



**BİTKİSEL YAĞLARDAN POLİOLLERİN SENTEZLENMESİ
VE ÜRETİLEN POLİÜRETANLARIN KARAKTERİZASYONU**

Yük. Müh. Ercan AYDOĞMUŞ

**Doktora Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Fethi KAMIŞLI
ARALIK-2019**

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİTKİSEL YAĞLARDAN POLİOLLERİN SENTEZLENMESİ
VE ÜRETİLEN POLİÜRETANLARIN KARAKTERİZASYONU

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Programı: Temel İşlemler ve Termodinamik

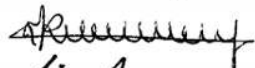
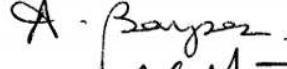
DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. Ercan AYDOĞMUŞ

(121118201)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 25.11.2019

Tezin Savunulduğu Tarih: 25.12.2019

Danışman:	Prof. Dr. Fethi KAMIŞLI (F.Ü.)	
Diğer Jüri Üyeleri:	Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ (F.Ü.)	
	Prof. Dr. Filiz KAR (F.Ü.)	
	Prof. Dr. Ahmet BAYSAR (İ.Ü.)	
	Dr. Öğr. Üyesi Hakan YOĞURTÇU (M.Ü.)	

ÖNSÖZ

Çalışmalarında destek ve yardımlarını esirgemeyen hocam Prof. Dr. Fethi KAMIŞLI'ya ve eğitimimde katkıları olan bütün hocalarıma teşekkür eder saygılarımı sunarım. Tez çalışmaları 1512 TÜBİTAK 2170159 ve FÜBAP MF.16.53 numaralı projelerle desteklenmiştir.

Desteğini her zaman üzerimde hissettiğim aileme çok teşekkür ederim.

Ercan AYDOĞMUŞ
ELAZIĞ-2019



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	X
TABLoların LİSTESİ	XIV
KISALTMALARIN ve SEMBOLLERİN LİSTESİ	XV
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimerlerin Tanımlanması	1
1.2. Polimerlerin Kullanım Alanları	1
1.3. Monomerler	1
1.4. Polimerlerin Sınıflandırılması	1
1.4.1. Molekül Ağırlıklarına Göre Polimerler	2
1.4.2. Doğal ve Sentetik Polimerler.....	2
1.4.3. Organik ve Anorganik Polimerler	2
1.4.4. Termoset ve Termoplastik Polimerler	2
1.4.5. Zincir Yapılarına Göre Polimerler.....	3
1.4.6. Zincire Bağlı Gruplara Göre Polimerler	3
1.4.7. Sentezlenme Şekillerine Göre Polimerler.....	3
1.5. Polimerlerin Sentezi	4
1.5.1. Basamaklı Polimerizasyon	4
1.5.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu	4
1.6. Polimerizasyon Prosesleri.....	5
1.6.1. Yağın Polimerizasyonu	5
1.6.2. Çözelti Polimerizasyonu	6
1.6.3. Süspansiyon Polimerizasyonu	7
1.6.4. Emülsiyon Polimerizasyonu	8
2. YAĞLAR	9
2.1. Yağların Tanımı ve Yapı Taşları	9
2.2. Yağ asitleri.....	9
2.3. Yağ Asitlerinin Genel Yapısı	10
2.3.1. Doymuş n-Yağ Asitleri.....	10
2.3.2. Doymamış Yağ Asitleri	11
2.3.2.1. Çift Bağ İçeren (Alken) Yağ Asitleri	11
2.3.2.2. Monoen Yağ Asitleri	11
2.3.2.3. Konjuge Yağ Asitleri.....	12
2.3.2.4. Halka İçeren Yağ Asitleri	13
2.3.2.5. Dallanmış Zincir Yapılı Yağ Asitleri	13
2.4. Ticari Olarak Kullanılan Başlıca Yağlar	14
2.4.1. Mısır Yağı.....	14
2.4.2. Zeytinyağı.....	14
2.4.3. Pamuk Tohumu Yağı.....	14
2.4.4. Kolza Tohumu Yağı	14
2.4.5. Soya Yağı	15
2.4.6. Ayçiçek Yağı	15
2.4.7. Ketan Tohumu Yağı	15
2.4.8. Fındık Yağı.....	16

2.4.9.	Ceviz Yağı	16
2.4.10.	Hint Yağı	16
2.5.	Yağlarda Genel Analiz Yöntemleri	16
2.5.1.	Su Tayini	16
2.5.2.	Yoğunluk Tayini.....	17
2.5.3.	Kırılma İndeksi Tayini.....	17
2.5.4.	Erime Noktası Tayini.....	17
2.5.5.	Katı-Sıvı Oranı Tayini	17
2.5.6.	İyot Değeri Tayini	17
2.5.7.	Yağ Asiti Esterlerinin Gaz-Sıvı Kromatografisi	18
2.5.8.	Diğer Kromatografik Yöntemler	18
2.5.9.	Trigliserid Analizi	18
2.5.10.	Serbest Yağ Asitleri.....	18
2.5.11.	Okside Olmuş Lipitler	18
2.5.12.	Adsorpsiyon Kromatografisi	18
2.5.13.	IR Spektrofotometre	19
2.6.	Yağ Kimyasalları Bazlı Poliöl Bileşikleri	19
3.	BİTKİSEL YAĞ BAZLI POLİOL ve POLİÜRETAN ÜRETİMİ	20
3.1.	Zincir Uzatma Reaktifi	21
4.	MATERYAL ve METOD.....	35
4.1.	Karışımın Hazırlanması.....	36
4.2.	Temel Kimyasal Reaksiyonlar ve Gaz Oluşumu.....	38
4.3.	Tersiyer Aminlerin Kullanımı	40
4.4.	Soğutucu ve Köpürme Ajanı Kullanımı	40
4.5.	ASTM D 4274-D Metodu ile Hidroksil Değeri Tayini	43
4.6.	Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	47
5.	BULGULAR	48
5.1.	Taguchi Deney Optimizasyonu	48
5.2.	Hidrojen Peroksitin Etkisi	51
5.3.	Kullanılan Bitkisel Yağlar ve Onların Poliolları	52
5.4.	Poliollerin Zamanla Hidroksil Sayısının Değişimi.....	53
5.5.	Tersiyer Aminlerin Optimizasyonu	55
5.6.	Silikonun Etkisi	55
5.7.	Kalay Oktoat Optimizasyonu	56
5.8.	Suyun Etkisi.....	57
5.9.	Deneylerde Kullanılan Katkı ve Dolgu Maddeleri.....	58
5.10.	Bitkisel Yağların ve Poliollerinin FTIR Spektrumları	58
5.11.	Sentezlenen Poliüretanların FTIR Spektrumları	65
5.12.	TGA Analizleri	70
5.13.	Isı İletim Katsayısı Ölçümleri	73
5.14.	Bitkisel Yağlardan Elde Edilen Poliollerin Reolojik Özellikleri.....	74
5.15.	Kanola Yağı ve Poliölünün Model Korelasyon Katsayıları	92
5.16.	Çekme Testi.....	93
5.17.	Gözeneklilik ve Isıl İletkenlik Modeli.....	100
5.18.	Yanmazlık Testi.....	103
5.19.	Poliüretanın Katkı Maddeleri ile Isı İletim Katsayısının Değişimi	106
5.20.	Tanecik Boyutunun Isı İletim Katsayısına Etkisi	108
5.21.	Poliüretanların SEM Görüntüleri ve EDX Verileri	109
5.22.	Katkı Maddelerinin Poliüretanın Hücre Yapısına Etkileri	121

5.23.	Farklı Hidroksil Sayılı Poliüretanın SEM Görüntüleri ve Isı İletim Katsayıları..	129
5.24.	Yağ Cinsinin Poliüretan Malzeme Üzerindeki Etkisi	131
6.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER	134
	KAYNAKLAR	138
	ÖZGEÇMİŞ	141



ÖZET

Bu çalışmada, farklı bitkisel yağlardan elde edilen poliollardan poliüretan üretimi araştırılmıştır. Kanola, pamuk, ayçiçek, mısır, fındık, ketencik, soya ve zeytinyağı gibi bitkisel yağlar poliöl üretiminde kullanılmıştır. Bitkisel yağlara epoksilleme, hidroksilleme, nötralizasyon ve saflaştırma işlemleri yapılarak bitkisel yağ bazlı polioller elde edilmiştir. Bitkisel yağlardan poliöl üretiminde, hidroksil sayısı üzerinde etkin olan -hidrojen peroksit miktarı ve reaksiyon süresi gibi parametreler optimize edilmiştir. Aynı koşullarda farklı bitkisel yağların hidroksil sayılarının da farklı olduğu görülmüştür.

Farklı sıcaklıklarda hem bitkisel yağların hem de bitkisel yağlardan elde edilen poliollerin reolojik özellikleri belirlenmiştir. Hem bitkisel yağ hem de bu yağdan elde edilen poliölün viskoziteleri ile sıcaklık arasında kolerasyonlar geliştirilmiştir.

Üretilen poliüretanın mekanik mukavemeti, yoğunluğu, ısı iletkenliği, gözenek yapısı, yanmazlığı, çapraz bağ yapısı, termal kararlılığı gibi özellikleri karakterize edilmiştir. Ayrıca mermer, melamin fabrikası atıkları ve bazı inorganik katkı maddelerinin poliüretanın özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Kanola, ayçiçek, mısır, pamuk, fındık ve soya yağından elde edilen bitkisel yağ bazlı polioller poliüretan üretiminde daha pozitif sonuçlar vermişlerdir. Ketencik ve zeytinyağı bazlı polioller ile üretilen poliüretanlarda çapraz bağ yapısı, mekanik dayanım, ısı iletkenlik ve gözeneklilik negatif etkilenmiştir. Bitkisel yağ bazlı poliöl ve poliüretan sentezlenirken; sıcaklık, nem, ham madde, katkı maddeleri, katalizörler, karıştırma hızı ve basınç gibi parametrelerin optimum ve sabit değerlerde tutulmasının gerekli olduğu görülmüştür. Çünkü maksimum verim elde etmek için her bir parametrenin uygun değerlerde olması gerekmektedir.

Bitkisel yağ bazlı poliollara uygun katalizör, başlatıcı ve katkı maddeleri ilave edilerek poliüretan üretimi için karışım hazırlanmıştır. İlk olarak bitkisel yağ bazlı poliola oda sıcaklığında katkı maddeleri ilave edilerek karışım homojen hale getirilmiştir. Karışımın homojen olması için ilave edilen katkı maddelerinin boyutu önemlidir. Su, silikon ve amin katalizörleri optimize edilmiş oranlarda ayrı bir yerde karıştırılıp hazırlanmıştır. Poliüretan üretimi için karışıma izosiyanat ve kalay oktoat optimum oranlarda ilave edilmiştir. Sırasıyla katkı maddeleri, su, silikon, amin, kalay oktoat ve izosiyanat bileşenleri bitkisel yağ bazlı poliöl içerisine ilave edilmiştir.

Diğer tüm parametreler sabit tutularak, aynı hidroksil sayısına sahip bitkisel yağ bazlı polioller kullanılarak, yağ cinsinin poliüretan malzeme üzerinde etkisi araştırılmıştır. Aynı koşullarda farklı yağ temelli polioller kullanılarak üretilen poliüretanın hücre yapısı, çapraz bağ yapısı ve mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır.

Hidroksil sayısının poliüretan malzeme üzerindeki etkisini araştırmak amacı ile diğer etkin parametreler sabit tutularak, farklı hidroksil sayılı kanola yağı bazlı polioller kullanılarak poliüretanlar üretilmiştir. Elde edilen poliüretanların gözenek morfolojisi, bağ yapısı ve mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır. Optimum hidroksil sayısında elde edilen poliüretanın gözenekleri homojen, açık ve çapraz bağ yapısının güçlü olduğu görülmüştür. Düşük hidroksil sayılı poliollerle üretimlerde gözenekler kapalı ve yumuşak iken yüksek hidroksil sayılı poliollerde kırılabilirlik artmış ve mekanik dayanım düşmüştür.

