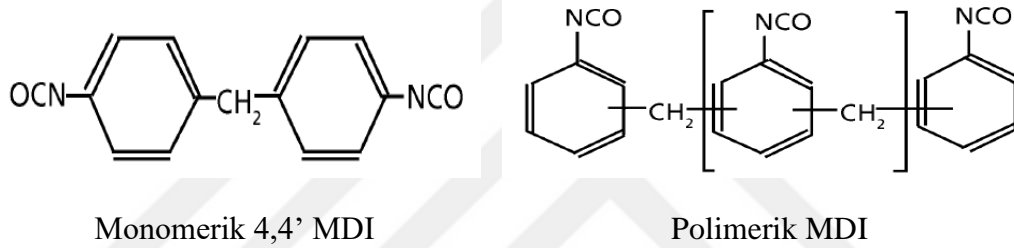
Birçok izosiyanat çeşidi bulunmasına rağmen, poliüretanlar bunlardan sadece ikisi ile daha çok üretilirler. Bunlar; toluen diizosiyanat (TDI) ve difenilmetan diizosiyanat (MDI) ve bunların türevleridir [8]. MDI kullanılan poliüretanlar; koyu renkli sıvı ve TDI'dan daha az tehlikelidir. (Normal sıcaklıklarda ki buhar basıncı daha düşük

olduğu için). Buna rağmen MDI hala çok reaktif ve toksik malzeme olarak bilinmektedir [1].

Şekil 2.8’de TDI’in kimyasal yapısı, Şekil 2.9’da MDI’in kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.7 :Ticari TDI kimyasal yapısı.



Şekil 2.8: Monomerik ve Polimerik MDI.

2.4 İzosiyanat İndeks

Polimer zinciri üzerindeki reaktif fonksiyonel grubunun miktarı; eşdeğer ağırlığı, izosiyanat indeks değeri olarak alınır. Bir izosiyanat için, reaktif grup $-N=C=O$ ($-NCO$)’dır ve konsantrasyonu, ağırlık yüzdesi % NCO tarafından ölçülür [25–27].

Ve onun eşdeğer ağırlığı:

$$\text{İzosiyanat eş değer ağırlığı} = \frac{4200}{\%NCO} \text{ g/eq olarak bulunur. (2.4.1)}$$

Poliol için reaktif grup $-O-H$ ($-OH$) ‘dir ve OH konsantrasyonu hidroksil değeri ile (mg KOH/g numune) ile ölçülür.

Ve onun eşdeğer ağırlığı:

$$\text{Hidroksil eş değer ağırlığı} = \frac{56100}{V_{OH}} \text{ g/eq olarak bulunur. (2.4.2)}$$

Bir izosiyanat bir ya da daha çok poliöl ile reaksiyona poliüretan üretmek için girdiği zaman, bir—NCO grup bir —OH grup ile reaksiyona girer. —NCO grup,—OH grup ile eşitlendiği zaman stokiyometrik oran $NCO/OH = 1$ olur.

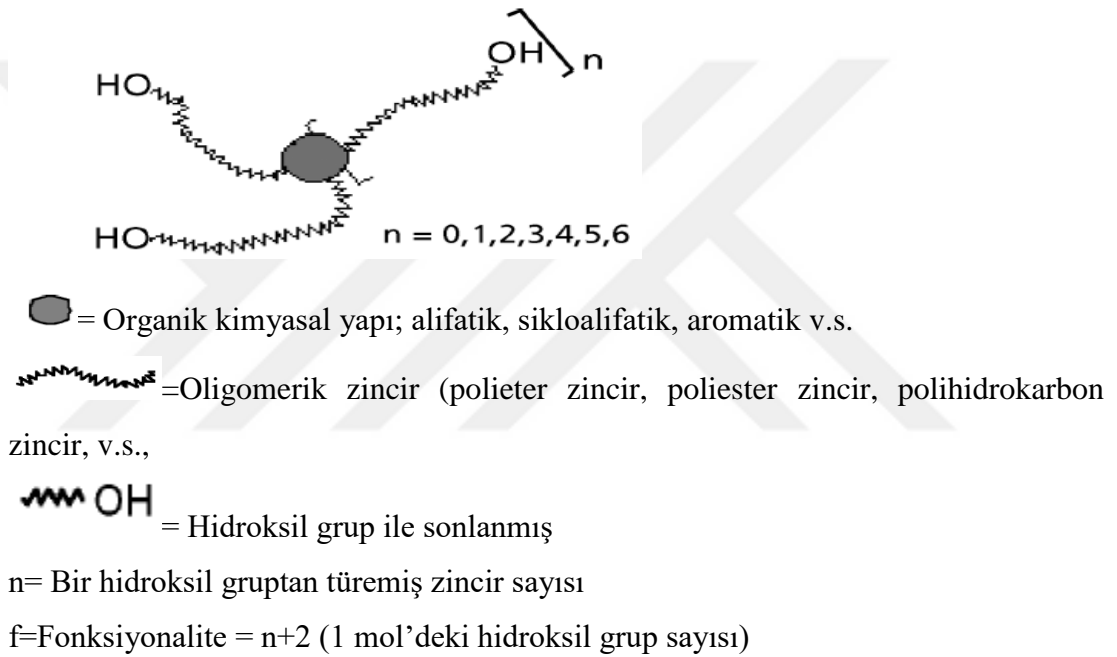
Bu oran genellikle indeks olarak ya da yüzde (%) olarak tanımlanır.



3 POLİOLLER

Poliüretan için kullanılan polioller, düşük molekül ağırlıklı (maksimum 10,000 dalton molekül ağırlıklı oligomerler), hidroksil grup ile sonlanmış oligo-poliol olarak adlandırılan esnek yapılardır [1, 3].

Oligo-poliolün genel yapısı Şekil 3.1' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Poliüretan için kullanılan oligo-poliolün genel yapısı.

Poliüretan için kullanılan bir oligo poliol 1,2,3,4,5,6,7 ya da maksimum 8 hidroksil grup/mol'e sahiptir. Propilen oksit bazlı polieterler yalnız bir hidroksil grup/mol' e sahiptirler [8]. Polihidroksil bileşen olan polioller, poliüretan sentezinde izosiyanatların yanında kullanılan hammaddelerdir. Polioller ağırlıkça poliüretanların 2/3'si kadar kullanılırlar [8, 9]. Oligomerik poliol yapılar, sonlanmış poliüretan ürünün özelliklerini şekillendirmesi bakımından etkilidirler [8].

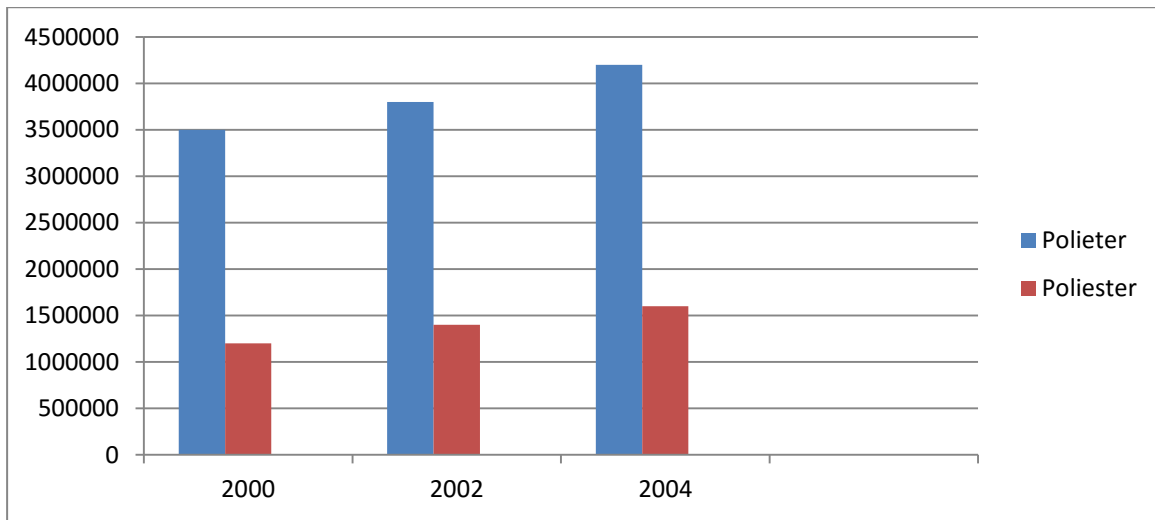
Polioller molekül ağırlığı 200-12000 olan ve uzun esnek zincire sahip polimerik malzemelerdir. Bunlar en az iki hidroksil gruba sahiptirler. Polihidroksil bileşenler esnekliği, yumuşaklığı ve düşük sıcaklığa dayanımı sağlar. Bunlar genellikle poliüretan üretiminde kullanılan fiyat olarak diğer hammaddelere oran ile daha ucuz bileşenlerdir.

Oligo-poliol çeşitleri Çizelge 3.1’ de gösterilmiştir [8].

Çizelge 3.1 :Genel Oligo-Poliol Çeşitleri.

Elastik poliüretanlar için oligo-polioller	Rijit poliüretanlar için oligo-polioller
1.Polialkilen oksit polioller(polieter polioller)	1.Polieter polioller
2.Polimer polioller	2.Aminik polioller
3.Politetrahidrofuran polioller	3.Kondensat bazlı polioller
4.Poliester polioller	4.Poliester polioller
5.Polibutadien polioller	5.Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polioller
6.Akrilik polioller	6. Yanma geciktirici polioller

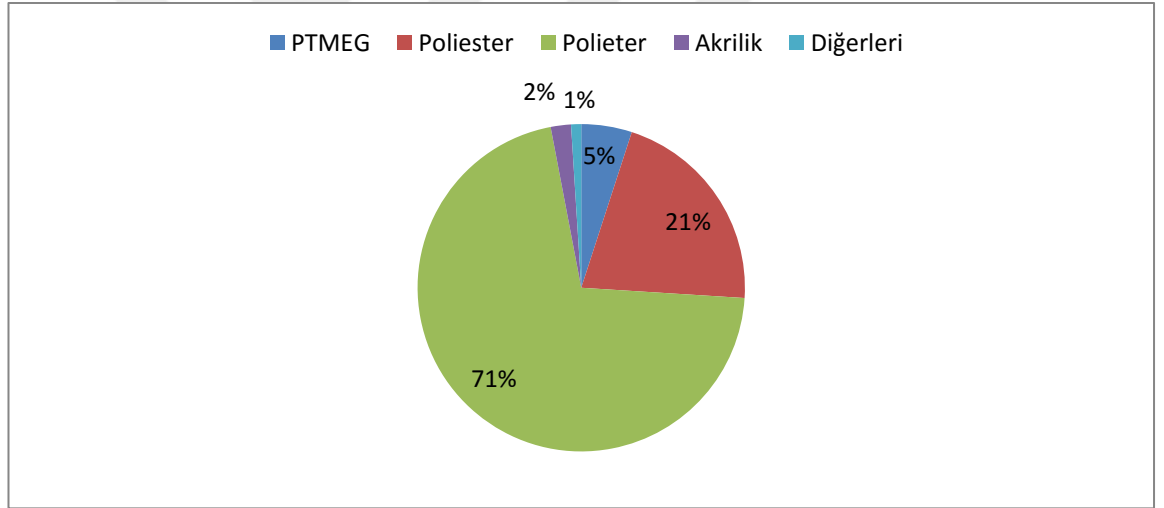
Şekil 3.2’de 2000-2004 yıllarında poliüretan üretiminde tüketilen Dünyadaki polieter ve poliester poliol miktarları gösterilmiştir.



Şekil 3.2 :2000-2004 yılları arasında poliüretan üretimi için tüketilen Dünyadaki polieter ve poliester poliol miktarları

Elastik poliüretanlar için kullanılan oligo-polioller yüksek molekül ağırlıklı, MW 2000-6500 dalton aralığında, düşük fonksiyonaliteye sahip, genellikle 2-3 hidroksil grup/mol'e sahiptirler. Yüksek elastiklik oligo-poliol zincirlerine yüksek hareketlilik verir ve bu polimerler düşük camısı geçiş sıcaklığına (Tg) sahiptirler, -50 °C ile -86 °C aralığında yer almaktadırlar [8].

Rijit poliüretanlar için kullanılan oligo-polioller iki önemli karakteristiktir; yüksek dallanmış yüksek fonksiyonaliteli (3-8 hidroksil grup/mol) olması ya da bir hidroksil gruptan zincir türetmesidir. Bu polioller ile difenilmetan diizosiyanat (MDI) ya da polimerik MDI ile reaksiyona girerek yüksek dallanmış rijit bir yapı elde edilir. Bu poliollerin yaklaşık hidroksil sayıları 300-600 mgKOH/g değerinde olur. Hidroksil grubun oligomerik zincirler arasındaki güçlü etkileşimden dolayı oligo-poliolün viskozitesi düşer [8]. Şekil 3.3'de 2011 Dünyadaki poliollerin üretim hacimleri gösterilmiştir.