Katkı maddesinin tanecik boyutunun ısı iletim katsayısına etkisi de incelenmiştir. Kullanılan katkı maddesinin tanecik çapı arttıkça, poliüretanın ısı iletim katsayısının da arttığı gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bitkisel yağlar, Bitkisel yağ bazlı polioller, Poliüretan.

SUMMARY

Synthesis of Polyols from Vegetable Oils and Characterization of the Produced Polyurethanes

In this study, the production of flexible polyurethane from polyols obtained from different vegetable oils has been investigated. Canola, cotton, sunflower, corn, nuts, linseed, soybean and olive vegetable oils have been used in the production of polyol. Polyols based vegetable oil were obtained by applying processes of epoxidation, hydroxylation, neutralization and purification. In the polyols production from the vegetable oils, the effective parameters such as hydrogen peroxide and reaction time on the hydroxyl numbers have been optimized. It was observed that the hydroxyl numbers of polyols produced from different vegetable oils are different from one another.

Rheological properties of both vegetable oils and the polyols obtained from those vegetables oils were determined at different values of temperatures. The correlations between the viscosities and the temperature have been developed for both the vegetable oils and the polyols obtained from those vegetable oils.

Mechanical strength, density, thermal conductivity, pore structure, flammability, crosslink structure, thermal stability of the produced polyurethane has been characterized. In addition, the effects of marble, melamine factory wastes and some inorganic additives on the properties of polyurethane were investigated.

The vegetable oil based polyols obtained from canola, sunflower, corn, cotton, hazelnut and soybean oil gave more positive results in polyurethane production. The cross-linking structure, mechanical strength, thermal conductivity and porosity were negatively affected in the polyurethanes produced from linseed and olive oil based polyols. It was observed that the parameters such as the temperature, humidity, raw material, additives, catalysts, mixing speed and pressure should be kept at constant at the optimum values in vegetable oils-based polyols and polyurethane synthesis since in order to obtain the maximum yield, each parameter is required to be at a suitable value.

Formulation was prepared for the production of polyurethane by adding suitable catalysts, initiators and additives to vegetable oil based polyols. First, the additives are added into the vegetable oil-based polyols at room temperature and then the mixture was homogenously stirred. The size of the additives is important for the homogeneity of the

mixture. The mixtures of water, silicon and amine catalysts were prepared by taking the optimized proportion of each one in a different vessel. Isocyanate and stannous octoate were added in the optimized proportions for polyurethane production. The additives, water, silicon, amine, stannous octoate and isocyanate components were added to the vegetable oil-based polyol, respectively.

The effects of types of oils on the polyurethane material were investigated by using vegetable oil-based polyols having the same hydroxyl number while keeping all other effective parameters constant. The cell structure, crosslink structure and mechanical properties of polyurethane produced by using different vegetable oil-based polyols at the same conditions were compared each other.

With aim of investigating the effect of hydroxyl numbers on the polyurethane, polyols, produced from canola oils, with different hydroxyl numbers have been used in the production of polyurethane while keeping the other effective parameters constant. It was observed that the pores of the obtained polyurethane were homogeneous, open and strong cross-linked while the number of hydroxyls was at the optimum values in vegetable oil-based polyols. In the production with polyols having low hydroxyl number, pores are closed and soft, while in that with the polyols having high hydroxyl numbers increase fragility and decrease mechanical strength.

The effect of the particle size of the additive on the thermal conductivity was also investigated. It was observed that as the particle diameter of the used additive increased, the thermal conductivity of the polyurethane also increased.

Key Words: Vegetable oils, Vegetable oil based polyol, Polyurethane.

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1. Poliöl ve izosiyanatın reaksiyonu ile poliüretan üretimi	24
Şekil 3.2. Poliüretanda sert ve yumuşak yapılar.....	25
Şekil 3.3. Esnek poliüretan süngerin çapraz bağ yapısı	25
Şekil 3.4. Ticari olarak kullanılan başlıca izosiyanatlar	26
Şekil 3.5. Bazı ticari polioller	26
Şekil 3.6. Bitkisel yağın epoksillenme ve hidroksillenme reaksiyonu	32
Şekil 3.7. Poliöl ve izosiyanat arasında gerçekleşen jelleşme reaksiyonu	32
Şekil 3.8. Su ile izosiyanat arasında gerçekleşen şişme (kabarma) reaksiyonu	33
Şekil 3.9. Poliöl ile izosiyanatın jelleşme reaksiyonunu katalizleyen kalay oktoat	33
Şekil 4.1. Bitkisel yağların epoksilleme basamağı	41
Şekil 4.2. Epoksillenmiş bitkisel yağın ayırma hunisinde fazlarına ayrılması.....	42
Şekil 4.3. Safsızlıkların vakumlu döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılması	43
Şekil 4.4. Kanola yağından elde edilen poliöl ile poliüretan esnek sünger üretimi	44
Şekil 4.5. Isı iletim katsayısı ölçüm cihazı	45
Şekil 4.6. Sıcaklık, basınç ve karıştırma hızı kontrol edilebilen reaktör	45
Şekil 4.7. Brookfield (DV II +) döner viskozimetre ölçüm cihazı	46
Şekil 4.8. Shimadzu FTIR spektrum ölçüm cihazı	46
Şekil 4.9. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) cihazı	47
Şekil 5.1. Kanola yağından elde edilen poliöl için optimizasyon şartları	50
Şekil 5.2. Kanola yağı bazlı polioldan poliüretan üretimi için optimizasyon şartları	50
Şekil 5.3. Hidrojen peroksitin kanola yağı bazlı polioldaki hidroksil sayısına etkisi	51
Şekil 5.4. Ayçiçek ve mısır yağından elde edilen poliölün hidroksil sayısının zamanla değişimi	53
Şekil 5.5. Kanola ve pamuk yağından elde edilen poliölün hidroksil sayısının zamanla değişimi	53
Şekil 5.6. Soya ve ketencik yağından elde edilen poliölün hidroksil sayısının zamanla değişimi	54
Şekil 5.7. Fındık ve zeytinyağından elde edilen poliölün hidroksil sayısının zamanla değişimi	54
Şekil 5.8. Fındık yağının FTIR spektrumu	59
Şekil 5.9. Kanola yağının FTIR spektrumu	59
Şekil 5.10. Mısır yağının FTIR spektrumu	60
Şekil 5.11. Ayçiçek yağının FTIR spektrumu	60
Şekil 5.12. Zeytinyağının FTIR spektrumu	61
Şekil 5.13. Pamuk yağının FTIR spektrumu	61
Şekil 5.14. Soya yağının FTIR spektrumu	62
Şekil 5.15. Ketencik yağının FTIR spektrumu	62
Şekil 5.16. Epoksillenmiş ve hidroksillenmiş zeytinyağı bazlı poliölün FTIR spektrumu .	63
Şekil 5.17. Epoksillenmiş ve hidroksillenmiş kanola yağı bazlı poliölün FTIR spektrumu	63
Şekil 5.18. Epoksillenmiş ve hidroksillenmiş mısır yağı bazlı poliölün FTIR spektrumu..	64
Şekil 5.19. Ticari beyaz poliöl (44-46 hidroksil sayılı) FTIR spektrumu	64
Şekil 5.20. Şeffaf ticari poliöl (44-46 hidroksil sayılı) FTIR spektrumu	65
Şekil 5.21. Kanola yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın FTIR spektrumu	65
Şekil 5.22. Kanola yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın FTIR spektrumu (2.d)....	66
Şekil 5.23. Atık kanola yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın FTIR spektrumu	66
Şekil 5.24. Zeytinyağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın FTIR spektrumu	67

Şekil 5.25. Mısır yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın FTIR spektrumu	67
Şekil 5.26. Ticari polioldan elde edilen poliüretanın FTIR spektrumu	68
Şekil 5.27. Soya yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın FTIR spektrumu	68
Şekil 5.28. Fındık yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın FTIR spektrumu	69
Şekil 5.29. Dimetil formamitten çözünmüş poliüretanın FTIR spektrumu	69
Şekil 5.30. Kanola yağı bazlı polioldan üretilen poliüretanın TGA görüntüsü	70
Şekil 5.31. Atık kanola yağı bazlı polioldan üretilen poliüretanın TGA görüntüsü	70
Şekil 5.32. Zeytinyağı bazlı polioldan üretilen poliüretanın TGA görüntüsü	71
Şekil 5.33. Mısır yağı bazlı polioldan üretilen poliüretanın TGA görüntüsü	71
Şekil 5.34. Ticari polioldan üretilen poliüretanın TGA görüntüsü	72
Şekil 5.35. Ketencik yağı bazlı polioldan üretilen poliüretanın TGA görüntüsü	72
Şekil 5.36. Fındık yağı bazlı polioldan üretilen poliüretanın TGA görüntüsü	73
Şekil 5.37. Farklı sıcaklıklarda ayçiçek yağının viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi	83
Şekil 5.38. Farklı sıcaklıklarda ayçiçek yağından elde edilen poliölün viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi	83
Şekil 5.39. Farklı sıcaklıklarda fındık yağının viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi	84
Şekil 5.40. Farklı sıcaklıklarda fındık yağından elde edilen poliölün viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi	84
Şekil 5.41. Farklı sıcaklıklarda kanola yağının viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi	85
Şekil 5.42. Farklı sıcaklıklarda kanola yağından elde edilen poliölün viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi	85
Şekil 5.43. Farklı sıcaklıklarda ketencik yağının viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi	86
Şekil 5.44. Farklı sıcaklıklarda ketencik yağından elde edilen poliölün viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi	86
Şekil 5.45. Farklı sıcaklıklarda mısır yağının viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi	87
Şekil 5.46. Farklı sıcaklıklarda mısır yağından elde edilen poliölün viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi	87
Şekil 5.47. Farklı sıcaklıklarda pamuk yağının viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi	88
Şekil 5.48. Farklı sıcaklıklarda pamuk yağından elde edilen poliölün viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi	88
Şekil 5.49. Farklı sıcaklıklarda soya yağının viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi	89
Şekil 5.50. Farklı sıcaklıklarda soya yağından elde edilen poliölün viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi	89
Şekil 5.51. Farklı sıcaklıklarda zeytinyağının viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi	90
Şekil 5.52. Farklı sıcaklıklarda zeytinyağından elde edilen poliölün viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi	90
Şekil 5.53. Farklı sıcaklıklarda ticari poliölün viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi	91
Şekil 5.54. Bitkisel yağ bazlı poliüretan standart numunelerin çekme testi ölçümleri	94
Şekil 5.55. Uygulanan kuvvete bağlı ayçiçek yağı bazlı poliüretanın deformasyonu	94
Şekil 5.56. Uygulanan kuvvete bağlı ketencik yağı bazlı poliüretanın deformasyonu	95

Şekil 5.57. Uygulanan kuvvete bağlı mısır yağı bazlı poliüretanın deformasyonu.....	95
Şekil 5.58. Uygulanan kuvvete bağlı pamuk yağı bazlı poliüretanın deformasyonu	96
Şekil 5.59. Uygulanan kuvvete bağlı zeytinyağı bazlı poliüretanın deformasyonu	96
Şekil 5.60. Uygulanan kuvvete bağlı soya yağı bazlı poliüretanın deformasyonu.....	97
Şekil 5.61. Uygulanan kuvvete bağlı fındık yağı bazlı poliüretanın deformasyonu	97
Şekil 5.62. Uygulanan kuvvete bağlı kanola yağı bazlı poliüretanın deformasyonu	98
Şekil 5.63. Uygulanan kuvvete bağlı atık kanola yağı bazlı poliüretanın deformasyonu ...	98
Şekil 5.64. Uygulanan kuvvete bağlı % 20 CaCO ₃ içeren kanola yağı bazlı poliüretanın deformasyonu	99
Şekil 5.65. Uygulanan kuvvete bağlı ticari polioldan elde edilen poliüretanın deformasyonu	99
Şekil 5.66. Esnek poliüretan süngerin iki boyutlu en küçük birim gözeneklilik modeli..	101
Şekil 5.67. Esnek poliüretan süngerin iki boyutlu gözeneklilik modeli.....	102
Şekil 5.68. Poliüretanın iki boyutlu ısı iletkenlik modeli	103
Şekil 5.69. Kanola yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın yanmazlık test numunesi.....	103
Şekil 5.70. Yanmazlık test cihazının önden görünüşü	104
Şekil 5.71. Kanola yağı bazlı poliüretanın farklı katkı maddeleri ile ısı iletim katsayısının değişimi	106
Şekil 5.72. Katkı maddelerinin kanola yağı bazlı poliüretanın ısı iletim katsayısına etkisi	106
Şekil 5.73. Kanola yağı bazlı poliüretan için katkı maddelerinin ısı iletim katsayısına etkisi	107
Şekil 5.74. Katkı maddelerinin kanola yağı bazlı poliüretanın ısı iletim katsayısına etkisi	107
Şekil 5.75. Kanola bazlı poliüretanın katkı maddeleri ile ısı iletim katsayısının değişimi	108
Şekil 5.76. Kanola bazlı poliüretanın katkı maddeleri ile ısı iletim katsayısının değişimi	108
Şekil 5.77. Katkı maddesinin (melamin) tanecik çapının ısı iletkenliğe etkisi	109
Şekil 5.78. Kanola yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri.....	110
Şekil 5.79. Kanola yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri (2. deneme).....	111
Şekil 5.80. Atık kanola yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri.....	112
Şekil 5.81. Zeytinyağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri.....	113
Şekil 5.82. Mısır yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri.....	114
Şekil 5.83. Ticari polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri...	115
Şekil 5.84. Soya yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri.....	116
Şekil 5.85. Fındık yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri.....	117
Şekil 5.86. Ketencik yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü.....	118
Şekil 5.87. Atık ketencik yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü..	118
Şekil 5.88. Ayçiçek yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü.....	119
Şekil 5.89. Atık ayçiçek yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü...	119
Şekil 5.90. Pamuk yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü.....	120

Şekil 5.91. Alüminyum amonyum sülfat katkılı bitkisel yağ bazlı poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri.....	121
Şekil 5.92. Sodyum bifosfat katkılı bitkisel yağ bazlı poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri.....	122
Şekil 5.93. Kalsiyum bifosfat katkılı bitkisel yağ bazlı poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri.....	123
Şekil 5.94. Kalsiyum fosfat katkılı bitkisel yağ bazlı poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri.....	124
Şekil 5.95. Perlit katkılı bitkisel yağ bazlı poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri	125
Şekil 5.96. Mermer fabrikası atığı katkılı bitkisel yağ bazlı poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri	126
Şekil 5.97. Melamin katkılı bitkisel yağ bazlı poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri.....	127
Şekil 5.98. Ticari Qcel katkılı bitkisel yağ bazlı poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri	128
Şekil 5.99. Amonyum polifosfat katkılı bitkisel yağ bazlı poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri	129
Şekil 5.100. Farklı hidroksil sayılı kanola yağı bazlı poliollerin SEM görüntüleri	130
Şekil 5.101. Kanola yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın hidroksil sayısı ile ısı iletim katsayısının değişimi	131
Şekil 5.102. Yağ cinsinin poliüretan yapısı üzerindeki etkisi	132

TABLolarIN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 5.1. Kanola yağından elde edilen poliölün optimizasyon deneyleri ve sonuçları ..	48
Tablo 5.2. Kanola yağı bazlı poliüretanın optimizasyon deneyleri ve sonuçları	49
Tablo 5.3. Kullanılan ticari bitkisel yağların özellikleri.....	52
Tablo 5.4. Bitkisel yağlardan elde edilen poliollerin hidroksil değerleri	52
Tablo 5.5. Kullanılan amin miktarlarına bağlı olarak reaksiyon sürelerinin değişimi	55
Tablo 5.6. Kullanılan kalay oktoat miktarlarına göre optimizasyonlar	57
Tablo 5.7. Kullanılan su miktarına göre poliüretanın yoğunluğunun değişimi.....	58
Tablo 5.8. Soya yağı ve poliölünün reolojik ölçümleri	74
Tablo 5.9. Pamuk yağı ve poliölünün reolojik özellikleri	75
Tablo 5.10. Zeytinyağı ve poliölünün reolojik ölçümleri.....	76
Tablo 5.11. Fındık yağı ve poliölünün reolojik ölçümleri.....	77
Tablo 5.12. Ayçiçek yağı ve poliölünün reolojik ölçümleri.....	78
Tablo 5.13. Mısır yağı ve poliölünün reolojik ölçümleri	79
Tablo 5.14. Ketencik yağı ve poliölünün reolojik ölçümleri.....	80
Tablo 5.15. Kanola yağı ve poliölünün reolojik ölçümleri.....	81
Tablo 5.16. Ticari poliölün reolojik özellikleri	82
Tablo 5.17. Kanola yağı için model korelasyon katsayıları	92
Tablo 5.18. Kanola yağından elde edilen poliöl için model korelasyon katsayıları.....	93
Tablo 5.19. Saf ve katkılı poliüretanların yanmazlık verileri	105
Tablo 5.20. Katkılı kanola yağı bazlı poliüretanların yanmazlık verileri.....	105
Tablo 5.21. Bitkisel yağ bazlı poliüretanların farklı yoğunlukta ısı iletim katsayıları	133

KISALTMALARIN ve SEMBOLLERİN LİSTESİ

DMF	: Dimetilformamid
MDI	: Metilendifenil diizosiyanat
TDI	: Toluen diizosiyanat
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınım Yöntemi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
EDX	: Enerji Yayılımlı X-Işını
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
ASTM	: Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
TLS	: Isıl İletkenlik Cihazı
Qcel	: İçi Boş İnorganik Mikroküreler
ANSYS	: Simulasyon Yazılım Programı
Pa	: Paskal
N	: Newton
k	: Isı İletim Katsayısı
r	: Isıl Direnç
I	: Akım
q	: Güç
t	: Zaman
T	: Sıcaklık
μ	: Viskozite
τ	: Kayma Gerilmesi
a, b, c	: Korelasyon Katsayıları
$\dot{\gamma}$	: Kayma Hızı

1. GİRİŞ

1.1. Polimerlerin Tanımlanması

Polimer, tekrarlanan yapısal kümelerin oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı bileşikler olarak tanımlanmıştır. Polimer adı ise "poli (çok) + meros (parçalı)" olarak Latince'den gelmektedir. Polimeri oluşturan her bir küçük molekül ise monomer olarak adlandırılır. Polimerler, birçok küçük molekülün bir araya gelmesiyle oluşan makro moleküllerdir.

1.2. Polimerlerin Kullanım Alanları

Sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretimlerine başlanmadan önce insanlar; giyim veya dokuma amaçlı gereksinimlerini yün, pamuk, keten türü doğal liflerden sağlamışlar, günlük hayatta kullandıkları çoğu malzemeyi ise çelik, cam, odun, taş, tuğla, çimento gibi maddelerden yapmışlardır. Daha sonra plastik poşet, plastik tabak, sentetik kumaş, suni deri olarak adlandırılan ürünler kullanılmaya başlanmıştır. Sözü edilen ürünler, sentetik yollarla elde edilen polimerlerden yapılır. Yün, pamuk, keten türü doğal lifler ve doğal kauçuğun temel yapısı da polimerdir.

Polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak farklı yapı ve özelliklerde polimerler sentezlenmiş ve bu polimerlerden yapılan ürünler hızla; metal ve seramik türü malzemelerin yerlerini almışlardır.

1.3. Monomerler

Monomerler, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelerdir. Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Polietilen, polipropilen, polistiren, polivinil klorür, poliüretan gibi birçok polimer monomerlerin bir araya gelmesiyle uzun zincirli yapılar oluşturmaktadır.

1.4. Polimerlerin Sınıflandırılması

Molekül ağırlıklarına göre (oligomer, makromolekül), doğada bulunup bulunmamasına göre (doğal, yapay), organik ya da anorganik olmalarına göre, ısıya karşı gösterdikleri davranışa göre, zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre (düz, dallanmış, çapraz bağlı, kristal, amorf polimerler), zincir yapısına göre (homopolimer, kopolimer), sentezlenme şekillerine göre polimerler sınıflandırılmaktadır [1].

1.4.1. Molekül Ağırlıklarına Göre Polimerler

Polimerleşme reaksiyonları esnasında monomerlerin, diğer monomerlerle ya da ortamda daha önce tepkime vermiş ve belli bir molekül ağırlığına ulaşmış moleküllerle uzun zincirli yapılar oluşturduğu görülmektedir. Oluşan zincirlerin büyüklükleri, türlerin moleküler yapılarından, tepkime verme yollarına ve sentez şekillerine kadar, pek çok faktöre bağlıdır. Eğer polimer zinciri yeterince büyümemişse, bu tip polimerler oligomer olarak adlandırılır.

Doğal makro moleküller olmaksızın doğadaki hayatın devamı düşünülemez. Çünkü hayatın kendisini oluşturan temel elemanlar bu moleküllerdir. En iyi bilinen ve hemen akla gelen örneklerin bazıları proteinler, selüloz, keratin gibi doğal makro moleküllerdir [1].

1.4.2. Doğal ve Sentetik Polimerler

Doğada kendiliğinden oluşan kauçuk, selüloz, protein gibi polimerik yapıda bazı doğal polimerler bulunmaktadır. Önemli doğal polimerlerden birisi doğal kauçuktur. Bitki ve ağaçların temel yapısını oluşturan selüloz, doğada en bol bulunan bir başka önemli doğal polimerdir.

Bazı uygulamalarda ise doğal polimerlerin kimyasal yapıları değiştirilerek başka özelliklere sahip polimerler hazırlanır. Bunlara sentetik polimerler denir. Küçük moleküllerden yola çıkılarak hazırlanan ilk sentetik polimer fenol ve formaldehitten sentezlenen bakalittir. Bakalit, 1909 yılında Leo Baekeland tarafından ticari ürün haline getirilmiş ve vana parçaları, bıçak veya alet sapları, düğme gibi kalıplanarak hazırlanan parçaların yapımında kullanılmıştır [1].

1.4.3. Organik ve Anorganik Polimerler

Anorganik polimerlerde esas zincir karbona dayalı yapıya sahip değildir ve genellikle organik polimerlere göre ısıya daha dayanıklı ve daha serttir.

1.4.4. Termoset ve Termoplastik Polimerler

Uzun zincirler halinde bulunan lineer ya da dallanmış zincirlerden oluşan polimer sistemlerine aynı zamanda termoplastik adı da verilmektedir. Yüksek oranda çapraz bağ içeren sistemler ise termosetler olarak tanımlanır. Termoplastik bir malzeme sıcaklık artışı ile eriyerek şeklini değiştirebilir ve böylece kalıplara dökülebilmesi mümkün olur. Oysa yüksek oranda çapraz bağ içeren bir yapının sıcaklık artışı ile böyle bir değişim geçirmesi

(zincirlerin hareketli olmayışı nedeniyle) zordur ve sıcaklığın artışı bu tür malzemelerin (erimesine değil) malzemenin parçalanmasına neden olur [1].

1.4.5. Zincir Yapılarına Göre Polimerler

Polimerler; lineer, dallanmış ve ağ yapılı olarak da tanımlanırlar. Lineer polimerde hiçbir dallanma yoktur. Graft kopolimerler dallanmış polimerlerin bir örneğidir. Ağ yapılı polimerler, difonksiyonlu monomerler yerine, polifonksiyonlu monomerler kullanıldığında meydana gelirler. Ağ polimerler ayrıca çapraz bağlı polimerleri de kapsarlar. Çünkü çapraz bağlanmayla polimer zincirleri hareketliliklerini kaybederler. Bu nedenle erimeyecekleri ya da akmayacakları için kalıpla da şekillendirilemezler. Bu tür polimerler termoset polimerler olarak sınıflandırılır.

1.4.6. Zincire Bağlı Gruplara Göre Polimerler

Tek tür birimlerden oluşan polimer zinciri homopolimer, iki ya da daha fazla monomer içeren polimerler ise kopolimer olarak adlandırılırlar. Gerçi kopolimerler genellikle farklı monomerlerin düzensiz birleşmesinden oluşarak rastgele kopolimeri oluştururlar. Bununla beraber, alternatif, blok, graft ve steroblok kopolimerler bu kuralın dışındadır. Alternatif kopolimerde monomer birimleri birbiri ardına gelir. Blok kopolimer, farklı homopolimerlerin uzun segmentlerini içerir. Graft kopolimer ya da diğer bir deyimle aşı kopolimer ise asıl mevcut bir polimer zinciri üzerinde bir dallanma olarak ikinci bir monomer içerir.