Şekil 3.3: 2011 Dünyadaki poliollerin üretim hacimleri

3.1 Polieter Polioller

Polieterler, monomer moleküllerinin polimerize olması ya da birlikte katılmasıyla elde edilen organik maddelerdir. Monomerler arasında eter bağları kurulmuş, molekül yapısı zincir ya da ağ yapıda olan polimerlerdir. Tipik prosesi, alkilen oksit polimerizasyonu şeklindedir [2].

Polieter polioller halkalı eterlerden şekillenen polimerlerdir. Katalizör varlığında polihidrik alkollerin etoksilasyon/propoksilasyonu ile üretilir. Polieter prosesi aktif hidrojen içeren bileşenler (polialkol, poliamin ve diğerleri) ve alkilen (etilen oksit, tetrahidrofuran yada bu bileşenlerin karışımı) muamelesi ile elde edilir. Aktif hidrojen bileşeni olarak; glikol, pentaeritrol, sorbitol, sakkaroz, fenol, aminve diğerleri kullanılabilir. Polieter teknolojisi genellikle poliokside propilen yada propilen okside/etilen glikol ya da poliöl kopolimeri olarak kullanılır. Polieterler , propilen oksit, etilen oksitin katılma reaksiyonu ile elde edilir. Ve aynı zamanda daha az miktarda glikol, gliserin, sakkaroz, sorbitol ve aminlerin herbirinden içermesi gerekmektedir [2].

3.2 Poliester Polioller

Poliester polioller, glikol ve dikarboksilik asitlerin ya da türevlerinin poliesterifikasyonu ürünüdür. Ayrıca makroglikol olarak da bilinmektedir. Poliester polioller kullanılan asitlere göre üç gruba ayrılabilir; alifatik asitler, aromatik asitler ya da kaprolakton ile birlikte fazlalık polihidrik alkollardan üretilen poliester polioller olarak gruplandırılabilir. Asidik poliesterlerde dikarboksilik asit olarak; adipik asit, süksinik asit, ftalik asit ve maleik anhidrit ya da asitlerin anhidritlerini tercih edilebilir. Bu bileşenler hidroksil gruplara sahiptirler; çoğunlukla bu gruplar etan, propan, butan, heksan, heptandiol, pentan, gliserin, pentaeritritol, polialkilen oksit ve epikloridin gibi yapılarıdır. Alifatik poliester poliollerde; etilen glikol, dietilen glikol, propilen glikol, 1,4 bütandiol, 1,6 heksandiol kullanılmaktadır [2, 3].

Aromatik poliester poliollerde; teraftalik asit, isoftalik asit gibi halkalı gruplar içeren asitler kullanılmaktadır. Aromatik poliesterlerin molekül, alifatik poliesterlerin molekül ağırlıklarından daha düşüktür. Buna neden olan olay son üründe serbest monomerin kalmasıdır [28]. Poliüretan üretiminde polieter poliolden sonra ikinci önemli poliöl çeşidi poliester poliollerdir. Başlarda poliüretan endüstrisinde poliöl olarak poliester poliöl kullanılır iken, polieter poliölün piyasada yer alması ile %80 oranında polieter poliöl kullanılmaya başlanmıştır. Poliester polioller daha çok stabil ve özel uygulamalarda kullanılması tercih edilmiştir [8].

Poliester poliöl bazlı poliüretanlarda üstün karakteristik özellikler şu şekilde ifade edilebilir; üretan segmentleri içerisinde daha iyi kristalin yapı, poliester zincirleri arasındaki üstün ikincil kuvvetler ve bundan dolayı polieter poliöllere kıyas ile ısı ve yanmaya karşı dayanıklıdırlar. Ayrıca poliester bazlı poliüretanlar polieter poliöl bazlı poliüretanlara kıyasla üstün solvent dayanıklılığa sahiptirler [8].

Poliester poliöl uygulamaları; %43 poliüretan elastomer üretiminde, %15-18 oranında esnek köpüklerde ve diğer kalan yüzdelerde ise kaplama, yapıştırıcı, rijit köpük, sentetik deri ve dolgu malzemesi olarak yer almaktadır [8].

Poliester poliöllerin dezavantajı; yüksek nem ve sıcaklık şartları altında hidroliz olmaya yatkındırlar [3].

3.2.1 Poliester tarihi

Polimer sınıfının en önemli gruplarından biri olan poliesterler günümüzde birçok sektörde kullanılmaktadır. Poliesterlerin genel üretimi glikol ve difonksiyonel karboksilik asitlerin polikondenzasyon reaksiyonu ile üretilmesidir [2, 4, 29]. Birçok dialkol ve diasitlerin kombinasyonu ile yüzlerce çeşit poliester üretmek mümkündür. İlk alkit ya da poliesteri İsveçli kimyager Jons Berzelius 1847 yılında tartarik asit ve gliserol ile sentezlemiştir [30].

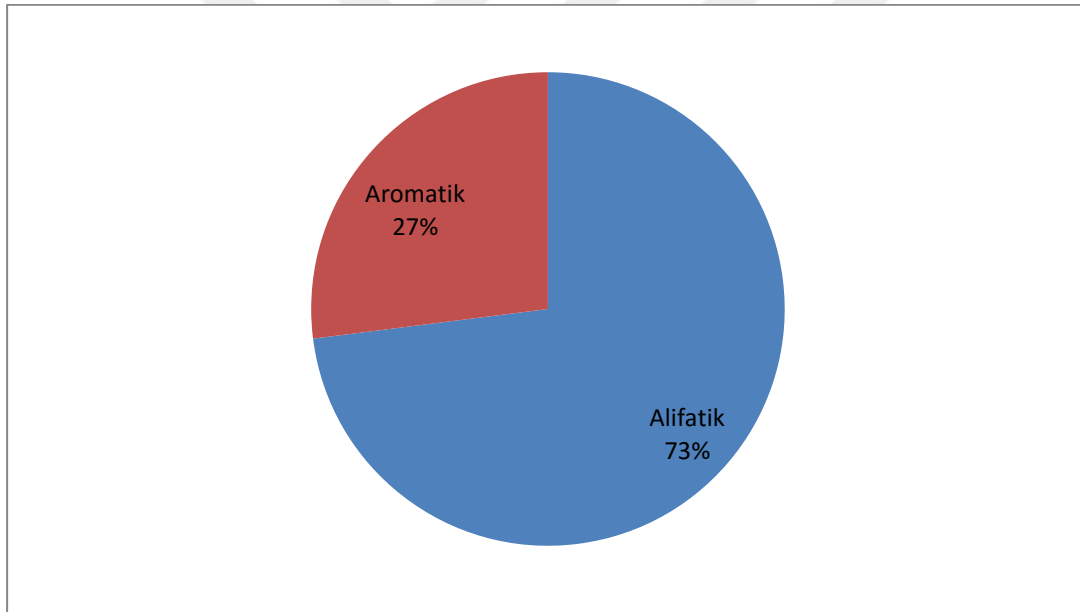
Birçok laboratuvar sentezinden sonra, ilk ticari üretim 1941-1942 yılında Pittsburgh Plate Glass Şirketi tarafından doymamış poliester üretimi olmuştur. Bununla birlikte ilk doğru alifatik poliester sentezi 1930 yılında Carothers at Dupont, USA de üretilmeye başlanmıştır [4].

Poliester kumaşlar ve elyaflar ekstra güçlü ve sağlamdır. Diğer üstün özellikleri kimyasallara karşı dayanıklı, büzülme, kırışma, gerilmelere, aşınma ve küflenmeye karşı dayanıklıdır. Poliester hidrofobik karaktere sahiptir. Hızlı kuruma gibi bir özelliğe sahiptir. Oluklu liflerde izole etmek amaçlı kullanılır. Kolaylıkla yıkanır ve kurur [2].

3.2.2 Poliester poliöl marketi

Poliester poliöl toplam poliöl üretiminin %25'ini kapsamaktadır. Poliester poliöl dünya kapasitesi 2300 bin tondur, ama fiili poliester poliöl tüketimi 1900 bin tondur. Poliester poliöl tüketiminde yıllık büyüme oranı %4' tür. Aynı şekilde poliester poliöl tüketimi de yıllık %4 artış göstermektedir. Uygulama, alifatik ya da aromatik diasitler ile üretilmesine göre değişmektedir. Aromatik poliesterler ile yapılan poliüretan ürünlerin özellikleri yanma geciktirici olup, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerini artırır, gaz geçirgenliğini azaltır, ve genellikle geniş alanda poliüretan yalıtım köpüklerinde kullanılır. Poliüretan formüllerinde kullanılan alifatik poliesterler kopma mukavemeti, aşınma direnci, UV dayanıklılık, düşük T_g değerleri ile ilk kullanım alanları kaplama ve elastomerler olmuştur [6].

Şekil 3.3'de 2012 poliester poliölün tüketim hacimleri gösterilmiştir.



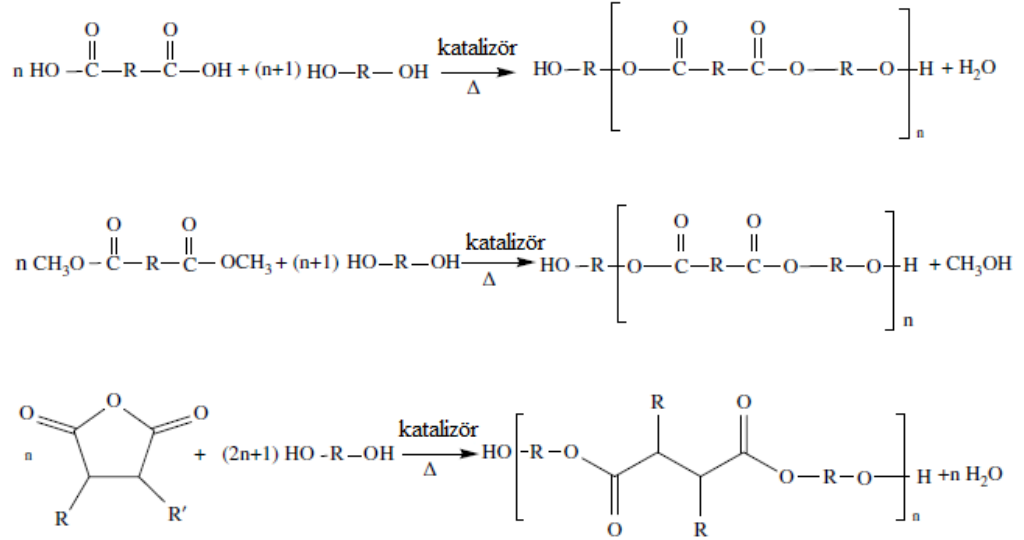
Şekil 3.3: 2012 Poliester Poliöl Tüketimi.

4 POLİESTER POLİOL ÜRETİMİ

4.1 Poliester Poliölün Polimerizasyonu

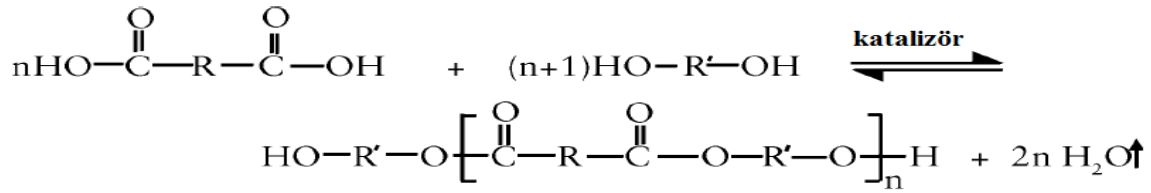
Poliester poliöl, dikarboksilik asit (ester ya da anhidrit türevleri) ve diöl (ya da poliöl) arasındaki polikondenzasyon reaksiyonu, diester ve dialkol arasındaki transesterifikasyonu ya da halkalı esterlerin zincir açılma polimerizasyonu ile (lakton, halkalı karbonat) elde edilir [3].

Şekil 4.1’de poliesterin polimerizasyon çeşitleri gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Poliesterlerin polimerizasyonları; dialkol ve diasit arasındaki esterifikasyon, diester ve dialkol arasındaki transesterifikasyon, asitanhidrit ve dialkol arasındaki zincir açılma polimerizasyonu.

Poliester poliöl sentezi, hidrokarboksilik asiti ısıtmak ile yada glikol ile birlikte dikarboksilik asit karışımını 150-250 °C sıcaklık aralığında poliesterifikasyon prosesini gerçekleştirerek meydana gelir. Sentez sonucunda poliester ürünü ve su oluşur. Poliesterifikasyon reaksiyonunda reaksiyon sisteminden devamlı suyu almak poliesterin molekül ağırlığının artmasına sebep olup, reaksiyon dengesinin oluşmasını sağlar . Şekil 4.2’de polikondenzasyon reaksiyon sistemi gösterilmiştir.



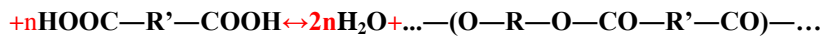
Şekil 4.2 :Polikondenzasyon reaksiyon sistemi.

4.2 Poliester Poliölün Kimyasal Denklemi

Poliester poliöl sentezinde dikkat edilmesi gereken nokta son ürün uygun hidroksil grup ile sonlanmalı, asit grupları ile sonlanmamalıdır. Bu yüzden bileşenlerin oranlarına dikkat edilmelidir. Esterifikasyon reaksiyonunun başlangıç adımı denge prosesini oluşturmaktır. Böylece prosesin sağlıklı bir şekilde ilerlemesi sağlanır ve poliesterin molekül ağırlığını arttırmak mümkün olur. Bunun sağlanabilmesi için reaktörden suyun uzaklaştırılması gereklidir. Reaktörden suyu uzaklaştırmak için kuru inert gaz kullanılır, çoğunlukla tercih edilen azot gazıdır. Bununla birlikte yüksek polimerizasyon derecesi elde edilir. Bazı zamanlar suyu uzaklaştırmak bazı durumlardan dolayı zorlaşır. Bu durumlarda su ile azeotrop oluşturan inert organik solvent (ksilen, tolüen gibi) çok az miktar eklenerek ya da vakum uygulanarak suyun çıkışı kolaylaştırılır [8].

Dikarboksilik asit ve glikol arasındaki reaksiyonda, düşük kaynama noktasından dolayı az miktarda glikol distilasyon ile kaybedilir [2].

150 °C'de esterifikasyon-hidroliz eşitliği aşağıda gösterilmiştir.



Polimerizasyon derecesini veren ,Basamaklı polimerizasyon eşitliği (Carothers denklemi) şu şekilde gösterilebilir:

$$\text{DP} = \frac{1+r}{2r(1-p)+1-r} \quad (4.2.1)$$

DP, polimerizasyon derecesi,

r, reaktantların stokiyometrik oranı,

p, reaksiyonun büyüklüğü (polimerin dönüşümü) şu şekilde ifade edilir:

$$P = \frac{(N_0 - N)}{N_0} \quad (4.2.2)$$

N_0 = Başlangıçtaki moleküllerin sayısı

N = Reaksiyona girmeyen moleküllerin sayısı

Eğerki hiçbir monomer fazlalık değil ise, $r=1$ olur ve eşitlik eşmoları azaltır.

Fazla olan reaktant polimerizasyon derecesini azaltır. Ve bu p derecesini verir.

p_1 'e gider iken sınırlanmış reaksiyonun dönüşümü;

$$DP = \frac{1+r}{1-r} \quad (4.2.3)$$

Glikol yada dikarboksilik asitin fazlası poliesterin molekül ağırlığına ve sonlanmış grubun üzerine güçlü bir etkisi vardır. Glikolün fazla kullanılmasının nedeni distilasyondaki kaybın yerini tutmak, hem de hidroksil ile sonlanmasına sebep olmaktır [2].

Denge sabiti (K) aşağıdaki denklik ile ifade edilir, n, stokiyometrik oran:

$$K = \frac{[\text{poliester poliol}][\text{su}]^{2n}}{[\text{diol}]^{n+1}[\text{dikarboksilik asit}]^n} \quad (4.2.4)$$

Reaksiyonda glikolün fazlası kullanıldığı için genellikle ürün hidroksil ile sonlanır. Bu reaksiyon katalizlenmemiş reaksiyon şartlarında (asidik karboksilik gruplar tarafından kendi kendine katalizlenme) gerçekleşir. Buna rağmen en iyi performans (düşük reaksiyon süresi, düşük asidite) bazı özel katalizörler yardımı ile gerçekleşir. Bu katalizörler sülfonik asit içeren (p-toluen sülfonik asit, toplam reaktantın %0,1-0,25'i kadar), antimon pentaflorür, fosforik asit, titanyum alkoksit (tetraisopropil ortotitanat, toplam reaktantın %0,2-0,5'i kadar) ya da dialkiyitin oksit (dibutiltin oksit, toplam reaktantın %0,2-0,5' i kadar) [2].

Poliester polioliün normal üretimi karıştırılmış batch prosesidir. İnert atmosfer içerisinde hammaddeler ısıtılır. Reaksiyon sıcaklığı genellikle 150-220 °C'ye kadar taşınır. Polioli üretiminde sıcaklığın etkisi büyük önem taşımaktadır. Reaktör kolonundan su destilasyonu yapılır. Yüksek sıcaklıkta reaksiyon daha hızlı gerçekleşir ve bütün proses süresini daha kısaltır ve yüksek molekül ağırlıklı ürün

elde edilir. 120-140 °C gibi düşük sıcaklıkta reaksiyon yavaş ilerler (asit sayısı nerdeyse değişmez) [2].

Su başlangıçta hızlı bir şekilde destillenir. Asit gruplarının konsantrasyonunun azalmasından dolayı polimerizasyon hızı azalır. Taşınan su vakum prosesi altında kolaylıkla uzaklaştırılır [2].

İnert gazın varlığında, azot ya da karbondioksit, suyu uzaklaştırmaya yardımcı olur ve ayrıca renginin bozulmasını önler (renk bozulması oksijen varlığından dolayı olur) [2].

4.3 Dikarboksilik Asitler

Dikarboksilik asitler iki fonksiyonel grup içeren organik bileşenlerdir. Alifatik dikarboksilik asitin genel formülü $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ şeklindedir. Dikarboksilik asitlerin çok geniş moleküler formları vardır (düz zincir, dallanmış karbon zincirleri, dikarboksilik asitlerin kompleks formları ve alkil zincir etkili alkylitaconateslar gibi) [3].

Çizelge 4.1'de poliester poliöl sentezinde kullanılan bazı alifatik dikarboksilik asitler listelenmiştir.

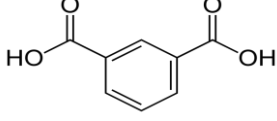
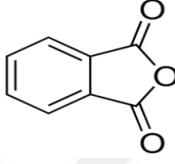
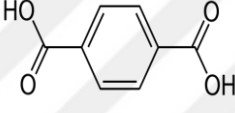
Çizelge 4.1 :Poliester Poliöl Sentezinde kullanılan alifatik dikarboksilik asitler.

Numara	Dikarboksilik asit	Formül	MW (Dalton)	Asit sayısı (mgKOH/g)
1	Adipik asit	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	146,14	767,78
2	Glutarik asit	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	132,12	849,2
3	Suksinik asit	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	118,09	950,1
4	Kunduz asidi	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	202,0	555,4
5	Azelaik asit	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	186,0	603,2

Dikarboksilik asit ile monokarboksilik asit karşılaştırıldığında, özellikleri ve kimyasal reaktiviteleri çok yakın olduğu görülür. Ama karboksilik asitlerin karboksilik gruplarının ikincil iyonlaşması birincisinden daha zor olur. Nötr molekül içerisinde anyondan pozitif hidrojen iyonunu ayırmak daha fazla enerji gerektirir [3].

Çizelge 4.2’de poliester poliöl sentezinde kullanılan aromatik dikarboksilik asit ve türevleri listelenmiştir.

Çizelge 4.2 :Poliester poliöl sentezinde kullanılan aromatik dikarboksilik asit ve türevleri.

Numara	Dikarboksilik asit	Formül	MW (Dalton)	Asit sayısı (mgKOH/g)
1	İzoftalik asit (IPA)		166,14	673-677
2	Ftalik anhidrit		148,12	757,4
3	Teraftalik asit		166,13	673-677

Aromatik asitler ile yapılan polimerizasyonda bazı avantajlar vardır; iyi mekanik özellikler, yüksek termal stabilite, kimyasal solvante karşı dayanıklılık ve düşük yanıcılık gibi [4].

Adipik asit, poliester poliöl sentezinde en çok kullanılan dikarboksilik asitlerdir. Adipik asit ve diğer glikoller ile sentezlenen poliester poliollerin MW 2000 dalton değerlerinde olur [3].

4.4 Glikoller

Poliester poliöl sentezinde diol miktarı ile asit sayısı kıyaslandığında, her zaman diolün fazlası yer alır. Eşit molde diol ve dikarboksilik asit reaksiyona girdiği zaman yüksek molekül ağırlıklı ürün elde edilir [2].

Su ile glikol karışımının kaynama noktası yaklaşık 102°C’dir. Bu değer suyun kaynama noktasına 100 °C’ye yakındır [2].

Hidroksil grup ile sonlanmış poliesterler, prepolimerler de olduğu kadar, poliester-PU kopolimer, poliester poliamid kopolimerlerde önem teşkil etmektedir. Diol seçimi, esnekliği, kristaliniteyi, su ve ısı hassaslığı gibi tüm özellikleri belirler [2].

Çizelge 4.3’de poliester polioliol sentezinde kullanılan en önemli diol ve trioller listelenmiştir.

Çizelge 4.3: Poliester polioliol sentezinde kullanılan en önemli diol ve trioller.

Numara	Poliol	Formül	MW (Dalton)	Hidroksil sayısı (mgKOH/g)
DİOLLER				
1	Etilen Glikol (EG)	HOCH ₂ CH ₂ OH	62,07	1807,6
2	Dietilen glikol (DEG)	(HOCH ₂ CH ₂) ₂ O	106,12	1057,2
3	1,2 Propilen glikol (PG)	HOCH ₂ CH(CH ₃)OH	76,10	1474,3
4	1,4 Bütandiol (BD)	HO-(CH ₂) ₄ -OH	90,12	1245,0
5	Neopentilglikol (NPG)	(CH ₃) ₂ C(CH ₂ OH) ₂	104,0	1078,8
6	1,6 Hekzandiol (HD)	HO-(CH ₂) ₆ -OH	118,18	949,3
TRİOLLER				
1	Gliserol	(HOCH ₂) ₂ CHOH	92,1	1827,3
2	Trimetilpropan (TMP)	(HOCH ₂) ₃ CCH ₂ CH ₃	122	1379,5

En çok tercih edilen poliester polioliol sentez türü, adipik asit ve iki farklı diol kullanarak elde edilen polioldür. Adipik asit/ etilen glikol, 1,4 butandiol; adipik asit/neopentil glikol, 1,6 hekzandiol gibi kombinasyonlardır. Diğer bir seçenek ise bir glikol çeşidi ve iki farklı dikarboksilik asit kullanmaktır. Adipik asit, isoftalik asit/1,6

hekzandiol; adipik asit, isoftalik asit/ neopentil glikol, 1,6 hekzandiol gibi kombinasyonlardır [8].

Diol ile birlikte trimetilpropan ya da gliserol gibi triollerin kullanılması ile elde edilen poliester poliölün fonksiyonallitesi 2 OH grup/mol'den fazla olur [8].





5 DENEYSEL YÖNTEM

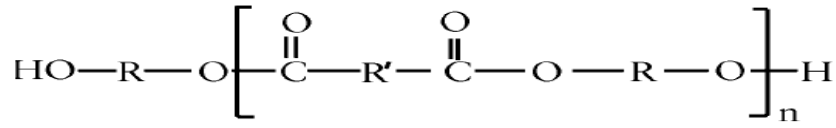
5.1 POLİESTER POLİOL SENTEZİ

5.1.1 Reaktantlar

Bu çalışmanın amacı, dikarboksilik asit, diol ve triol hammaddelerini kullanarak katalizör varlığında molekül ağırlığı kontrol edilebilir poliester poliöl sentezi yapmaktır.

5.1.2 Poliester Poliölün Yapısı

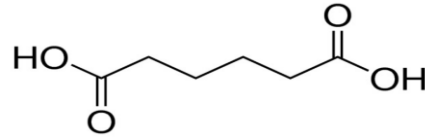
Bir polimer zinciri genellikle tekrar eden bir monomer ünitesine sahiptir. Poliester poliöl dimer asit ve glikol monomer ünitelerine sahiptir. Poliester poliölün genel yapısı Şekil 5.1’ de gösterilmiştir [1].



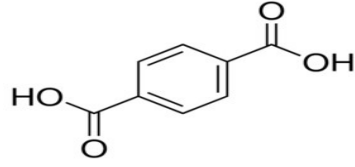
Şekil 5.1: Lineer poliester poliölün tekrar eden monomer ünitesi.

5.1.3 Dikarboksilik Asitler

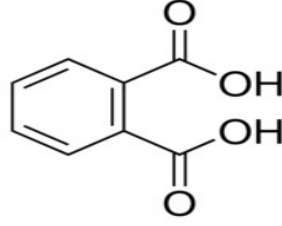
Bu çalışmada dikarboksilik asit olarak; adipik asit (AD), teraftalik asit (TPA) ve ftalik anhidrit (PA) kullanılmıştır.