1.4.7. Sentezlenme Şekillerine Göre Polimerler

Her gün gelişen yeni polimer sentez yöntemleri sayesinde elde edilmiş binlerce polimere her gün yenileri ilave edilmektedir. Günlük hayatın hemen her alanında rastlanan polimerik malzemeler, hayatın vazgeçilmez parçaları olmuşlardır. Polimerik malzemelerin bu kadar geniş kullanım alanlarına sahip olmalarının nedeni, yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olmasından ve ekonomik olarak elde edilebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması, monomerlerin kendi kendileriyle ve diğer monomerlerle bağlanmalarında, bağlanma şekillerinin ve bağlanma miktarlarının fazlalığının bir sonucudur. Ayrıca istenilen fonksiyonlara sahip polimerler de uygun fonksiyonel gruplu monomerler kullanılarak kolayca hazırlanabilir.

1.5. Polimerlerin Sentezi

Polimerlerin sentezinde farklı kimyasal tepkimelerden yararlanılır. Bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından basamaklı polimerizasyon, katılma polimerizasyonu olarak ikiye ayrılır.

Basamaklı polimerizasyonda polimerizasyon ortamında bulunan monomerler birbiriyle tepkimeye girer. Tepkime ortamında polimer zincirleri adım adım ve yavaş bir şekilde büyür ve yüksek molekül zincirine sahip polimer, polimerizasyonun sonlarına doğru elde edilir.

Katılma polimerizasyonunda ise monomerler aktif merkezlere birer birer katılarak polimer zincirlerini büyütür, polimerizasyon süresince zincir büyüklüğü fazla değişmez [1].

1.5.1. Basamaklı Polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyon kondenzasyon, Michael katılması, Friedel-Craft katılması, Diels-Alder katılması, üretan oluşumu gibi organik tepkimeler üzerinden ilerleyebilmektedir. Sözü edilen tepkimeler içerisinde en sık kullanılanı ve laboratuvar ya da endüstride basamaklı polimer üretimine en uygunu kondenzasyon tepkimeleridir.

Kondenzasyon tepkimeleri, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde gerçekleşir. Fonksiyonel grup bir molekülün kimyasal tepkimelere katılan kısmıdır.

Kondenzasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondenzasyon sırasında H_2O , HCl , NH_3 gibi yan ürünler oluşur. Örneğin, etanol ile asetik asit reaksiyonu sonucu etil asetat oluşurken yan ürün olarak su açığa çıkar.

Basamaklı polimerizasyonda polimer zincirleri, fonksiyonel gruplar üzerinden ilerleyen tepkimelerle adım adım ve yavaş bir şekilde büyürler. Polimerizasyonun başlamasından sonra belli bir aşamada ortamda monomer, dimer türü küçük moleküller kalmaz, yüksek mol kütleli polimer ise ancak polimerizasyon sonlarına doğru elde edilir. Sözü edilen davranışlar, basamaklı polimerizasyonun tipik özellikleridir [1].

1.5.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda, monomer molekülleri aktif bir merkeze birer birer katılarak polimer zincirini oluştururlar. Zincir büyümesi ve sonlanması birlikte yürüdüğü için polimerizasyonun her aşamasında ortamda yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

Katılma polimerizasyonunu başlatma yöntemlerinden birisi, serbest radikallerden (çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşikler) yararlanmaktır. Serbest radikaller kimyasal maddeler kullanılarak veya ısı, ışık gibi fiziksel etkenlerden yararlanılarak polimerizasyon ortamında oluşturulabilir.

Benzoil peroksit iyi bir başlatıcıdır ve benzen, toluen gibi çözücülerde hazırlanan çözeltileri 70-80 °C sıcaklığa ısıtıldığında tepkimeyle parçalanarak yeterli sayıda benzoil-oksi radikali üretir.

Basamaklı polimerizasyonda, polimerizasyon ortamında bulunan tüm monomerler birbiriyle tepkimeye girerek zinciri büyütür, katılma polimerizasyonunda büyüme tepkimeleri yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasındadır.

Aktif polimer zincirleri sonlanma tepkimeleri adı verilen tepkimelerle aktifliklerini yitirirler. Sonlanma tepkimeleri farklı tanecikler arasında ilerleyebilmektedir. Örneğin; aktif iki zincir uçlarındaki radikaller üzerinden birleşerek sonlanabilirler ve monomer katma yeteneği olmayan kendilerinden daha uzun bir ölü polimer zincirine dönüşebilir.

İyonik katılma polimerizasyonu, iyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinde de gerçekleştirilebilir. Bu şekilde gerçekleşen polimerizasyonlarda zincir büyümesini sağlayan aktif merkezler, katyonik ve anyonik katılma polimerizasyonu şeklinde iki başlık altında incelenir.

Katyonik polimerizasyon, zincir büyümesinden katyonik merkezlerin sorumlu olduğu iyonik polimerizasyon türüdür. Anyonik polimerizasyonda zincir büyümesi anyonik merkezler üzerinden ilerler [1].

1.6. Polimerizasyon Prosesleri

Polimerizasyon yığın (kütle) polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu ve emülsiyon polimerizasyonu olmak üzere dört ana gruba ayrılır.

1.6.1. Yığın Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomer, içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra, belirli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu sürecin önemli özelliği oldukça saf polimerlerin üretilmesidir. Proseste, polimerizasyon sonucu oluşan ürün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma gibi basamaklar gerektirmez, doğrudan satışa sunulabilir. Ayrıca, diğer polimerizasyonlara göre daha ucuz makine ve teçhizat gerektirdiğinden basit ve ekonomik bir yöntem olarak değerlendirilir.

Yığın polimerizasyonunun önemli dezavantajı ise ortaya çıkan ısıнын ortamdan kolay kolay uzaklaştırılamayışı, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır. Bu hususa özellikle radikal polimerizasyonda dikkat edilmelidir. Bu tür polimerizasyonlarda çok fazla ısı açığa çıkmakta ve yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin oluşması ortam viskozitesinin hızla artmasına neden olmaktadır. Sıcaklık kontrolü son derece zorlaştığı için yerel sıcaklık artışları; polimerin bozulmasına, monomerin kaynamasına, hatta şiddetli patlamalara neden olabilir.

Yığın polimerizasyonu polikondenzasyon ürünlerinin elde edilmesi için uygun bir yöntemdir. Bu tür polimerizasyon reaksiyonlarında, radikal polimerizasyonun tersine, polimerizasyon süresince zincirlerin boyu adım adım, yavaş bir şekilde artar, dolayısıyla reaksiyon ortamının viskozitesi hemen yükselmez. Aktifleşme enerjisi yüksek olmasına rağmen, reaksiyonlar düşük ısı verdiği için dolayı çıkan ısı kolaylıkla uzaklaştırılabilir.

İyonik ve koordinasyon karmaşık polimerizasyonlarda, aktifleşme enerjisi düşüktür. Polimerizasyon sıcaklığa çok bağlı değildir. Fakat reaksiyonlar çok hızlı olduğu için sıcaklık kontrolü oldukça zordur.

Yığın polimerizasyonu kesikli veya sürekli düzende yürütülebilir. Monomer dökümü olarak da bilinen, kesikli polimerizasyonla, levha, çubuk gibi özel şekillerde polimerik malzemeler yaygın olarak üretilmektedir. Fenol-Formaldehit ve polimetilmetakrilat döküm işlemleri en çok karşılaşılan örneklerdir.

Kesikli yığın polimerizasyonunda kirlenme azdır. Kullanılan cihazlar ve kalıplar basit ve ucuzdur. Ancak sıcaklık kontrolü zordur ve özellikle yüksek molekül ağırlıklarında molekül ağırlığı dağılımı geniştir.

Sürekli yığın polimerizasyonunda, kesikli düzene göre sıcaklık kontrolü çok daha kolaydır. Bu yöntemle molekül ağırlığı dağılımı dar ürünler elde edilir. Ancak, kullanılan cihazlar daha karmaşık ve pahalıdır [1].

1.6.2. Çözelti Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyon, yığın polimerleşmede ortaya çıkan sıcaklık kontrol zorluğunu ortadan kaldıran bir yaklaşımdır. Polimerizasyon uygun bir çözücü veya seyreltici faz içinde yürütülür.

Polimerizasyon gaz, sıvı veya katı fazların bulunabileceği homojen veya heterojen ortamlarda yürütülebilir. Çözelti polimerizasyonun önemli avantajı, çözücü veya seyreltici etkisiyle ortam viskozitesinin düşük kalması dolayısıyla sıcaklık kontrolünün kolaylıkla

yapılabilmektedir. Ayrıca, bu yaklaşımda ölü polimere radikal transferi ile oluşabilecek çapraz bağlanma ve dolayısıyla jelleşme önlenmektedir. Ancak çözücünün varlığı nedeniyle hem polimerizasyon hızı yavaşlar, hem de çözücüye zincir transfer reaksiyonları sonucu molekül ağırlığında önemli oranda düşme gözlenir. Ayrıca, çözücünün ürünlerden ayrılması için uygulanacak yardımcı işlemler, işletme ve yatırım maliyetlerini artırır.

Poliakrilonitril, polivinilasetat, poliakrilikasit ve polivinilpirolidon üretimleri, sulu çözeltilerde yürütülen çözelti polimerizasyonuna tipik örneklerdir. Örneğin poliakrilonitril eldesi için akrilonitril suda çözülür, persülfat gibi suda çözünen başlatıcılar ilave edilir, karışım yaklaşık 80 °C sıcaklığa kadar ısıtılır, oluşan polimer çöker ve işlem sonunda kolaylıkla ortamdan uzaklaştırılır [1].

1.6.3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu günümüzde birçok önemli polimerin, yüksek kapasitelerle üretiminde kullanılmaktadır. Endüstriyel boyutlarda süspansiyon polimerizasyonu ile ilk üretilen polimer polivinilkloroasetattır. Bugün akrilik ve metakrilik asitler, stiren ve kopolimerleri, vinil asetat, vinil klorür, vinilidin klorür, tetrafloroetilen, klorotrifloroetilen ve daha birçok doymamış monomer bu süreçte polimerleştirilmektedir.

Dikkat edileceği gibi, süspansiyon prosesi uygun bir ortam içinde yürütülen yığın polimerizasyonundan başka bir şey değildir. Her monomer damlacığı yeterli başlatıcı içerir ve ısıtılınca diğerlerinden bağımsız olarak polimerleşir. Burada reaksiyon hızı yığın polimerizasyonuna göre daha hızlıdır. Sonlanma ve zincir transferi yavaş olduğundan, daha büyük molekül ağırlıklarına ulaşılır. Yığın polimerleşmeye göre bu prosesin önemli avantajı, düşük ortam viskozitesi ve iyi karıştırma nedeniyle sıcaklık kontrolünün mükemmel olmasıdır. Ayrıca, dağıtma ortamı olarak kullanılan su ucuzdur ve suyun yanma, patlama ve zehirlenme gibi yan etkileri yoktur.

Yığın polimerizasyonuna göre dezavantajları ise, sürekli karıştırma gerektirmesi ve süzme, yıkama, kurutma gibi fabrikasyonu daha karmaşık ve pahalı hale getiren yardımcı işlemler içermesidir. Ayrıca yüzeyine adsorbe olan stabilizörler ve diğer katkı maddeleri nedeniyle ürün kirlenmektedir.

Süspansiyon polimerleşmede, birleşme ve yığılmayı önlemek için alınması gerekli ilk önlem üretim reaktöründe yeterli karıştırma hızı ve düzeninin sürekli olarak sağlanmasıdır. Karıştırma hızı ve düzeni, yalnız yığılmayı önlemez, aynı zamanda ürün tanecik boyutunun

dağılımını belirler. Ayrıca iyi karıştırma ile iyi sıcaklık kontrolü yapılabilir, böylece ürünün molekül ağırlığı da daha iyi ayarlanabilir.