Şekil 5.2: Adipik asitin molekül yapısı.



Şekil 5.3: Teraftalik asitin molekül yapısı.



Şekil 5.4 :Ftalik anhidritin molekül yapısı.

Çalışmada kullanılan dikarboksilik asitler Çizelge 5.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1: Genel kullanılan diasitler

	Adipik asit (AD)	Ftalik anhidrit (PA)	Teraftalik asit (TPA)
Görünüş (@25 ° C)	Beyaz toz	Beyaz pul	Beyaz kristal
Molekül ağırlığı (g/mol)	146,14	148,1	166,13
pH(çözelti)	3,2	2	-
Yoğunluk (g/cm ³)	1,360	1,53	1,522
Erime noktası/Kaynama noktası (° C)	152,1 / 337,5	131,6 / 295	300 / bozunur
Asidite	4,43 / 5,41	-	3,51 / 4,82

Adipik asit poliester polioller üretiminde kullanılan önemli dikarboksilik asitlerden

biridir. Kristal, beyaz ve kokusuz tozdur [2].

5.1.4 Glikoller

Bu çalışmada glikol olarak; etilen glikol (EG), dietilen glikol (DEG) diol grubu olarak kullanılmakta iken, triol olarak kullanılan trimetilpropan (TMP), gliserin, sorbitol (ST) kullanılmıştır.

Poliester polioller üretiminde kullanılan trioller ve dioller Çizelge 5.2'de listelenmiştir.

Çizelge 5.2 :Genel kullanılan dioller ve trioller

	EG	DEG	TMP	Gliserin	ST
Görünüş (@25 °C)	Renksiz sıvı	Sıvı	renksiz katı	Sıvı	Beyaz kristalin toz
Fonksiyonalite	2	2	3	3	6
Erime noktası/ Kaynama noktası (°C)	-12,9 / 197,3	- / 244	58 / 160	18 / 290	95 / 296
Molekül ağırlığı (g/mol)	62,07	106,12	134,14	92,08	182,17
Yoğunluk (@25 °C -g/cm ³)	1,1132	1,118	1,084	1,261	1,489

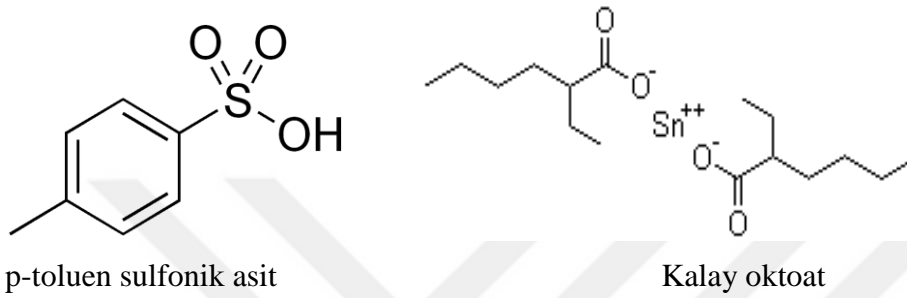
Fazla kalan glikol miktarı polioller karışımı içerisinde hem sıvılaştırıcı olarak görev görür hem de serbest karboksilik asit içeriğini minimize etmek için kullanılır [4].

5.1.5 Katalizörler

Poliesterifikasyon reaksiyonu asit reaktantların karboksil grupları tarafından kendinden katalizlenebilen reaksiyonlardır. Buna rağmen, bu grupların konsantrasyonlarının azalmasına bağlı olarak dönüşümün azalması ile birlikte,

reaksiyon hızının devamlılığı için harici bir katalizöre gerek vardır. Düşük reaksiyon süresi ve düşük asiditeyi sağlamak için en iyi performansı sağlayabilmek adına kullanılması uygun olan katalizörler; p-toluen sulfonik asit, kalay bileşenleri (kalay oktoat), antimon, titanyum, çinko (çinko asetat), manganez (manganez asetat) kullanılabilir [3].

Bu çalışmada tercih edilen katalizörler p-toluen sulfonik asit ve kalay oktoat kimyasallarıdır.



Şekil 5.5 :p-toluen sulfonik asit ve kalay oktoat kimyasal yapısı .

5.1.6 Sentez metodu

5.1.6.1 Hesaplama

Poliester poliöl üretiminde kullanılan ana hammaddeler dimer yağ asidi ve glikoldür. Polimer zinciri tekrarlanan monomer üniteleri içermektedir. Poliester poliöl de dimer asit ve glikol monomerinin tekrarlanması ile oluşur [1].

Tekrarlanan ünitenin molekül ağırlığı; glikol ve asitin toplam molekül ağırlığından suyun molekül ağırlığının iki kat eksigidir. Ve bu denklik şu şekilde gösterilmektedir [1].

$$MW_{\text{poliöl}} = n * MW_{\text{asit}} + (n+1) * MW_{\text{glikol}} - 2n * MW_{\text{su}}$$

$$n = \frac{MW_{\text{poliöl}} - MW_{\text{glikol}}}{MW_{\text{glikol}} + MW_{\text{asit}} - 2 * MW_{\text{su}}} \quad (5.6.1)$$

$MW_{\text{poliöl}}$: Teorik ürün poliölün molekül ağırlığı

MW_{asit} : Kullanılan diasitin molekül ağırlığı

MW_{diol} : Kullanılan diolün molekül ağırlığı

MW_{su} : Suyun molekül ağırlığı

Tekrarlanan ünite sayısı ayrıca polimerizasyon derecesi olarak da isimlendirilir.

Poliester polioliolün molekül ağırlığı glikolün fazlasından etkilenmektedir. Genellikle sanayide %5-15 glikol fazlası kullanılmaktadır [19].

Stokiyometrik hesaplama şu şekildedir:



Stokiyometrik oran; (n+1) mol glikol için n mol diasit olarak tanımlanır. Yüksek molekül ağırlıklı polioliol için bu oran 1:1 olmalıdır.

Kondensattan diolün fazlası kaybolduğu için bu oran gerçekleşemez. Bundan dolayı destilasyon içeriğindeki karar verilen glikolün miktarı kadar fazla glikol eklenmeli, damıtılanın kırılma indisi ile tahmin edilmelidir. Prosesin ilerleyişi şu şekildedir; diol/triol 60-90 °C ısıtılmasıyla başlanır. Dikarboksilik asit eklenir. Su uzaklaştırılmaya başlanır. Kondenzasyon uzaklaşırken; glikol ve yan ürünler (eter-aldehit) yok olabilir. Kaybolan glikol miktarına deneysel karar verilmelidir. Azot, karbondioksit, vakum suyu uzaklaştırmak için kullanılır. Reaksiyon dönüşümü %99,9 olur. Sonuçlanan poliester polioliolün asit sayısı 2'den az olmalıdır [9].

Reaktiviteyi arttırmak için karboksilik ile sonlanmış grupların fazlasının varlığını minimize etmek gerekir. Asit, baz ve diğer bileşenlerin metal geçişleri esterifikasyon reaksiyonunu katalizleyebilir. Karboksilik asitler ayrıca limitlenmiş katalitik etkileri sarfeder. Pratikte katalizör kullanılması istenmez. Çünkü ortamdan uzaklaştırılmaz, PU reaksiyonunda istenmeyen etkilere sebep olur. Katalizör olarak p-tolüen sulfonik asit kullanılabilir. Ve poliester içinde bırakılabilir. Kalay, antimon, titanyum, kurşun ve diğer metal gibi bileşenlerin küçük miktarı reaksiyonu geciktirmez [10].

5.1.6.2 Deneysel aparatlar

Şekil 5.6’da poliester poliöl sentezinde kullanılan ekipmanlar gösterilmiştir.



Şekil 5.6 :Poliester poliöl sentezinde kullanılan ekipmanlar.

Bu proses için gerekli olan ekipmanlar şunlardır:

- 1- Azot girişi
- 2- Mekanik karıştırıcı
- 3- Vigreux kolonu
- 4- Termokupl
- 5- Elektrikli ısıtma mantosu
- 6- Dean-Stark Aparatı (Atık suyu almak için)
- 7- Kondensör
- 8- Sıcaklık kontrol paneli
- 9- 3 şifli cam balon reaktör
- 10- Vakum pompası

Isıtma, elektrikli ısıtma mantosu ile ya da yağ banyosu ile gerçekleştirilir. Vigreux kolonu, dean stark aparatı ile birlikte kullanılır. Reaksiyon azot gazı altında gerçekleşir. Gaz akışı vanadan ayarlanır. Termokupl, reaksiyon sıcaklığını kontrol etmek için kullanılır. Poliesterifikasyon reaksiyonu sırasında suyun destillenmesi reaksiyon başlangıcında çok hızlıdır.

Polimerizasyon reaksiyonu inert koruyucu azot gazı altında gerçekleştirilir. Bu inert gaz ısı-oksidatif bozunmaya karşı ürünü korur [2].

Asit değeri ve hidroksil sayısı istenilen limitlere ulaştığı vakit ısıtma kapatılır ve reaksiyon sıcaklığı 60 °C olduğu vakit poliöl ürünü cam balondan alınır.

5.1.6.3 Poliesterifikasyon reaksiyonu

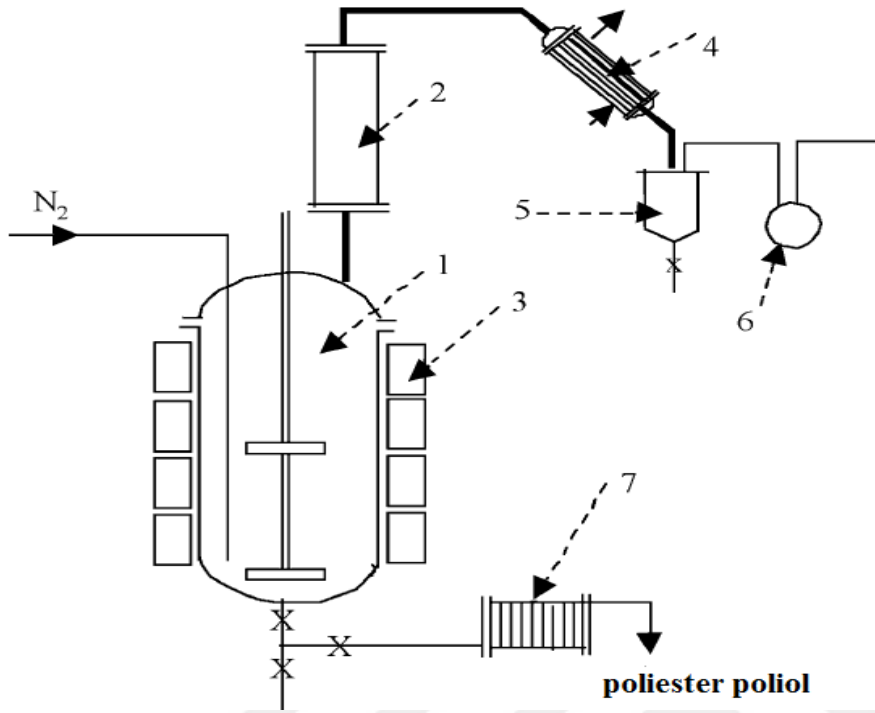
Poliester sentezi, inert gaz atmosferi altında diasit ve glikollerin arasında direkt poliesterifikasyonu ile gerçekleşir. Başlangıçta azot gazı dakikada 2 buble/saniye olarak sisteme verilir. Suyun çoğu alındıktan sonra, fazla glikölü uzaklaştırabilmek için 4-6 buble/saniye olarak gazın debisi artırılır [1].

Destilasyon kolonundan su uzaklaştırılır. Su ile birlikte glikölün uzaklaşmasını engellemek için destillenmiş suyun buhar sıcaklığı kontrol edilmelidir (Riflaks sıcaklığı maksimum 105 °C olmalıdır).

Reaksiyon başlangıcında, karışım 160-170 °C'ye ısıtılır. Bu sıcaklıkta ilk riflaks damlası düşer. Suyun uzaklaştırılması hızlı bir şekilde olur. 5-10 °C yavaş bir şekilde artırılarak reaksiyon sıcaklığının en üst noktası 220 °C'ye artırılır. 220 °C'de sıcaklık eşitlendiğinde riflaks durur ve toplam destillenmiş suyun %90'ı sağlanmış olur [2].

Su çıkışı olmadığı gözlemlendiği anda , 1-3 gr reçine alınarak, asit sayısı (V_{AN}) ve hidroksil sayısı (V_{OH}) ölçülür. Asit sayısı 1-2 gr reçine ile 0,1 N alkolik potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi ile titrasyon yapılarak karar verilir. Paralel olarak, 2-3 gr reçine ile 0,5 N alkolik KOH çözeltisi ile titrasyon yapılarak hidroksil sayısına karar verilir.

Tüm su uzaklaştırıldıktan sonra reaksiyon yavaşlar, poliestерifikasyonun ikinci aşaması başlar. Azot gazının debisi ve mekanik karıştırıcının debisi artırılır [2].



- 1) Poliestерifikasyon reaktörü; 2) ayırma kolonu; 3) ısıtma ceketi; 4) kondensör
5) kondensör suyu için kap; 6) vakum pompası; 7) filtre

Şekil 5.7 :Endüstriyel poliestер poliол sentez prosesi.

Polikondenzasyon reaksiyonu şu şekilde gerçekleşmektedir;

Reaksiyonun başlangıcında azot gazının debisi çok fazla olmasına gerek yoktur. Bu şekilde suyun çıkışı daha rahat olabilir, reaksiyon başlangıcında daha yüksek kalitede ürün sağlanır. Karıştırma ısıtmadan 3-4 dakika sonra ya da aynı zamanda başlanmalı ve proses süresince devam etmelidir [1].

Oda sıcaklığında diastlerin bazıları oldukça yüksek viskozitelidir ve küçük miktar ön ısıtma yapılması gerekebilir. Böylelikle maksimum karıştırma yapılmanın önüne geçilmiş olunur [1].

Reaksiyon karışımının sıcaklığı 180 °C olmalıdır. Geri dönüş (riflaks) 170-180 °C' de başlar ve buhar sıcaklığı termometre ile kontrol edilir. Termometrenin yeri

Vigreux kolonun bitişi ile Dean-stark aparatının başlangıcı arasındadır. Buhar sıcaklığı maksimum 105 °C arasında olmalıdır [1].

Sıcaklık düştüğü anda set point olarak 190°C' ye ayarlanabilir.

Buhar sıcaklığını kontrol etme prosedürü şu şekilde devam ettirilir. Buhar sıcaklığı 105 °C'den her düşüşünde 10 °C yükseltilir. Bu sıcaklık set point değeri 220 °C olana kadar devam eder. Daha fazla su çıkışı üretilmediğine karar verildikten sonra, 1-2 gram reçine numune alınarak, 0,1 N KOH'ın alkol çözeltisi ile titrasyon yapılarak asit sayısı ölçülür [1].

Asit sayısı 3.0 mg KOH/g'dan az ise, azot gazının debisi artan glikolü uzaklaştırmak için artırılabilir. Proseste vakum hızlandırılabilir. Asit sayısı tekrar ölçülerek ve V_{AH} 1.0 mgKOH/g'dan az olduğu takdirde sentez sonlandırılabilir. Hidroksil sayısının da istenilen değerlerde olup olmadığı kontrol edilmelidir [1].

Asit sayısına paralel olarak, hidroksil değeri (V_{OH}) de ölçülmelidir. Bu değer V_{AH} değeri 1.0 mgKOH/g 'dan az olduğu görüldüğü takdirde ölçülmeye başlanmalıdır. 2-3 gram reçine alınıp, 0.5 N KOH'ın alkol çözeltisinin titrasyonu ile hidroksil değerine karar verilir. Hidroksil değeri gerekenden az ise, glikol doğrulaması yapılmalıdır [1].

Su çok miktarda damıtıldıktan sonra reaksiyon yavaşlamaya başlar.

Poliesterifikasyon reaksiyonunda toplam süresi 3 şekilde azaltılabilir [1]:

- Azot gazı , glikol kaybı dikkatli şekilde gözetlenerek artırılmalı,
- Karıştırıcı hızı artırılmalı,
- Köpük yükselmesini önlemek için dikkatli şekilde basınç azaltılmalıdır.

5.1.6.4 Kontrol Edilen Parametreler

Poliesterifikasyon reaksiyonunda kontrol edilen parametreler şunlardır:

- Asit sayısı (V_{AN})
- Hidroksil sayısı (V_{OH})
- Molekül ağırlığı (MW)
- Uzaklaştırılan suyun miktarı
- Viskozite
- Renk
- Yoğunluk

- Infrared Fourier Transform- Attenuated Total Reflectance Spectroscopy (FTIR-ATR)
- Görünüş

Poliolün kalitesi için bu parametreler kontrol edilmelidir. V_{AN} , V_{OH} ve molekül ağırlığı tüm proses süresince devamlı kontrol edilmelidir [17].

5.1.6.5 Asit Sayısı

Asit sayısı, 1 gram numunenin asitliğini nötralize etmek için gerekli olan miligram potasyum hidroksit sayısıdır. Hidroksil sayısını doğrulamak için asit sayısı önem teşkil eder, gerçek hidroksil değerini verir [3]. Oligo-poliollerin poliizosiyanatlar ile olan reaksiyonunu tersiyer aminler katalizler. Serbestte kalmış olan asit tersiyer aminlerin katalitik aktivitelerini asit-baz nötralizasyonu azaltır. Bu yüzden oligo-poliollerin asiditesinin kontrolü poliüretan sentezi için çok önemli bir parametredir [3].

Poliol sentezi süresince asit sayısı devamlı kontrol edilir. Asit sayısının istenilen değere gelmesi reaksiyonun sonlanıp sonlamadığı hakkında bize bilgi verir. Asit sayısı orantılı bir şekilde polimer zincirinin molekül ağırlığı hakkında bilgi verir [1].

Asit sayısı oligo-poliollerin içerisindeki asit gruplarının miktarıdır. 1 gram numunenin asiditesini nötralize etmek için kullanılan miligram KOH miktarıdır [3].

Yöntem:

- 1 gram poliester erlenmayer içerisine alınır.
- 50 ml ksilen/etanol karışımı içerisinde poliester çözülür.
- 2 damla indikatör karışıma eklenir (fenolftaleinin alkolik çözeltisi).
- Bir büret içerisinde KOH çözeltisi hazırlanır (0.1 N etanol çözeltisi halinde).
- Titrasyon sonrası asit sayısı tayini için kullanılması gereken eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$V_{AN} = \frac{V_{KOH} * 0,1 * 56,1}{m} \quad (5.7.1)$$

V_{AN} ; [mg KOH/g numune] numunenin asit sayısı

V_{KOH} ; [L] titrasyonda numune için harcanan KOH çözeltisinin hacmi

0,1 ; [eq/L] KOH çözeltisinin normalitesi

56,1 ; [g/mol] KOH 'ın molekül ağırlığı

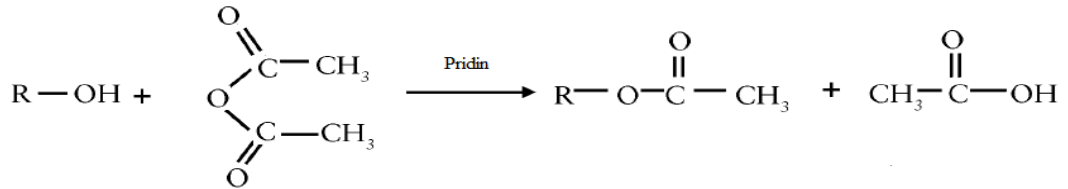
m ; [g] numunenin ağırlığı

Oligo-poliollerde kabul edilen maksimum asit sayısı 0,05-0,1 mgKOH/g'dır. Bazı polioller için; poliester poliöl ya da reaktif yanma geciktiriciler için bu değer maksimum 2 mgKOH/g olabilir. Poliollerin asit sayısı ASTM D4662 standartlarına göre bakılabilir [3].

5.1.6.6 Hidroksil Sayısı

Poliüretanlar için kullanılan oligo-poliollerin genel karakteristiği hidroksil grup ile sonlanmasıdır. Hidroksil sayısı kantitatif olarak izosiyanatlar ile reaksiyona girebilecek hidroksil grup miktarının değerini verir. Hidroksil sayısı (hidroksil indeks) 1 gram numunede miligram potasyum hidroksit eşdeğer sayısını verir (mgKOH/g). Hidroksil sayısını veren en genel analitik metod, organik anhidritler (asetik anhidrit ya da ftalik anhidrit) ile sonlanmış hidroksil grupları reaksiyona sokmaktır. Asidik karboksilik gruplar potasyum hidroksitin eş molar miktarı ile nötralize olarak sonuç verir [3].

Asetik anhidrit ile reaksiyon şu şekildedir:

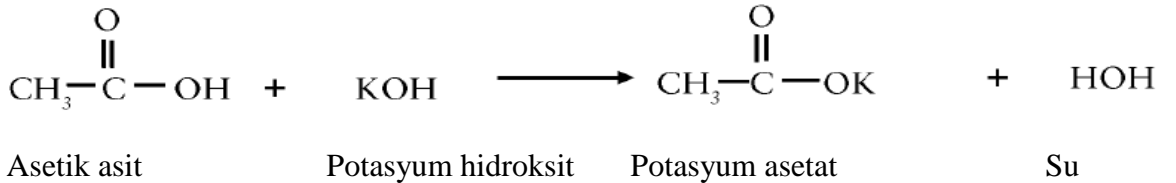


Uç hidroksil grup

Asetik anhidrit

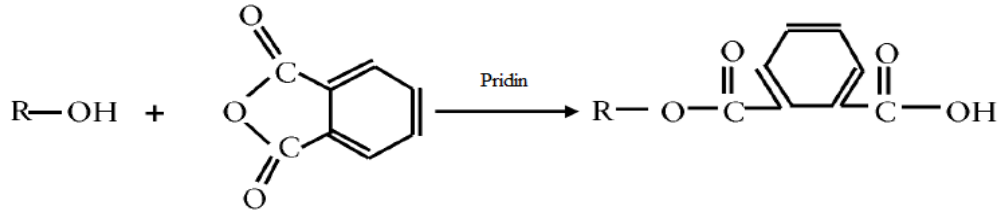
Uç asetat grup

Asetik asit



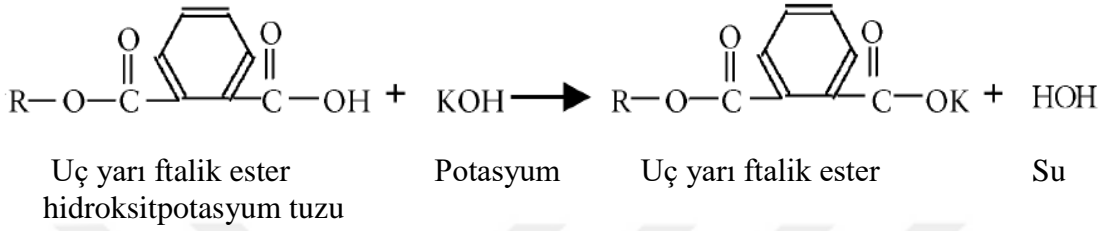
Şekil 5.8 Asetik anhidrit ile hidroksil grubun reaksiyonu.

Ftalik anhidrit ile reaksiyon şu şekildedir:



Uç hidroksil grup Ftalik anhidrit

Uç yarı ftalik ester



Uç yarı ftalik ester
hidroksitpotasyum tuzu

Potasyum

Uç yarı ftalik ester

Su

Şekil 5.9 :Ftalik anhidrit ile hidroksil grubun reaksiyonu.

Yukarıda gösterilen reaksiyonlarda, 1 hidroksil grup için 1 mol KOH (56,100 mg KOH), nötralizasyon prosesi ile tüketilir. Oligo-poliolün molekül ağırlığına, MW (M_n) ve hidroksil grup sayısı/mol, f (f = fonksiyonalite) karar verilir. 1 mol oligo-poliolün sahip olduğu hidroksil grup/mol için $f \cdot 56,100$ mg potasyum hidroksit gereklidir [3].

Yöntem:

- 0.5-2.5 gram poliester erlenmayer içerisine alınır.
- Poliester numunesine, ftalik anhidrid üzerinden damıtılmış pridin %17 ftalik anhidrid ve %2.5 imidazol ile hazırlanmış esterleme çözeltisinden duyarlı olarak 25 ml katılır.
- Şilifler güvenli şekilde kapatılarak, 98 ± 2 °C'a ayarlı su banyosunda bir saat tutulur.
- Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, belirteç olarak fenolftaleinin pridinindeki %1'lik çözeltisi kullanılarak ayarlı 0.5 N sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilir.

Aşağıdaki bağıntıdan poliolün hidroksil sayısı ve ortalama molekül ağırlığı hesaplanır:

$$V_{OH} = \frac{(B-A) \cdot N \cdot 56.1}{W} \quad (5.7.2)$$

V_{OH} ; Oligo-poliolün hidroksil sayısı (mg KOH/g)

A ; ml olarak örnek için harcanan 0.5 N sodyum hidroksit çözeltisi

B ; ml olarak şahit için harcanan 0.5 N sodyum hidroksit çözeltisi

N ; 0.5 – Sodyum hidroksit çözeltisinin normalitesi

W ; gr olarak alınan örnek miktarı

$$M_n = \frac{f \cdot 56100}{V_{OH}} \quad (5.7.3)$$

f ; Oligo-poliolün fonksiyonalitesi, hidroksil sayısı/mol

V_{OH} ; Oligo-poliolün hidroksil sayısı (mg KOH/g)

M_n ; Oligo-poliolün ortalama sayısal molekül ağırlığı (g/mol)

56,100 ; potasyum hidroksitin eşdeğer miligram ağırlığı

Bu formülasyon ile de oligo-poliolün molkeül ağırlığı çok kolay hesaplanabilir.