Süspansiyon polimerizasyonunda yığılma ve bloklaşmayı önlemek ve bir ölçüye kadar ürün tanecik boyutunu ayarlamak ve dolayısıyla polimerizasyon derecesini kontrol etmek için ortama stabilizörler vb. katkı maddeleri ilave edilir. Günümüzde, jelatin, stiren-maleik asit anhidrit sodyum tuzu, talk, kaolin, bentonit, baryum, kalsiyum ve magnezyum karbonatlar, silikatlar, fosfat ve sülfatlar, alüminyum hidroksit gibi birçok madde değişik ortamlarda dağıtıcı ve stabilizör olarak kullanılmaktadır.

1.6.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu gibi bu polimerizasyon da genellikle sulu ortamda yürütülen bir prosestir. Günümüzde; poliakrilat, polimetakrilatlar, polivinilasetat, polivinilklorür gibi çeşitli radikal polimerizasyon ürünleri bu şekilde üretilen polimerlere örneklerdir.

Emülsiyon polimerizasyonunda sonuç ürün bir sentetik lateks, başka bir ifadeyle, polimer partiküllerinin sulu bir ortamdaki kararlı bir emülsiyonu şeklindedir. Emülsiyon polimerizasyonunun yığın, çözelti ve süspansiyon proseslerine göre önemli avantajları vardır. Emülsiyon polimerizasyonunda yüksek polimerizasyon hızıyla diğer yöntemlere göre çok daha yüksek molekül ağırlıklarına çıkılmaktadır. Polimerizasyon sıcaklığı bağl olarak düşük (0-80 °C) olup reaksiyon adımları kolaylıkla kontrol edilebilir, ortam viskozitesi düşük olup karıştırma, ısı transferi ve ürünün transferi oldukça kolay, sürekli üretim, ekonomik, verimli çalışılabilir ve son ürün doğrudan kullanılabilir. Boya, yüzey kaplama, yapıştırıcılar, lateks, köpük ve kauçuk gibi uygulamalar örnek olarak verilebilir.

Bu polimerizasyon prosesinin dezavantajları da vardır. Emülsiyon polimerleşmede, diğer proseslerden çok daha fazla katkı maddesi kullanılır; dolayısıyla, kirlenme fazladır. Ayrıca, katı ürün isteniyorsa, emülsiyondan ürünün eldesi için uygulanacak ilave ayırma, saflaştırma ve kurutma işlemleri polimerleşme maliyetini artırır [1].

2. YAĞLAR

2.1. Yağların Tanımı ve Yapı Taşları

Yağlar; yağ asitleri ile gliserinlerin oluşturduğu gliseritlerdir. Değişik zincir yapısı ve uzunluğundaki yağ asitlerinin gliserinle esterleşmesi ile oluşan bileşikler trigliseritlerdir. Yağlarda yer alan serbest yağ asitlerinin kaynağı genellikle ester yapısındaki maddelerin enzimatik ya da kimyasal yolla hidrolizleri sonucu oluşan yağ asitleridir.

2.2. Yağ Asitleri

Yağ asitleri kısaca, genellikle çift sayıda karbon atomu içeren düz zincirli ve değişik zincir uzunluğuna sahip mono bazik organik asitler şeklinde tanımlanmaktadır. Doğada bulunan ve yapıları bu güne kadar açıklığa kavuşturulabilen yağ asitlerinin sayısı iki yüzden fazladır. Ancak bu doğal yağ asitleri yanında bunların çeşitli kimyasal tepkimelere uğramaları sonucu yapıları ile birlikte fiziksel ve kimyasal özellikleri de değişen farklı yağ asitleri de yağların yapısında oluşabilmektedir. Ayrıca doğada bulunan bütün yağ asitlerinin sayısı ve yapıları hakkında tam bir bilgiye sahip olunduğu da söylenemez. Özellikle yeni keşfedilen kimi yağ kaynaklarına bağlı olarak üzerlerinde yeni yeni çalışılmaya başlanılan yağlarda yapısal farklılıklar gösteren yeni tür yağ asitlerine rastlanılmaktadır. Bu güne kadar yapıları açıklığa kavuşturulan yağ asitleri, en az iki ve en fazla yirmi altı karbon içerirler ve daha uzun zincirli yağ asitleri genellikle mumların yapısında yer almaları nedeniyle mum asitleri olarak adlandırılırlar. Ancak bu yağ asitleri zincir oluşturan karbon atomları arasındaki bağ sayısı ile birden fazla sayıda olan bağların yerine ve sayısına bağlı olarak değişik düzeylerde doymamışlık gösterirler. Ayrıca bu yağ asitleri aynı zincir uzunluğundaki doymuş yağ asitlerine göre fiziksel ve kimyasal özellikler olarak büyük farklılıklar ortaya koyarlar. Nitekim doymuş ve doymamış yağ asitleri aynı sayıda karbon atomu içermelerine rağmen erime ve kaynama noktaları ile optik yoğunlukları ve özellikle radikal yapısına göre (R-) verebilecekleri değişik tepkimeler yönünden çok büyük farklılıklar gösterirler.

Bunun yanında sistematik bir sınıflandırma kapsamında incelendiğinde doğadaki canlıların dokularında halka içeren yağ asitleri ile substitue yağ asitlerine rastlandığı gibi zincir yapısı dallanma gösteren izo-yağ asitleri ile yapıdaki tek sayıda karbon atomu içeren yağ asitlerinin varlığı da saptanmıştır. Genel olarak yağ asitlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişimi ile molekül ağırlıkları, dolayısı ile zincir uzunlukları arasında çok yakın bir ilişki söz konusudur. Bütün yağ asitleri zayıf asitler olup sudaki çözünbilme özellikleri zincir uzunluğu ile ters orantılı olarak azalan tuzlar oluştururlar. Yüksek molekül

ağırlıklı yağ asitlerinin alkali tuzları yüzey aktif maddelerdir ve sulu ortamda hidrolize olurlar. Yağ asitlerinin toprak alkali metalleri ve ağır metallerle verdikleri tuzlarının sudaki çözünürlükleri ise zincir uzunlukları ile ters orantılı olarak değişim gösterirler. Karbonhidratların hayvansal organizmada yağ asitleri ve yağa dönüşmelerinde iki karbon atomu içeren asetik asit (CH_3COOH) anahtar görevi üstlenmektedir. Özellikle radyoaktif atomla işaretlenmiş bileşikler yardımı ile yapılan araştırmalarda hayvansal organizmanın, karbonhidratların parçalanması sonucu oluşan triozun ve özellikle aktive olmuş asetik asittin kullanıldığı saptanmıştır [2].

2.3. Yağ Asitlerinin Genel Yapısı

Lipitlerin yapısında yer alan yağ asitleri pek azının dışında hemen hemen hepsi tek karboksil grubu içerirler. Diğer bir deyişle yağ asidi molekülü bir alkil (R) ve bir karboksil (COOH) grubundan oluşmuştur. Buna bağlı olarak bir yandan karboksil dışında kalan zincir üzerinde değişik tepkimeler oluşabilirken karboksil grubu da molekülün asidik karakterini belirler. Ancak asidin karboksil grubunda yer alan oksijen atomları tepkimelerdeki işlevleri yönünden aynı değerlidir. Bugün kabul edilen görüşe göre karboksil grubundaki oksijenlerin gösterdikleri bu özellik anyonların mezomerik karakterlerinden ileri gelmektedir. Düz zincirli (n) yağ asitleri; doymuş ve doymamış yağ asitleri olarak ikiye ayrılır.

Mono-karbonik yağ asitleri ve di-karbonik yağ asitleri doymuş yağ asitlerine örnek olarak verilebilir. Doymamış yağ asitleri ise çift bağlı alken yapısındadır.

2.3.1. Doymuş n-Yağ Asitleri

Bütün yağların yapılarında karbon atomlarından oluşan doymuş yağ asitlerinin yer aldığı bilinmektedir. Genel kapalı formülleri $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ şeklinde gösterilen bu yağ asitleri $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ya da daha genel bir yaklaşım ile R-COOH şeklinde de gösterilebilir. Bu gruptaki yağ asitlerinin en küçük molekülü üyesinin asetik asit (CH_3COOH) olduğu görüşü savunulmuş olsa da doğadaki yağların yapısında gliserit formunda olmak üzere en küçük üye olarak butirik asite ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$) rastlanılmıştır. Bu grubun doğadaki yağlarda rastlanan en uzun zincirli üyesi terakosanoik (lignoserik asit) asittir. Doğada bulunan daha uzun zincirli doymuş asitler mumların yapısında serbest veya ester formunda bulundukları için mum asitleri olarak adlandırılırlar.

2.3.2. Doymamış Yağ Asitleri

Doğal yağlarda bulunan doymamış yağ asitleri zincir yapısında bir veya birkaç çift bağ ya da üçlü doymamış bağın yer alması ile karakterize edilirler. Yüksek molekül ağırlığı olan ve kuvvetli doymamışlık derecesine sahip yağ asitleri üzerinde yapılan çalışmalar izomerizasyon ve polimerizasyon tepkimelerine çok yatkın oldukları ortaya çıkmıştır.

Doğada rastlanılan doymamış yağ asitlerinin zincir yapıları dallanma göstermemelerine rağmen çift sayıda karbon içerirler ve aynı sayıda karbon atomundan oluşan doymuş yağ asitlerine göre çözücülerde kolaylıkla çözünürler. Diğer taraftan bazı konjuge yapıya sahip yağ asitleri ile trans formdaki yağ asitlerinin dışında doymamış yağ asitlerinin erime ve donma noktaları aynı zincir uzunluğundaki doymuş yağ asitlerine göre daha düşüktür. Buna karşılık kaynama noktaları ile buhar basınçları aynı zincir uzunluğundaki doymuş yağ asitleri ile karşılaştırıldıklarında önemli farklılık söz konusu olmamaktadır. Bunun yanında doymamış yağ asitlerinin yoğunlukları ile kırılma indeksleri aynı zincir uzunluğundaki doymuş yağ asitlerine göre daha yüksektir. Ayrıca bir tek doymamış bağ içermeleri ya da içerdikleri birden fazla doymamış bağların izole bir yerleşim göstermeleri halinde ultraviyole bölgede ışığı absorblamazlar. Ancak yapıdaki doymamış bağlar bir doymuş ve bir doymamış şeklinde değişimli olarak sıralanırsa yani kromofor denilen konjuge bir yapı oluşturlarsa, bu asitler ultraviyole ışığını absorbe etme özelliği gösterirler. Diğer taraftan doymamış yağ asitleri içerdikleri doymamış bağlar nedeni ile farklı izomer yapılar gösterirler. Bu özellikleriyle yer aldıkları yağların karakterini büyük oranda etkilerler [3].

2.3.2.1. Çift Bağ İçeren Yağ Asitleri

Doymamış yağ asitleri doğada çok yaygın olarak bulunurlar. Alken yağ asitlerinden doğada bugüne kadar rastlanılan en küçük moleküllü olanları 10 karbonludur. Ancak bu yağ asitlerinden en uzun zincir yapıda olanları ise en çok altı adet çift bağ bulunurken konjuge yapıda olanlarında bu sayı ancak dörtte kalmaktadır [3].

2.3.2.2. Monoen Yağ Asitleri

Bu grup yağ asitlerinin genel formülü $C_nH_{2n-2}O_2$ şeklindedir. Zincir uzunluğuna, çift bağın zincirdeki yerine ve gösterdiği bölgesel ya da geometrik izomere bağlı olarak farklı yapıda pek çok monoen yağ asidini formüle etmek mümkündür. Ancak, bugüne kadar olası monoen yağ asitlerine doğada rastlamak mümkün olmamıştır [3].

Bu serinin küçük moleküllü olanları doğal yağların yapısında yer almazlar. Buna karşılık zincir uzunluğu 10-14 karbon atomu arasında değişen monoen yağ asitlerinin ise bazı bitki gruplarının değişik kısımlarından elde edilen yağlarda ve oldukça düşük miktarlarda bulundukları tespit edilmiştir. Bu serinin tipik ve en yaygın olan iki üyesi palmitoleik (hegzadesenoik) asit ile oleik (oktadesenoik) asittir. Bunlardan palmitoleik asit daha çok deniz canlılarının yağlarına karakteristik bir özellik veren bileşiktir. Oleik asitte bugüne kadar bilinen bütün doğal yağların yapısında rastlanılır. Serinin yüksek yapılı olan 22 karbon sayılı asitlerinden erusik asit dışındaki tüm diğer üyeleri yine değişik oranlarda tüm bitkilerin yağlarında düşük oranlarda bulunurlar.

2.3.2.3. Konjuge Yağ Asitleri

Doğada rastlanılan başlıca yağ asitleri: 2,4-Hekzadienoik asit ($C_6H_8O_2$) (Sorbik asit) molekül ağırlığı 112.12, iyot sayısı 452.8 ve erime noktası; 134.5 °C'dir. 2,4-Dekadienoik asit ($C_{10}H_{16}O_2$); molekül ağırlığı 168.23 ve iyot sayısı 301.7'dir. 9,11,13-Oktadekatrienoik asit ($C_{18}H_{30}O_2$); molekül ağırlığı 278.42, iyot sayısı 273.8 ve erime noktası: 35 °C'dir. 9,11,13,15-Oktadekateraenoik asit $C_{18}H_{28}O_2$; α -Parinarik asit; molekül ağırlığı 276.40, iyot sayısı 367.4 ve erime noktası 83-84 °C'dir.

Özellikle sahip oldukları dien konjugasyon yapının değişik kimyasal tepkimelere çok meyilli olması bu tip asitlerin sanayide çok yönlü işlenmelerini mümkün kılmaktadır. Bu asitlerin konjugasyona bağlı olarak kromofor yapı içermeleri belirli dalga boylarındaki ışığı absorblamaları ve yapısında yer aldıkları bileşiklerde saptanabilmelerini sağlamaktadır.

Bu yağ asitlerini yüksek oranda içeren yağlar konjuge yapı özelliğinin doğal sonucu olarak havanın oksijeni ile tepkimeye girerek kuruma özelliği gösterirler ve bu özelliğinden dolayı ağırlık kaybına uğramaksızın dayanıklı filmler oluştururlar. Bu özelliklerinden dolayı bu türdeki yağlar, endüstriyel uygulamalarda ve özellikle boya sanayisinde aranan ham maddeler olmaktadır. Yine bu türdeki yağlar yüksek sıcaklıklarda ısıtıldıklarında bir yandan serbest yağ asitlerini verirken diğer yandan bunların polimerizasyon ürünlerini oluşturarak giderek jelleşmiş bir yapıya dönüşürler. Konjuge yağ asitlerinde 2,4-Hekzadienoik asit (sorbik asit) ilk kez kuşların karaciğer lipidlerinden izole edilerek elde edilmiş olmasına rağmen günümüz gıda sanayisinde koruyucu olarak ve diğer teknikler için yaygın olarak kullanıldığı için sentetik olarak da üretilmektedir. Özellikle soya yağı gibi yağların kuruma özelliklerini artırmak için bu yağların içerisine katılmakta ve soya yağının kuruma özelliğini keten yağıninkine eşdeğer hale getirmektedir. Sorbik asitin kristalleri 134.5 °C sıcaklıkta

erimekte ve 228 °C’de parçalanarak kaynamaktadır. Aynı zamanda anti-mikrobiyal etkisi yanında su ve yağ fazları arasında iyi bir dağılım gösterebilmeleri nedeni ile kullanım alanı gitgide yaygınlaşmaktadır [3].

2.3.2.4. Halka İçeren Yağ Asitleri

Doğada rastlanılan ve halka içeren yağ asitlerinin tamamı doymamış yapıda ve siklopentil halkasındaki çift bağ nedeni ile optikçe aktiftir. Hidrojen ile doyurulduklarında tekabül ettikleri doymuş yağ asidine dönüşür. Ayrıca bu yağ asitleri oksidatif tepkimelere girdiklerinde sahip oldukları beşli halkanın parçalanması sonucu iki ya da üç karboksil grubu içeren organik asitlere dönüşürler.

2.3.2.5. Dallanmış Zincir Yapılı Yağ Asitleri

Yağ asitlerinde saptanan bu izomer şekli, daha çok doymamış yağ asitlerinde çift bağların yerini belirlemek amacı ile yapılan çift bağlara halojen, oksijen veya hidroksil grupları bağlama neticesi ortaya çıkmıştır. Burada bir çift bağ için iki halojen atomunun zincire yerleşmesi sonucunda diastereo-izomeri denilen yapılanma meydana gelmektedir. Burada oluşan komşu iki aktif karbon atomundaki farklı atom veya atom gruplarının yine birbirlerine göre farklı bir sıralanma içinde yerleşmeleri bir çift bağdaki tepkime sonucu dört optik izomer oluşmaktadır.

Tüm hayvansal ve bitkisel yağların ortak yapı taşı olan yağlarda büyük bir oranda yağ asitleri ile esterleşmiş formlarda bulunur. Ancak çok az miktarda da olsa fosfatitlerin bünyesinde de yapı taşı olarak yer almaktadır. Gliserin yağların kimyasal veya enzimatik yolla hidrolizi sonucu 1 molekül gliserine karşılık 3 molekül yağ asidine dönüşür.

Yağların ağırlıkça büyük bir kısmını (% 95-99) gliseritler oluşturmaktadır. Bunlarında ağırlıklı kısmı doğada bu formda sentezlenmeleri nedeni ile trigliseritler teşkil etmektedir. Bunun yanında az miktarlarda mono-gliseritler ve di-gliseritler de mevcuttur. Gliseritler molekülde yer alan yağ asitlerinin bir veya birkaç çeşit olmasına göre basit ya da karışık gliserit olarak tanımlanırlar.

Trigliseritler yapıda yer alan yağ asitlerinin aynı ya da ayrı olmasına göre tek asitli (basit) ya da iki veya üç asitli karışık trigliseritler olarak üç farklı formda olabilirler.

Vernolik asit ve lisanik asitler ise epoksi yağ asitlerine örnek olarak verilebilir [4].

2.4. Ticari Olarak Kullanılan Başlıca Yağlar

Günümüzde ticari olarak; mısır, ayçiçek, pamuk, kanola, soya, fındık ve zeytinyağı gibi yağlar özellikle gıda amaçlı olarak çokça kullanılmaktadır.

2.4.1. Mısır Yağı

Mısır yağı, mısır tohumlarından, *Zea mays* tanelerinden ve mısır nişastası üretiminde bir yan ürün olarak üretilirler. Mısır yağı bol miktarda poli doymamış yağ içerir ve bundan dolayı da kızartma yağlarında ve özel margarinlerde yaygın olarak kullanılırlar. 20 °C sıcaklıkta; yoğunluğu 0.917–0.925 g/cm³, viskozitesi 55–66 cP, kırılma indeksi 1.474–1.477, iyot indisi 103–128 ve sabunlaşma sayısı 187–195'tir.

2.4.2. Zeytinyağı

Zeytinyağı, *oleo europaea*'nin meyvesinden elde edilen yağ olarak tanımlanmaktadır. Saf zeytinyağı, rafine zeytinyağı ve tortu zeytinyağı (pomace zeytinyağı) olarak sınıflandırılmaktadır. 20 °C sıcaklıkta; yoğunluğu 0.910–0.916 g/cm³, viskozitesi 75–79 cP, kırılma indeksi 1.468–1.470, iyot indisi 75–94 ve sabunlaşma sayısı 184–196'dır.

2.4.3. Pamuk Tohumu Yağı

Pamuk tohumu yağı yetiştirilmiş çeşitli *Gossypium* türlerinin tohumlarından elde edilmektedir. Pamuk tohumu yağı Halphen renk testi yöntemi ile belirlenmektedir. 12 °C'den daha düşük sıcaklıklarda katı yağ fraksiyonları ayrılmaya başlar ve bu yağ 0–5 °C sıcaklıklar arasında tamamen donar. Pamuk yağı soya yağından sonra Amerika'da en çok kullanılan diyet bitkisel yağıdır. Özellikle salata, kızartma yağlarında ve margarinlerde kullanılır. 20 °C sıcaklıkta; yoğunluğu 0.917–0.925 g/cm³, viskozitesi 65–69 cP, kırılma indeksi 1.470–1.473, erime noktası 10–15.5 °C, iyot indisi 103–115 ve sabunlaşma sayısı 189–198'dir.

2.4.4. Kolza Tohumu Yağı

Kolza tohumu yağı *Brassica* türlerinden elde edilir. Kolza tohumu yağının viskozitesi çok yüksektir. Ayrıca bu yağlar yüksek oranda erusik asit içerirler. Bu yağlar bazı ülkelerde (Polonya'da) diyet yağı olarak kullanılmaktadır. Bazı Avrupa ülkelerinde ve Kanada'da düşük düzeyde erusik asit içeren kolza çeşitleri üretilmektedir. Düşük erusik asit içeren kolza tohumu yağları, karışık kızartma yağlarında, pişirme yağlarında ve margarinlerde kullanılmaktadır. 20 °C sıcaklıkta; yoğunluğu 0.910–0.916 g/cm³, viskozitesi 86–89 cP, kırılma indeksi 1.472–1.473, iyot indisi 100–106 ve sabunlaşma sayısı 170–175'tir.

2.4.5. Soya Yağı

Soya yağı anavatanı Çin olan fakat 1940'tan itibaren diğer ülkelerde de yaygın olarak yetiştirilen *Glicine max* bitkisinin tohumundan elde edilir. Bu Dünya'nın başlıca yağ tohumu ürünüdür. Sahip olduğu yüksek orandaki linol asidinden dolayı bu yağ otooksidasyon ve acılık gelişimine meyillidir. Bu problem genetik manipilasyonla, seçimli hidrojenasyonla, ağartma ve koku giderme yöntemleri uygulandığı aşamalar ile azaltılır. Hidrojenlenme aşamasında bu yağlar az miktarda trans-izomerler de içerirler. Rafine edilmiş ve kokusu giderilmiş soya yağı, kızartma, salata yağları, margarinler, balık konserveleri ve diğer pek çok yiyeceklerde kullanılmaktadır. 20 °C sıcaklıkta; yoğunluğu 0.921–0.924 g/cm³, viskozitesi 53–58 cP, kırılma indeksi 1.473–1.477, iyot indisi 125–128 ve sabunlaşma sayısı 188–195'tir.

2.4.6. Ayçiçek Yağı

Ayçiçeği yağı *Helianthus annuus* tohumundan elde edilmektedir. Hem tropik hem de ılıman bölgelerde yetiştiği için ve kuraklığa karşı dayanıklı olduğu için bu tohumun önemi gittikçe artmaktadır. Ayrıca bu yağların poli doymamış yağ asitleri oranı yüksektir. Yağ asidi yapısı tohumun türüne, toprak ve iklim şartlarına göre önemli ölçüde değişiklik göstermektedir. Seçimli bitki üretimi sonucunda yüksek oranda (% 80-86) oleik asit içeren ayçiçeği tohumu üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu yağ, zeytinyağına benzer ve oksidasyon sabitliğinde önemli bir gelişme sağlamaktadır. Ayçiçeği yağı özellikle kızartma yağlarında ve özel margarinlerde kullanılır. Analitik olarak normal ayçiçeği yağını aspir yağından ayırmak oldukça zor olmaktadır. 20 °C sıcaklıkta; yoğunluğu 0.920–0.925 g/cm³, viskozitesi 51–57 cP, kırılma indeksi 1.474–1.476, iyot indisi 120–134 ve sabunlaşma sayısı 188-193'tür.

2.4.7. Keten Tohumu Yağı

Keten tohumu yağının fiziksel özellikleri: 20 °C sıcaklıkta; yoğunluğu 0.928–0.933 g/cm³, viskozitesi 42–47 cP, kırılma indeksi 1.479–1.484, iyot indisi 170–204 ve sabunlaşma sayısı 189–196'dır.

2.4.8. Fındık Yağı

Fındık yağının fiziksel ve kimyasal özellikleri: 20 °C sıcaklıkta; yoğunluğu 0.912-0.915 g/cm³, viskozitesi 66–76 cP, kırılma indeksi 1.470–1.471, katılaşma noktası (-18)-(-20) °C, iyot indisi 85–95 ve sabunlaşma sayısı 190–195'tir.