Asetik anhidrit ile hidroksil sayısı hesaplama metodu, ASTM E222 standartlarında ve ftalik anhidrit ile hidroksil sayısı tayini (katalizör olarak imidazol kullanılması, daha hızlı sonuç almak için) ASTM D4274 standartlarında açıklanmıştır. Diğer farklı olan metod ise ASTM E1899 standartlarında anlatılan p-toluensulfonilozosiyanat ile hidroksil grupların reaksiyona sokulması yöntemidir [3].

5.1.6.7 Hidroksil yüzdesini

Hidroksil yüzdesi (%OH) , polioldeki hidroksil grubun konsantrasyonunu vermektedir. OH grubun atomik ağırlığının toplamı 16+1= 17 g/OH grup'tur [3].

Oligo-poliol molekülünde gravimetrik yüzde olarak % OH şu formül ile açıklanmaktadır:

$$- \% \text{ OH} = \frac{f \cdot 17}{M} = \frac{f \cdot 17}{\frac{f \cdot 56100}{V_{OH}}} \quad (5.7.4.1)$$

$$- \% \text{ OH} = \frac{V_{OH}}{33} \quad (5.7.4.2)$$

5.1.6.8 Fonksiyonalite

Fonksiyonalite oligo-poliolde ikinci önemli parametredir. Oligo-poliol molekülündeki hidroksil grup olarak ifade edilir. Oligo-poliolün fonksiyonalitesine karar vermek çok kolay değildir. Eski metodlardan birisi; diizosiyanat ile poliöl arasındaki reaksiyonun jel noktasının (p) dönüşümüne karar verme ile gerçekleştirilirdi. Jelleşme noktası Flory denklemi ile bulunur [3].

$$p = 2/f$$

p; jelleşme noktasının dönüşümü

f; reaksiyon sistemindeki ortalama fonksiyonalite

Diğer metodlardan birisi, GPC (Jel geçirim kromatografisi) ile molekül ağırlığının tayini ve hidroksil sayısı tayini ile aşağıdaki denklikten fonksiyonalite bulunabilir [3].

$$M_n = \frac{f \cdot 56100}{V_{OH}} \quad (5.7.5.1)$$

Fraklı fonksiyonalitelere sahip iki oligo-poliöl karışımının ortalama fonksiyonalitesi şu şekilde hesaplanır [3] :

$$f_e = x_1 \cdot f_1 + x_2 \cdot f_2 \quad (5.7.5.2)$$

f_e ; ortalama fonksiyonalite

x_1, x_2 ; herbir oligo-poliölün molar oranları

f_1, f_2 ; herbir oligo-poliölün fonksiyonaliteleri

Değişik fonksiyonalitelerde oligo-poliollerin genel yapıları şu şekildedir:



Monolün genel yapısı

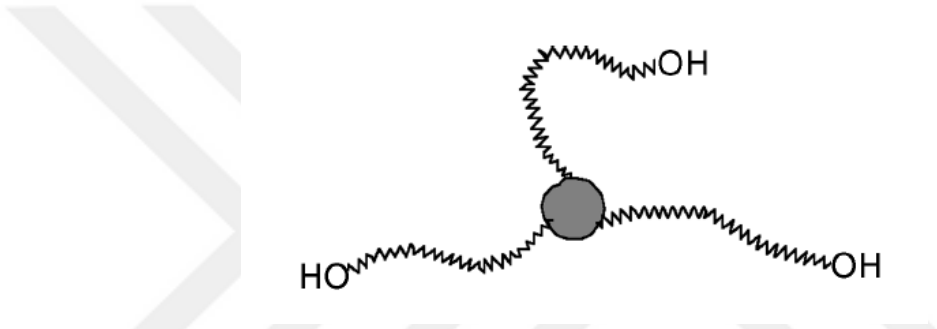
(bir hidroksil grup/mol'e sahip)



Diolün genel yapısı

(2 hidroksil grup/mol'e sahip)

Şekil 5.10 :Monomol ve diolün genel yapısı



Şekil 5.11 :Triolün genel yapısı (üç hidroksil grup/mol'e sahip oligo-poliol).

Poliol karışımının ortalama fonksiyonalitesi şu şekilde daha basit hesaplanabilir:

$$f_e = \frac{\text{hidroksil grubun toplam sayısı}}{\text{moleküllerin toplam sayısı}} \text{ (OH grup/mol)} \quad (5.7.5.3)$$

$$f_e = \frac{n_1 \cdot f_1 + n_2 \cdot f_2 + \dots + n_i \cdot f_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} \quad (5.7.5.4)$$

n_1 = fonksiyonalitesi f_1 olan poliölün molü

n_2 = fonksiyonalitesi f_2 olan poliölün molü

n_i = fonksiyonalitesi f_i olan poliölün molü

5.1.6.9 Glikol doğrulama

Hidroksil sayısı 0,1 N alkolik çözelti ile titrasyon sonrası hesaplama sonucu tahmin edilenden az çıkar ise, eklenmesi gereken glikol miktarı aşağıdaki denklem ile bulunur [1]:

$$\text{Glikol (ekstra)} = \frac{(V_{OH(\text{gerçek})} - V_{OH(\text{gerekli})}) \cdot W_{\text{karışım}}}{V_{OH(\text{gerçek})}} \quad (5.7.6)$$

$V_{OH}(\text{gerçek})$; karışımın gerçek hidroksil sayısı

$V_{OH}(\text{gerekli})$; karışımın beklenen hidroksil sayısı

$W_{\text{karışım}}$; reaktördeki karışımın ağırlığı (Başlangıçta reaksiyona yüklenen miktardan destillenmiş suyun çıkarılması ile elde edilen miktar).

5.1.6.10 Molekül ağırlığı (MW) ve molekül ağırlık dağılımı (MWD)

Hidroksil sayısı ve asit sayısına karar verildikten sonrasında poliester poliölün molekül ağırlığına karar verilmesi gerekir. Bu değer aşağıdaki bağıntı ile bulunur [1]:

$$MW = \frac{f * 56,100}{(V_{AN} + V_{OH})} \quad (5.7.7.1)$$

MW ; molekül ağırlığı

f ; fonksiyonalite, 1 moldeki OH grup sayısı

V_{AN} ; [mgKOH/g numune] numunenin asit sayısı

V_{OH} ; [mgKOH/g numune] numunenin hidroksil sayısı

56,100 ; KOH'ineşdeğer miligram ağırlığı

Molekül ağırlığı dağılımı (MWD) oligo-poliol için önemli bir parametredir. Oligo-poliölün MWD değeri; ortalama moleküler ağırlık ile MW (M_w) ile M_n arasındaki oranı verir ve bu değer GPC cihazı ile belirlenir [3].

$$MWD = \frac{M_w}{M_n} \quad (\text{Polidispersite indeks ya da molekül ağırlığı dağılımı}) \quad (5.7.7.2)$$

Geniş MWD, geniş sayılı makromolekülü ifade eder ki bu da geniş molekül ağırlıklı dağılıma sahiptir. Oligo-poliölün MWD değeri tetrahidrofuran solventi kullanılarak GPC cihazında karar verilir [3].

Çizelge 5.3: Değişik fonksiyonalitedeki oligo-poliollerin molekül ağırlıkları (MW).

Oligo-poliol çeşidi	MW değeri
Diol(f=2)	112200/ V_{OH}
Triol(f=3)	168300/ V_{OH}
Tetraol(f=4)	224400/ V_{OH}
Hekzol(f=6)	336600/ V_{OH}
Oktol(f=7)	448800/ V_{OH}

Poliüretan fabrikalarında pratik olarak, oligo-poliollerin daha dar MWD değerine sahip olmaları sağlanır ki, bu değer poliüretan ürünlere daha iyi fiziko-mekanik özellikler verir.

Genel kural, anyonik, katyonik ya da zincir açılma polimerizasyonu ile elde edilen oligo-polioller daha dar MWD (MWD=1.05-1.3), polikondenzasyon ilse sentezlenen oligo-poliollerin MWD (MWD=2.5-2.8) oranla değere sahiptirler [3].

5.1.6.11 Eşdeğer ağırlık (EW)

Eşdeğer ağırlık (EW), oligo-poliolün molekül ağırlığının fonksiyonallığa bölünmesi ile bulunur:

$$EW = \frac{M}{f} = \frac{f \cdot 56100}{V_{OH}} \quad (5.7.8.1)$$

$$EW = \frac{56100}{V_{OH}} \quad (5.7.8.2)$$

Oligo poliollerin EW değeri, gerekli olan izosiyanat miktarını belirlemek için gerekli olan bir değerdir. Bir eşdeğer ağırlıklı oligo-poliol, bir eşdeğer ağırlıklı diizosiyanat ile reaksiyona girer. İzosiyanatların EW, izosiyanatın molekül ağırlığının –NCO grup sayısına bölünmesi ile bulunur.

EW değeri ayrıca şu denklem ile bulunmaktadır:

$$EW = \frac{M}{f} = \frac{f \cdot 17}{\%OH} \quad (5.7.8.3)$$

$$EW = \frac{17}{\%OH} \quad (5.7.7.4)$$

5.1.6.12 Uzaklaştırılan suyun miktarı

Proses süresince uzaklaştırılan suyun miktarı, reaktantların başlangıç miktarının %5'i kadardır [1].

İki şekilde hesaplanabilir, reaktöre yüklenen diasitin molar kütlelerinin iki katı , suyun molekül ağırlığı çarpımı ile bulunur.

Geriye kalan ürünlerdeki su miktarı, serbestteki yüzdeyi ifade eder. Oligo-polioldeki kimyasal bağlanmamış suyu ifade eder. Bu miktar klasik Karl-Fischer metodu ile bulunabilmektedir. Oligo-polioller için su miktarı tayini ASTM D4672 ya da ISO

14897 standartları ile yapılabilmektedir. Genel kural olarak oligo-poliol içerisindeki su miktarı %0,05-0,1 arasındaki değerler kabul edilmektedir [3].

5.1.6.13 Distilatın kırılma indisi

Distilasyondaki kırılma indisini ölçerek reaksiyon süresince ne kadar glikol kaybedildiği kontrol edilebilir [2].

Çizelge 5.4 :Su ve bazı glikollerin kırılma indisleri

Bileşen	Kırılma indisi
Su	$\eta_{20}=1,3330$
Etilen glikol	$\eta_{20}=1,4385$
Dietilen glikol	$\eta_{20}=1,447$
Trimetilpropan	$\eta_{20}=1,477$
Gliserol	$\eta_{20}=1,4746$

Eğer ki damıtılmış sıvı sudan daha farklı bir kırılma indisine sahip ise lineer bir regresyon yapılarak, glikol içeriği tahmin edilebilir. Ve böylece tahmin edilen miktar kadar reaktöre taze glikol eklenebilir [2].

5.1.6.14 Viskozite

Oligo-polioller için viskozite ölçümü önemli bir parametredir. Oligo-poliollerin geneli oda sıcaklığında sıvı haldedir. Viskozite oligo-poliollerin proses edilebilirliğinin bir ölçüsüdür [3].

Oligo-poliollerin viskozitesine Brookfield viskozimetresi ile karar verilir. Oligo-poliollerin viskozitesinin tayini ASTM D4878 standardı ile ölçülür [3].

5.1.6.15 Renk

Proses sırasında ürünün degrade olup olmadığı konusunda bize fikir veren bir parametredir. Gardner ve APHA renk analizi olarak oligo-poliollerin renk analizi ASTM D4890 standardı ile ölçüm yapılır. Genellikle APHA renk skalası çok açık renklerde ya da renksiz oligo-poliollerde (yüksek MW polieter ya da poliester poliol)

kullanılır. Gardner renk skalası ise daha yoğun renklerde sarı ya da kahverengi renkli (sakroz bazlı polieter poliöl v.s.) oligo-poliollerde kullanılır. Açık renkli oligo-poliollerin ticari değerleri daha yüksektir [3].

5.1.6.16 Yoğunluk

Oligo-poliollerin yoğunluğuna klasik metod, piknometre kullanılarak karar verilir. Ölçüm sabit sıcaklık genellikle 25 °C’de ölçülür. Polioller için standart yoğunluk ölçme test metodu ASTM D4669 standardı ile belirlenebilir [3].