2.4.9. Ceviz Yağı

Ceviz yağının fiziksel ve kimyasal özellikleri: 20 °C sıcaklıkta; yoğunluğu 0.924-0.926 g/cm³, katılaşma noktası (-15)-(-25) °C , kırılma indeksi 1.475–1.476, iyot indisi 135–151 ve sabunlaşma sayısı 189–198'dir.

2.4.10. Hint Yağı

Hint yağının fiziksel ve kimyasal özellikleri: 20 °C sıcaklıkta; yoğunluğu 0.955–0.968 g/cm³, viskozitesi 95–110 cP, kırılma indeksi 1.476–1.481, iyot indisi 82–88, hidroksil sayısı 140–160 mg KOH/g ve sabunlaşma sayısı 175–187'dir [4].

2.5. Yağlarda Genel Analiz Yöntemleri

Aşağıdaki test metotları sıvı ve katı yağların incelenmesinde sık sık kullanılan belirleme yöntemleridir. Son zamanlara kadar uygulanan analizlerde iyot değerinin, sabunlaşma değerinin, asit değerinin ve peroksit değerinin uygun çözeltiler ile ilgili niteliksel testlerle birleştirilerek tespiti, çoğu sıvı ve katı yağın kimliğini ve yenilebilirliğini teyit etme konusunda yeterli kabul görmüştür. Bununla birlikte son yirmi yıldan bu yana çok küçük laboratuvardakilerin dışında yağ asidi analizlerinin gaz kromatografisi ile tespit edilmesi, sıvı ve katı yağların belirlenmesi ile ilgili hemen hemen bütün geleneksel yöntemlerin ve renk testlerinin yerini büyük ölçüde almış bulunmaktadır [4].

2.5.1. Su Tayini

Kütlece % 1 veya daha fazla su ihtiva eden sıvı ve katı yağların nem içeriği ksilen, toluen veya heptan kullanılarak suyun bünnyeden çekilmesi yöntemi ile yapılmaktadır. Suyun çözücü ile birlikte emülsiyon meydana getirmesi halinde kullanılacak olan bir işlemi de açıklamaktadır. İçerisinde % 0.5-1 su bulunan sıvı ve katı yağların testleri, n-propanol veya 2-metoksietanolun kullanıldığı bir Karl Fischer sistemiyle belirlenmektedir. Sıcak plaka üzerinde veya vakumlu bir fırında veya bir kum banyosu üzerinde kurutma yöntemleri kullanılabilir.

2.5.2. Yoğunluk Tayini

Sıvı halde olan ve belirli sıcaklıkta stearin içermeyen katı yağlar ve aynı sıcaklıkta stearin içeren katı yağların kısmi yoğunluk ve mutlak yoğunlukları piknometre ile ölçülmektedir. Normal şartlarda sıvı ve katı yağlar ile ilgili olarak mutlak yoğunluk, kısmi yoğunluktan 0.0018 daha düşüktür. Ölçümler genelde 20 °C sıcaklıkta yapılmaktadır. Ancak katı yağın sıvılaşmadığı durumlarda ölçümler 40 °C veya 60 °C sıcaklıkta yapılabilir.

2.5.3. Kırılma İndeksi Tayini

Kırılma indeksi Abbe Refraktometresi ve bir sodyum buharı lambası kullanılarak ölçülmektedir. Kırılma indeksinin tayini için kullanılan ölçüm sıcaklıkları; sıvı yağlar için 20 °C, katı yağlar için 40 °C ve mumlar için 80 °C'dir.

2.5.4. Erime Noktası Tayini

Ticari katı yağlar, gliseritlerin heterojen karışımları olup kesin bir erime noktasına sahip değildirler. Hayvansal ve bitkisel kaynaklı hem yumuşak ve hem sert yağların akma ve damlama noktalarının belirlenmesi için ubbelohde yöntemi kullanılır.

2.5.5. Katı-Sıvı Oranı Tayini

Katı-sıvı yağ oranı bir sıvı yağın hidrojenasyon derecesi veya bir katı yağın belirli amaca uygunluğu konusunda bilgi vermektedir. Bu tayin dilatometre cihazı ile yapılır. Bu analizin temeli katı yağın izotermal genişlemesinin ölçülmesine dayanmaktadır.

2.5.6. İyot Değeri Tayini

Bir sıvı veya katı yağın iyot değeri çift bağa bağlanan iyotun ağırlığı olarak tanımlanmaktadır. Mevcut doymamış yağ asitlerinin gliseritleri belirli bir halojen miktarı ile birleşirler ve bu nedenle iyot değeri doymamışlık derecesinin bir ölçüsüdür. İyot değeri genellikle Wijs yöntemi ile tespit edilir.

İyot değeri bir yağın belirlenmesi veya en azından belirli bir gruba yerleştirilmesi ile ilgili olarak genellikle en yararlı ve en kolay tespit edilen değerdir. Doğal sıvı ve katı yağlarda düşük iyot değerlerine sahip doymamış yağların oda sıcaklığında katı olduğu veya yüksek iyot değerine sahip doymamış yağların sıvı olduğu görülmektedir. Bu durum erime noktaları ile iyot değerleri arasında bir ilişki olduğu şeklinde açıklanabilir. Bir başka ilgi çekici husus genel olarak doymamışlık derecesi ne kadar büyük olursa (yani iyot değeri ne

kadar yüksek olursa) sıvı veya katı yağın oksidasyon ile bozulma eğilimi de o kadar büyük olduğudur.

2.5.7. Yağ Asiti Esterlerinin Gaz-Sıvı Kromatografisi

Yirminci yılın ortalarına doğru gaz-sıvı kromatografisinin ticari yönde kullanılmasıyla sıvı veya katı yağlardaki yağ asit bileşiminin tam doğru ve çabuk ölçülmesi mümkün olmuştur.

2.5.8. Diğer Kromatografik Yöntemler

Yağ asitlerinin zincir büyüklüklerine, çift bağ sayılarına ve bunların geometrik yapısına bağlı olarak ayrılması için; ince tabaka veya kâğıt kromatografik yöntemleri kullanılmıştır.

2.5.9. Trigliserit Analizi

Gümüş iyon adsorpsiyon kolon kromatografisi ile yağ asitleri bileşenlerinin doyurulması esasına dayalı olarak, yağların trigliserit fraksiyonlarına uygulanmaktadır. Aynı zamanda trigliseritlerde yağ asitlerinin dağılımı ile ilgili olarak bilgi vermektedir. Ayrıca gaz-sıvı kromatografisi ile trigliserit karışımları analiz edebilmektedir.

2.5.10. Serbest Yağ Asitleri

Serbest yağ asitleri, doğal formlarında veya trigliseritlerden türetilerek yapılacak gaz kromatografik analizlerinde mükemmel bir şekilde teşhis edilebilmektedirler. Trigliseritlerin analizleri, ancak zıt-faz HPLC ile başarılı olabilmektedir.

2.5.11. Okside Olmuş Lipitler

Trigliseritlerin oksidasyonu sonucu oluşan lipitlerin analizinde HPLC sistemi kullanılmaktadır.

2.5.12. Adsorpsiyon Kromatografisi

Yağ asitleri genellikle ester formunda kromatografik olarak analiz edilirler. Çok az da olsa serbest durumda analiz edildikleri de olmuştur. Basit olarak bu yöntemde zincirde bulunan epoksi, keto, hidroksi, dihidroksi gibi farklı polariteye sahip oksijen grupları yağ asitlerinin esterlerini ayırmada yardımcı olmaktadır. Böylece analiz kolaylıkla yapılmaktadır.

2.5.13. IR Spektrofotometre

Nicel ve fonksiyonel analiz tekniğinin endüstriyel yağların kimyasal ürünlerinin kontrolü için yararlı olabileceği düşünülmektedir. Bu yöntemin doğal yağ analizlerinde uygulama alanı oldukça azalmıştır [4].

2.6. Yağ Kimyasalları Bazlı Poliol Bileşikleri

Yağ kimyasalları, doğal yağlardan doymuş ve doymamış yağ asitlerinin trigliseriti veya gliserol triesterlerinden elde edilir. Bunların haricinde; hint yağı, 12-hidroksi oleik (ricinoleik) asitin gliserol triesteri, vernonia yağı, epoksi oleik asit trigliserit, tall yağı, trigliserit olmadığı halde doymamış yağ asidi olan ekstrakte edilmiş ürünün, reçine asitleri istisna olarak kullanılır. Yüksek doymamışlık içeren doğal yağlar, tung oil veya China wood oil, kurutulmuş hint yağı veya bezir yağı kuruyan yağlardır [5].

Kozmetik sektöründe yüzey aktif madde olarak çok geniş bir kullanım alanı vardır. Otomotiv sektöründe bu doğal fiberler, kapı, kaporta, torpido ve ses izolasyonu için kullanılmaktadır. Polimer uygulamalarında, epoksi-yağlar, polioller, doymamış yağ asitlerinin dimerizasyonu ile elde edilenler, plastik katkı maddeleri ya da kompozit eldesinde kullanılırlar. Mekanik yağlardan mineral yağlara, yağ asidi bazlı esterler kuvvetli alternatiflerdir. Toksik olmaması, ekolojik ve yenilenebilir olması ve fiyat avantajı bakımından petrokimyasal bazlı olanlara avantaj sağlamaktadır. Özellikle hindistan cevizi yağı, palmiye yağı (laurik yağlar), 12-14 karbonlu orta uzunlukta zincirli yağlar, kozmetik sektöründe yüzey aktif madde olarak kullanılmaktadır. Palmiye, soya, ayçiçek yağı, don yağı, domuz yağı uzun zincirli yağ asitleri polimerlerin ve mekanik yağların eldesinde kullanılmaktadır.

Bitkisel yağ bazlı poliollerin molekül ağırlıkları 250-2500 arasındadır ve düşük viskozite değerlerine sahiptirler. Metilen difenil diizosiyanat ile beraber kullanıma uygun olduklarından poliüretan üretiminde kullanılmaktadır.

Doymamış yağ asiti zincirinde çifte bağ ve yağ asiti zincirinde asit grubu vardır (asiti gliserole bağlayan karboksil grubu). Polimer üretiminde kullanılacak yağ bazlı kimyasalların eldesi; doymamış gliseritlerin çift bağında ya da yağ asitlerindeki reaksiyonlar ile oluşur. Bu reaksiyonlara epoksilleme ve epoksi halka açılması örnek olarak verilebilir [4]

3. BİTKİSEL YAĞ BAZLI POLİOL ve POLİÜRETAN ÜRETİMİ

Günümüzde yenilenebilir kaynakları kullanarak, bitkisel yağ bazlı poliöl ile poliüretan üretmek için birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalar poliüretanın kullanım alanına göre çeşitlilik göstermektedir.

Poliüretan sisteminde poliöl bileşiği olarak kullanılan düşük molekül ağırlıklı, epoksi, poliöl ester veya eterler, epoksi yağların düşük molekül ağırlıklı mono ya da poli fonksiyonel alkol veya asitlerle reaksiyonu sonucu elde edilirler. Reaksiyon şartlarına bağlı olarak iki tip ürün elde edilir; oksijen gruplarının tamamının reaksiyona girmesiyle yüksek hidroksil fonksiyonallitesine sahip polioller, oksijen gruplarının bir kısmının reaksiyona girmesi sonucunda hidroksil grubu taşıyan epoksi polieter veya epoksi poliester ve epoksi grupları oluşur.

Yağ bazlı poliöl ile hazırlanan poliüretanlar, dekoratif ya da koruyucu amaçlı kaplamalarda fırça, rulo ya da püskürtme ile uygulanabilir. Konstrüksiyonlardaki kalın kaplamalarda, endüstriyel yer kaplamalarında, uygulama kolaylığı, kimyasallara ve korozyona dayanım, mekaniksel dayanım, kolay silinebilme, iyi yapışma kolay döşeme ve tamir olanakları sunduğundan tercih edilir. Bunun yanında minimum büzülme, yüksek mekanik dayanıklılık ve ekonomik olması da tercih edilmesini sağlar. Benzin, dizel, antifrizle karşı dayanıklı olduğundan otomotiv sektörünün çeşitli alanlarında, ayrıca endüstriyel mutfaklarda kolay temizlenme ve hijyenik özellikleri bakımından kullanılır. Bitkisel yağ bazlı polioller; ayrıca perlit gibi gözenekli sistemde dolgu maddesi, yer, oyun sahası koruma maddesi olarak kullanılır. Örneğin; asfalt üzerine termoplastik poliüretan ile doldurulmuş kauçuk, koruyucu kaplama yapılarak yapay spor zemini hazırlanabilir. Termoplastik poliüretan kaplamaları ayrıca otomotivde polivinil klorür-plastisol yerine, uygulama kolaylıkları, özellikler ve daha hafif olmasından dolayı tercih edilir [5].