5.1.6.17 FTIR

Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi , moleküllerin titreşim geçişlerini algılayarak çalışmasını gerçekleştirir. Bu projede ATR-FTIR kullanılmıştır. Her bir fonksiyonel grup bir dalga boyuna tekabül eder ve böylece infrared spektroskopisi tarafından ürün tanımlanabilir [2].



6 DENEYSEL SONUÇLAR

Reaksiyon süresi, katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı , reaktantların çeşitleri ve mol oranları gibi parametrelerin hepsi değerlendirilerek poliester poliöl sentezlenmiştir.

6.1 Formülasyon

Dikarboksilik asit, diol ve triol mol oranları Çizelge 6.1’ de gösterilmiştir.

Çizelge 6.1 :Her formülasyonda kullanılan glikol ve diasit mol oranları

Numara	ASİTLER			DİOLLER		TRİOLLER		DİĞER GLİKOL ÇEŞİDİ
	AD	TPA	PA	EG	DEG	TMP	Gliserin	ST
Deneme 1	0,63			1,26				
Deneme 2	1				1,92	0,08		
Deneme 3	1				1,98			0,02
Deneme 4		0,36	0,22		1,16			
Deneme 5		0,56			1		0,22	
Deneme 6		0,25	0,15		1		0,11	
Deneme 7		0,27	0,1		1	0,11		
Deneme 8		0,33	0,13		1		0,29	

AD: Adipik asit, TPA: Teraftalik asit, PA: Ftalik anhidrit, EG: Etilen glikol, DEG: Dietilen glikol, TMP: Trimetilpropan, ST: Sorbitol

6.2 Asit Sayısı , Hidroksil Sayısı , Molekül Ağırlığı ve Yoğunluk

Şekilde 6.2’de gösterilen üretilmiş poliölün zamana göre MW ,asit sayısı ve hidroksil numarasının tipik davranış eğrileri çizilmiştir. Molekül ağırlığı V_{AN} ve V_{OH} değerlerinden hesaplanmıştır.

Eğer hidroksil ve asit değerlerini devamlı kontrol etmez isek, glikol doğrulama yapamayız. Hidroksil ve asit değerleri dolaylı olarak poliölün molekül ağırlığına oranlıdır.

Reaksiyon sonunda eğerki ölçülen hidroksil değeri beklenen hidroksil değerinden az ise, glikol doğrulama yapılarak eksik olan miktar kadar glikol eklemesi yapılır.

Diğer taraftan, final ürünün V_{AN} ve V_{OH} değerleri düşük molekül ağırlığını karşıladı ise ticari amacını sağlamış olur.

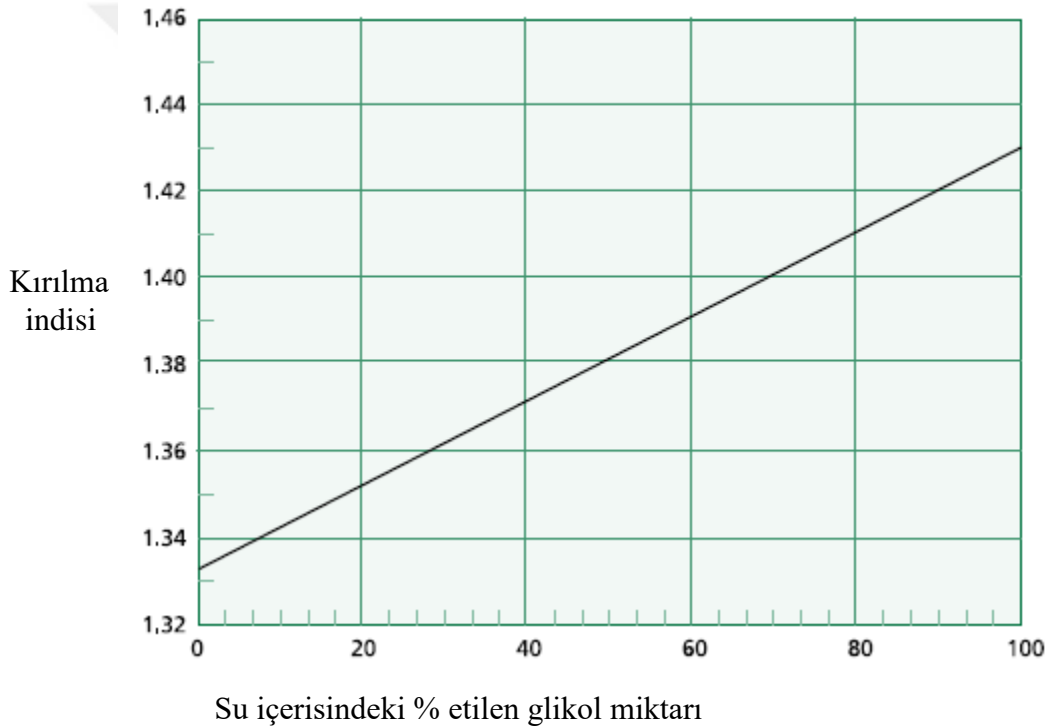
Çizelge 6.2 :Son ürünün asit ve hidroksil numarası, molekül ağırlığı, riflaks su miktarı, yoğunluk ve görünüşleri.

Formülasyon numarası	Reaktör kapasitesi (l)	V_{AN} [mgKOH/g polyol]	V_{OH} [mgKOH/g polyol]	MW [g/mol]	%Riflaks	Yoğunluk (g/cm ³)
Deneme 1	0,5	5,25	300	367,56	5	1,28
Deneme 2	0,5	5,95	350	472,82	5,6	1,18
Deneme 3	0,5	7,8	380	433,99	5,2	1,16
Deneme 4	0,5	5,6	250	438,97	5,5	1,23
Deneme 5	0,5	5,96	350	346,72	4,8	1,19
Deneme 6	0,5	7,2	315	383,05	5,6	1,19
Deneme 7	0,5	7	350	345,71	5,1	1,18
Deneme 8	0,5	6,9	350	377,24	5,2	1,2

Seçilen reaktantlar sentezlenen son ürün poliester poliölün yoğunluğunu etkilemiştir. Herhangi bir katılmamış triol reaksiyonu sonucunda yüksek yoğunluk elde edilmiştir. Gliserin miktarı arttırıldıkça yoğunlukta artmaktadır.

6.3 Distilattaki Glikol Miktarı

Destillenmiş sıvıda suyun yanında bir miktar reaksiyona girmeden destilasyona uğrayan glikol miktarı vardır. Ve oluşan hidroksil sayısı ve diğer özellikleri etkilememesi için bu kaybolan miktar kadar glikol eklenmelidir. Bunun içinde grafik eğrisinden interpolasyon yapılarak destilasyon içerisindeki glikol miktarı tayin edilir.



$$\text{Kırılma indisi} = 1.3325 + 0.000982x$$

X= Etilen glikolün su içerisindeki % miktarı

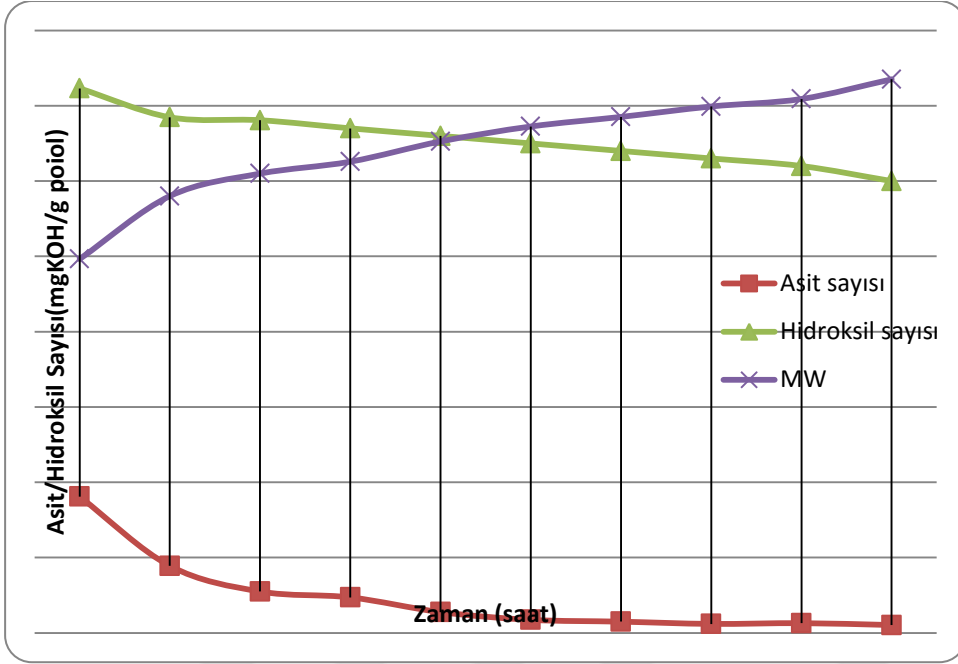
Şekil 6.1 :Etilen glikol-su çözeltisinin kırılma indisi.

Deneme çalışmalarından 1. denemenin distilatın kırılma indisi=1,3335 olarak refraktometreden değer alınmıştır. Bu değer grafiğe geçirildiğinde %1'lik etilen glikol-su çözeltisi distillendiği sonucuna varılmıştır. Kaybolan bu glikol miktarı kadar malzeme tekrar reaktör içerisine aktarılmıştır.

Diğer deneme çalışmaları da aynı şekilde tekrarlanmıştır.

6.4 Asit Sayısı ve Hidroksil Sayısına Bağlı Olarak Molekül Ağırlığı

Şekil 6.2’de poliester üretiminde asit sayısı, hidroksil sayısı ve molekül ağırlıklarının zamanla değişimi gösterilmiştir. Molekül ağırlığı V_H ve V_{OH} değerlerinden hesaplanmıştır.



Şekil 6.2 :Deneme 1 poliester poliölün zamanla alınan V_H , V_{OH} ve MW değerleri.

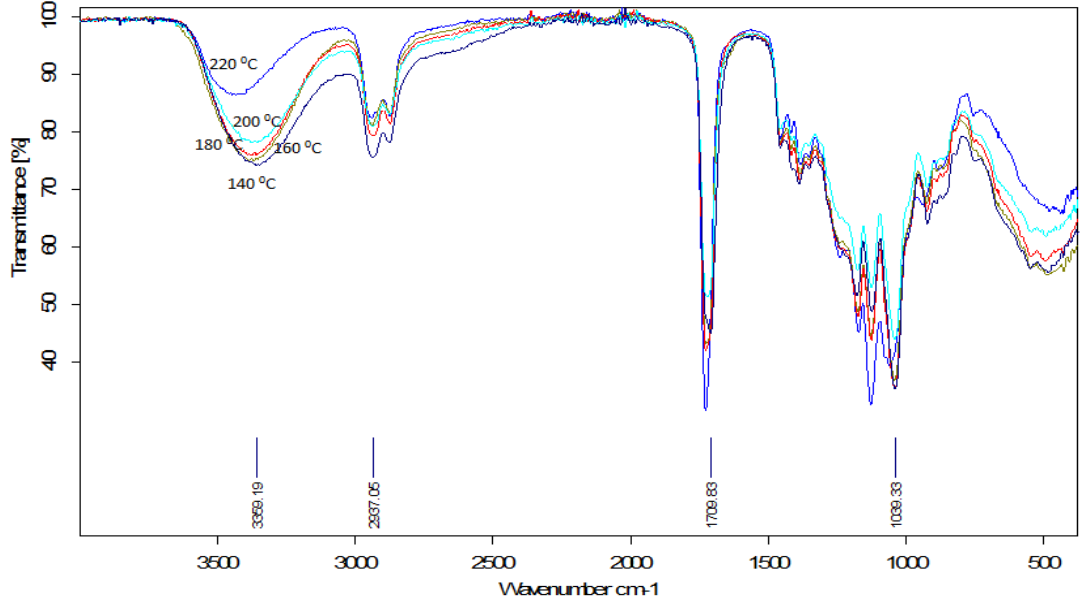
6.5 FTIR

Poliester poliöl formu FTIR-ATR ile doğrulanmıştır.

Her fonksiyonel grup , bir IR absorpsiyon dalga boyuna tekabül etmektedir. Bu değerde bize infrared spektrum analizini ifade eder.

Bazı organik moleküllerin gerilme titreşimleri, infrared spektrumda bazı bölgelere tekabül etmektedir, bunlardan bazıları şu şekildedir:

- $3700-2500 \text{ cm}^{-1}$: X-H bandı (X= C,N,O,S)
- $2300-2000 \text{ cm}^{-1}$:C≡X bandı (X=C ya da N)
- $1900-1500 \text{ cm}^{-1}$:C=X bandı (X= C,N,O)
- $1300-800 \text{ cm}^{-1}$:C-X bandı (X=C,N,O)



Şekil 6.3 :Deneme 2 poliester poliöl ürününün farklı proses sıcaklıklarındaki FTIR

Keskin bir bant 1700 cm^{-1} etrafında yer almaktadır . Bu bant C=O bandı olup, doymuş karboksilik aside tekabül etmektedir. 2937 cm^{-1} etrafında bir bant gözükmemekte olup, C-H bandına tekabül etmektedir. Ayrıca istemiş olduğumuz ürünün OH sayısı yüksek olduğu için 3350 cm^{-1} etrafında yer almakta olup, şiddeti yüksek bulunmaktadır [7].

Bahsi edilen pikler, bize poliesterifikasyon prosesinin gidişatı hakkında bilgiler verir. 3350 cm^{-1} OH bandının proses sıcaklığı arttıkça yukarıya doğru çekilmesi prosesin kontrollü bir şekilde ilerlediği bilgisini verir.



7 SONUÇLAR

Poliester poliöl formülasyonlarında alifatik asitlerin yanında aromatik asitlerinde kullanılması tercih edilmiştir. Aromatik asitler ile yapılan poliester poliöl ürünü iyi mekanik özelliklere, termal stabiliteye , kimyasal solventlere karşı dayanıklılık ve yanmaya karşı dirençli olması gibi özelliklere sahiptir.

Daha sert yapılara ulaşabilmek için ayrıca ftalik asit yada anhidritleri tercih edilmiştir. Çünkü bu yapılar rijit zincirlere sahiptirler.

Reaksiyon sırasında düşük uçuculuktan dolayı glikölün bir kısmı distilasyon kolonundan kaybedilir. Bu da ulaşmak istenen hidroksil sayısının azalmasına dolaylı olarak da moleköl ağırlığını etkilemektedir. Bundan dolayı hesaplanan miktardan %5-15 arası fazla gliköl reaksiyona eklenmiştir.

Reaktiviteyi arttırmak için karboksilik ile sonlanmış grupların fazlasının varlığını minimize etmek gerekir. Bu yüzden asit sayısının az olması istenmektedir. Asit sayısını en aza indirmek için sürekli yapılan asit sayısı tayini ile reaksiyon süresi belirlenmiş, katalizör varlığı ile bu süre en aza indirgenmiştir.

İstenilen moleköl ağırlığına ulaşabilmek için reaksiyondan devamlı su alınmış ve denge prosesi oluşturulmuştur. Reaktantların %5 i kadar su uzaklaştırılmıştır.

Suyun uzaklaştırılabilmesi için inert gazın debisi reaksiyonun sonuna doğru arttırılmıştır.

Reaksiyon asidik karboksilik gruplar tarafından kendi kendine katalizlenebilir. Ama istenilen moleköl ağırlığına ulaşabilmek için, reaksiyon süresinin kısa, asit sayısının en az olması gibi en iyi performanslar katalizör yardımı ile olur. Bu yüzden katalizör reaksiyon süresince kullanılmıştır.

Yüksek sıcaklıklarda reaksiyon hızlı gerçekleşir ve yüksek molekül ağırlıklı ürünler elde edilir. Bu yüzden düşük molekül ağırlıklı ürün elde edebilmek için, reaksiyon sıcaklığı düşük sıcaklıklarda tutulup, kısa sürede bir miktar sıcaklık yükseltilmiştir

Poliester poliollerde fonksiyonalite yükseldikçe molekül ağırlığı düşmektedir. Bu polioller diizosiyanat ya da poliizosiyanatlar ile reaksiyona girer ise rijit, sert poliüretan yapı oluşur, yüksek derecede çapraz bağlanma oluşur. Elde edilmek

istenen üründe bu alanda kullanılması planlandığı için yüksek fonksiyonalite ve düşük molekül ağırlıklı poliester poliöl sentezleri tercih edilmiştir.

Amaçlanan molekül ağırlığı 300-500 g/mol'dür.

Yüksek fonksiyonalite ve düşük molekül ağırlığına ulaşabilmek için genellikle dallanmış poliöl sentezi tercih edilmiştir. Bunun için diollerin yanında triöl ve diğer glikol çeşitleri kullanılması tercih edilmiştir.

Düşük fonksiyonalite yüksek molekül ağırlıklı polioller diizosiyanatlar ile reaksiyona girer ise düşük çapraz bağlanmaya neden olur ve esnek bir yapı oluşur.

Aromatik poliesterlerin molekül ağırlıkları alifatik poliesterlerin molekül ağırlıklarından daha düşüktür. Bu yüzden aromatik poliester poliöl sentezlenmesi tercih edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Septevani, A. A., Evans, D. A. C., Chaleat, C., Martin, D. J., & Annamalai, P. K.**, 2015: A systematic study substituting polyether polyol with palm kernel oil based polyester polyol in rigid polyurethane foam. *Industrial Crops and Products*, 66, 16–26 . doi:10.1016/j.indcrop.2014.11.053
- [2] **Dominguez-Rosado, E., Liggat, J. J., Snape, C. E., Eling, B., & Pichtel, J.** ,2002: Thermal degradation of urethane modified polyisocyanurate foams based on aliphatic and aromatic polyester polyol. *Polymer Degradation and Stability*, 78(1), 1–5. doi:10.1016/S0141-3910(02)00086-1
- [3] **Ang, K. P., Lee, C. S., Cheng, S. F., & Chuah, C. H.**, 2014: Synthesis of palm oil-based polyester polyol for polyurethane adhesive production. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(6). doi:10.1002/app.39967
- [4] **Ni, H., Daum, J. L., Thiltgen, P. R., Soucek, M. D., Simonsick, W. J., Zhong, W., & Skaja, A. D.**, 2002: Cycloaliphatic polyester-based high-solids polyurethane coatings: II. The effect of difunctional acid. *Progress in Organic Coatings*, 45(1), 49–58. doi:10.1016/S0300-9440(02)00100-5
- [5] **Köpnick, H., Schmidt, M., Brüggling, W., Rüter, J., & Kaminsky, W.** ,2003. Polyesters. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 623–649. doi:10.1002/14356007.a21
- [6]. **Varma, I. K., Albertsson, A. C., Rajkhowa, R., & Srivastava, R. K.** ,2005: Enzyme catalyzed synthesis of polyesters. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 30(10), 949–981. doi:10.1016/j.progpolymsci.2005.06.010
- [7] **McCabe, R. W., & Taylor, A.**,2004: Synthesis of novel polyurethane polyesters using the enzyme *Candida antarctica* lipase B. *Green Chemistry*, (6), 151–155. doi:10.1039/b400372c
- [8] **Ionescu, M.** (2007). *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes.* .

Polymer International (Vol. 56). doi:10.1002/pi.2159

- [9] **Loredo-Treviño, A., Gutiérrez-Sánchez, G., Rodríguez-Herrera, R., & Aguilar, C. N.** (2012). Microbial Enzymes Involved in Polyurethane Biodegradation: A Review. *Journal of Polymers and the Environment*, 20(1), 258–265. doi:10.1007/s10924-011-0390-5
- [10] **Okada, M.** (2002). Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 27(1), 87–133. doi:10.1016/S0079-6700(01)00039-9
- [11] **Pedicini, A., & Farris, R. J.** (2003). Mechanical behavior of electrospun polyurethane. *Polymer*, 44(22), 6857–6862. doi:10.1016/j.polymer.2003.08.040
- [12] **Lin, W. C., Yu, D. G., & Yang, M. C.** (2005). Blood compatibility of thermoplastic polyurethane membrane immobilized with water-soluble chitosan/dextran sulfate. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 44(2-3), 82–92. doi:10.1016/j.colsurfb.2005.05.015
- [13] **Sonnenschein, M. F., Guillaudeu, S. J., Landes, B. G., & Wendt, B. L.** (2010). Comparison of adipate and succinate polyesters in thermoplastic polyurethanes. *Polymer*, 51(16), 3685–3692. doi:10.1016/j.polymer.2010.06.012
- [14] **Gurunathan, T., Rao, C. R. K., Narayan, R., & Raju, K. V. S. N.** (2013). Polyurethane conductive blends and composites: Synthesis and applications perspective. *Journal of Materials Science*. doi:10.1007/s10853-012-6658-x
- [15] **Kuan, H. C., Ma, C. C. M., Chang, W. P., Yuen, S. M., Wu, H. H., & Lee, T. M.** (2005). Synthesis, thermal, mechanical and rheological properties of multiwall carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposite. *Composites Science and Technology*, 65(11-12), 1703–1710. doi:10.1016/j.compscitech.2005.02.017
- [16] **Gümüşdere, H. T., Artan, T., Güvenç, A., Dönmez, G., Mehmetoğlu, Ü., Celebi, M., ... Leonowicz, A.** (2013). Polysaccharopeptides of *Coriolus versicolor*: Physiological activity, uses, and production. *Bioresource Technology*, 47(2), 55–58. doi:10.1021/bk-2014-

- [17]. **Alahdad, Z., Ramezani, R., Aminlari, M., Majzoobi, M., Altikatoglu, M., Arioz, C., ... Mustafaev, M.** (2004). Interactions between heme proteins and dextran sulfate in layer-by-layer assembly films. *Journal of Dairy Science*, *108*(3), 82–92. doi:10.1021/jp049974u
- [18] **Tramontano, V. J., Thomas, M. E., & Coughlin, R. D.** (1997). Synthesis and coating properties of novel waterborne polyurethane dispersions. *Technology for Waterborne Coatings*, *663*, 164–182. doi:10.1021/bk-1997-0663.ch009
- [19] **Howard, G. T.** (2002). Biodegradation of polyurethane: A review. In *International Biodeterioration and Biodegradation* (Vol. 49, pp. 245–252). doi:10.1016/S0964-8305(02)00051-3
- [20] **Kumar, M., Chung, J. S., Kong, B. S., Kim, E. J., & Hur, S. H.** (2013). Synthesis of graphene-polyurethane nanocomposite using highly functionalized graphene oxide as pseudo-crosslinker. *Materials Letters*, *106*, 319–321. doi:10.1016/j.matlet.2013.05.059
- [21] **Noreen, A., Zia, K. M., Zuber, M., Tabasum, S., & Zahoor, A. F.** (2016). Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review. *Progress in Organic Coatings*, *91*, 25–32. doi:10.1016/j.porgcoat.2015.11.018
- [22] **Khudyakov, I. V., Zopf, D. R., & Turro, N. J.** (2009). Polyurethane Nanocomposites. *Designed Monomers Polymers*, *12*(4), 279–290. doi:10.1163/156855509X448253
- [23] **Parker, G. C.** (2005). Polyurethane adhesives. In *Handbook of Adhesion: Second Edition* (pp. 357–359). doi:10.1002/0470014229.ch15
- [24] **Petrović, Z. S., & Ferguson, J.** (1991). Polyurethane elastomers. *Progress in Polymer Science*. doi:10.1016/0079-6700(91)90011-9
- [25] **Modesti, M., & Lorenzetti, A.** (2001). Experimental method for evaluating isocyanate conversion and trimer formation in polyisocyanate-polyurethane foams. *European Polymer Journal*, *37*(5), 949–954. doi:10.1016/S0014-3057(00)00209-3
- [26] **Levine, F., Escarsega, J., & La Scala, J.** (2012). Effect of isocyanate to

hydroxyl index on the properties of clear polyurethane films.

Progress in Organic Coatings, 74(3), 572–581.

doi:10.1016/j.porgcoat.2012.02.004

- [27] **Delebecq, E., Pascault, J. P., Boutevin, B., & Ganachaud, F.** (2013). On the versatility of urethane/urea bonds: Reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane. *Chemical Reviews*. doi:10.1021/cr300195n
- [28] **Sonnenschein, M. F.** (2014). *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*. *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*. doi:10.1002/9781118901274
- [29] **F, N. I. F. M., & Shaabanz, A.** (2012). Synthesis and Characterization of Anionic Polyester-Polyurethane Dispersion as Environmentally-Friendly Waterbased Resins. *Jchr*, 1(2), 23–26. Retrieved from <http://www.jchr.org/index.php/JCHR/article/view/27>
<http://www.jchr.org/index.php/JCHR/article/download/27/14>
<http://www.jchr.org/index.php/JCHR/article/view/27/14>
- [30] **Feldman, J. M.** (2007). The managerial equation and innovation platforms: The case of Linköping and Berzelius Science Park. *European Planning Studies*, 15(8), 1027–1045. doi:10.1080/09654310701448162

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Tuğba YAZICI
Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul,22.10.1986
E-Posta : yazici_tuba@yahoo.com
Lisans : Kocaeli Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Tugba Yazıcı, Mithat Celebi, Ozgur Ceylan, Mehmet Arif Kaya, An Investigation Study Of Controlled Synthesis Of Polyester Polyols Having Different Molecular Weights, 1st International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences, Afyon Kocatepe University, Turkey, 21-22 Nisan, 2016