Yüksek karbonlu dimerdiolun molekül ağırlığı yaklaşık olarak 550'dir. İki molekülün bağlanması ile molekül ağırlığı yaklaşık 1000 olan diol elde edilir. Dimer alkol, dimer polieter ve dimer polikarbonat termoplastik poliüretan için yumuşak tabaka olarak kullanılabilir. Böyle hazırlanan termoplastik poliüretanlar oldukça hidrofobik olup hidrolize ve sabunlaşmaya karşı direnç gösterirler.

Dimer diol eter bazlı yumuşak katman artan sıcaklıklarda bile sabunlaşmaya karşı dayanımlı, sızdırmazlık elemanı olarak kullanılırlar. Termoplastik poliüretan; % 60'lık sülfürik asit çözeltisinde ve 60 °C sıcaklıkta, % 20'lik sodyum hidroksit çözeltisinde 7 hafta

boyunca bekletilmiş ve neredeyse hiç etkilenmeden kaldığı görülmüştür. Benzer şekilde dimer alkol karbonatları da aynı özellikleri gösterirler ve hazırlanan termoplastik poliüretanlar hidrolitik ve oksidatif dayanıklılığından tıbbi implant olarak kullanılırlar.

Yağ bazlı hazırlanan termoplastik poliüretan kaplamaları, aziridin gibi toksik çapraz bağlanma reaktifi kullanmadan bile aşınmaya karşı çok yüksek direnç gösterirler. Dimerdiol ile hazırlanmış sulu poliüretan dispersiyonu, melamin formaldehit reçinesi ile çapraz bağlandığında elde edilen ürün fırın kurutma endüstriyel kaplaması olarak kullanılabilir.

Yağ bazlı polioller, daha katı sistemlerin eldesinde reaktif inceltici olarak kullanılırlar. Bu uygulamalarda, viskozite değeri çok düşse de, ticari çözücülere faz ayrımını önlemek, uygulama viskozitesini ayarlamak için ihtiyaç vardır [5].

3.1. Zincir Uzatma Reaktifi

Zincir uzatıcılar polimerin özelliklerini oldukça etkiler. Diamin ya da glikol bazlı reaktifler sıklıkla kullanılır. Diaminler kullanıldığında, diollere göre daha üstün fiziksel özellikler gösterir. Bunun olası sebebi, sert segmentteki hidrojen bağlarının daha yüksek yoğunluğa sahip olmasıdır ki bu da daha yüksek camsı geçiş sıcaklığı ve yüksek termal kararlılık verir. Ancak aynı sebepten dolayı diaminlerin kullanıldığı poliüretanlar, sık kullanılan çözücülerde daha az çözünür ve eriyik prosesleri daha zordur. Diaminler, genellikle 2,4 ve 2,6 izomeri bulunan toluen diizosiyanat gibi simetrik olmayan diizosiyanatlar kullanıldığında tercih edilir. Simetrik olmayan diizosiyanatlar polimer zincirinin lineerliği dolayısıyla, elastikiyetini olumsuz etkiler. Simetrik diizosiyanatlarda (1,4-sikloheksil diizosiyanat ve parafenil diizosiyanat) zincir uzatma reaktifi olarak glikol kullanıldığında çekme dayanımı ve yüksek sıcaklıklara dayanma, diamin kullanıldığı durumla ya aynı ya da daha üstün olabilmektedir. Aşırı reaktif olduğundan dolayı birçok diamini poliüretan eldesinde kullanmak güçtür. İlave edildiğinde viskozite artışı çok hızlı olduğundan, jelleşme olmadan karıştırmak güçtür [5].

Aromatik gruplarının yanında bulunan metoksil grubu, poliüretanın özelliklerini olumsuz etkiler. 4,4-diamino difenil grubunun türevleri, poliüretana iyi fiziksel özellikler vermesinin yanında kanserojen olduğundan dikkatli kullanılmalıdır.

Yüksek molekül ağırlığına sahip glikoller kullanıldığında elde edilen elastomerler de yüksek modüllere sahip, sert elastomerlerdir. En iyi fiziksel özelliklere sahip elastomerler (yüksek erime sıcaklığına sahip) kısa zincirli oligomerlerdir.

Poliüretanda en düşük basma özellikleri, etilen glikol ile elde edilir. Glikollerde asimetrik yapı ve moleküler esneklik sert katmanlarda zincirler arası kuvvetleri zayıflatmasından dolayı poliüretanın fiziksel özelliklerini de olumsuz etkiler. Poliüretan eldesinde; NCO/OH oranı arttıkça, sertlik, modüller, akma sıcaklığı yükselirken kopma anında uzama değeri düşer. Optimum elastik özellikler, lineer poliölün molekül ağırlığına bağlı olup 1000 ile 3000 arası molekül ağırlığına sahip olanlar en iyi özellikleri gösterir.

Düşük basma özellikleri ve yüksek çekme dayanımı istenen poliüretanda az miktarda çapraz bağlanma istenir. Bu yapıyı elde etmek için; izosiyanat miktarı poliöl miktarından biraz fazla alınarak, izosiyanat grupları ile allofanat oluşturulur. Burada çapraz bağlanma meydana gelir. Ayrıca diamin zincir uzatıcı kullanılarak biüret çapraz bağlanma oluşturulur.

Zincir uzatıcı olarak, alifatik, aromatik, aralkil ve alisiklik dioller kullanılır. Aromatik olanlar elektron delokalizasyonundan ötürü, alifatiklerden daha az reaktiftir, bu durum reaksiyonların kontrol edilmesini kolaylaştırır. Aromatik dioller, alifatiklerden daha sert yapıda elastomerler oluştururlar. Aromatikler, daha yüksek molekül ağırlığına ve daha az esnek ünitelere sahip olup, yüksek erime sıcaklığı ve düşük reaksiyon hızı, uzun olgunlaşma zamanı ve yüksek basma özellikleri gösterirler. Alifatik diollerde, ana zincirdeki metilen karbonlarının sayısı ile poliüretanın fiziksel özellikleri arasında bir ilişki vardır. Zincir uzatıcıda karbon atomları tek ise, elastomere düşük fiziksel özellikler verirken, çift sayılar, yüksek çekme ve modül özellikleri verir. Bunun nedeni hidrojen bağları oluşturma kapasitesidir ve benzer şekilde diamin zincir uzatma reaktifleri de aynıdır. Diol/triol (75/25 oranında) oranında kullanıldığında triol daha yumuşak materyal oluşturup kopma anında uzama düşmüş, basma özellikleri de iyileşmiştir [5].

Yüksek yoğunluklu ve sert poliüretan köpüklerin mekanik özellikleri daha önce yapılan çalışmalarda incelenmiştir. Farklı yoğunluklardaki poliüretan köpüklerin mekanik özelliklerini açıklığa kavuşturmak için gerilme-gerinim eğrileri makroskobik deneylerle gözlenmiş ve SEM görüntülerinde yapısal davranışlarına bakılmıştır. Bu farklı mekanik özellikleri tanımlamak için, sırasıyla üst üste binme ve segmentasyon yöntemlerine dayanan iki integral model önerilmiştir [6]. Litaratürdeki çalışmaya bakarak tanecik boyutunun ısı iletim katsayısına etkisi bu tez çalışmasında incelenmiştir. Ayrıca farklı katkı maddelerinin ısı iletim katsayısına ve gözenek yapısına etkisi de çalışılmıştır.

Kimyasal, fiziksel, termal özelliklerinin yanı sıra mekanik, yapısal ve morfolojik özelliklerinin tespiti de önemli bir araştırma konusudur. Morfolojik özelliklerinin tespiti ile malzemenin termal ve mekanik özelliklerinin bozulma veya iyileşme sebepleri hakkında

yorum yapılabilir. Poliüretan malzemeler yapı elemanı olarak kullanıldıkları için sahip olması gereken dayanım değerleri ve dayanım seviyeleri belirlenmiş olmalıdır. Üretilen malzemenin kimyasal, fiziksel, termal, mekanik, yapısal ve morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için araştırmalar yapılmalıdır [7].

Mevcut çalışmalarda, soya yağına epoksileme ve hidroksileme basamakları uygulanarak soya yağı bazlı poliöl elde edilmiştir. Soya bazlı poliölün ve poliüretanın özellikleri incelenerek karakterizasyonu yapılmıştır. Ayrıca soya yağından elde edilen poliölün sıcaklıkla viskozitesinin değişimi, yoğunluğu ve molölöl ağırlığı belirlenmiştir [8].

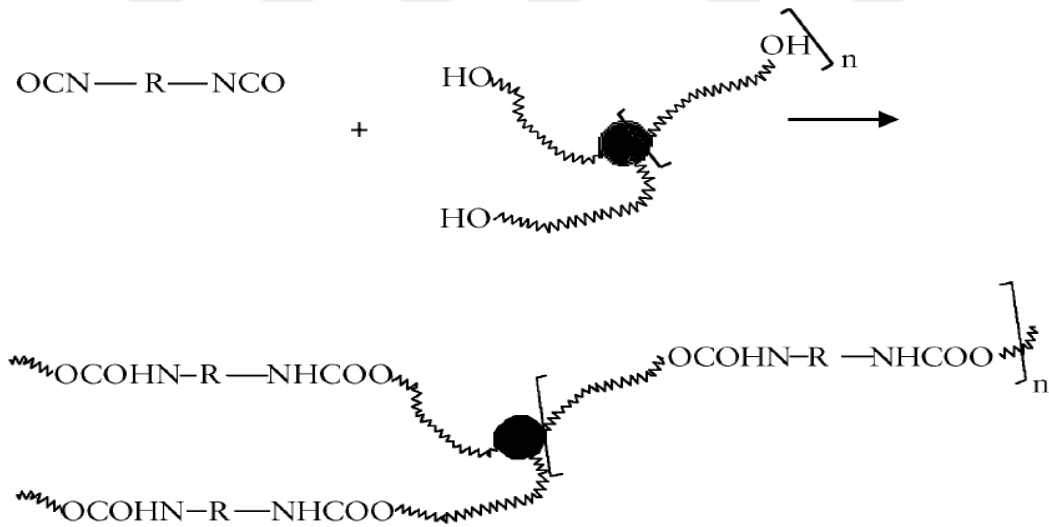
Odun tozlarının etkisinin incelendiği bir çalışmada, hint yağı bazlı poliöl ve dolgu maddesi olarak odun tozu kullanılmıştır. Odun tozlarının partiköl boyutu ortalama 64 µm olup ağırlıkça % 5, % 10 ve % 15 oranlarında çalışılmıştır. Ticari poliöl ve hint yağı bazlı poliölde üretilen köpüklerin, kabarma süreleri karşılaştırılmıştır. Hint yağı bazlı poliüretan malzemelerin, ticari poliüretan malzemelere göre ısı iletim katsayılarının daha düşük olduğu görölmüştür. Fakat odun tozu oranı arttıkça ısı iletim katsayısı artmaktadır. Poliüretan malzeme yoğunlukları da 36 ile 39 kg/m³ arasında olduğu bulunmuştur. TGA değerlerinden hintyağı bazlı poliüretan malzemelerin termal kararlılığı, ticari poliölden üretilen poliüretanlara göre daha iyi olduğu görölmüştür. Ayrıca odun tozunun da termal kararlılığı arttırdığı görölmüştür. Mekanik mukavemet deneyi sonuçlarından, hint yağı bazlı malzemelerin ticari ürüne göre basma dayanımı değerlerinin düştüğü gözlenmiştir [9].

Organik olarak modifiye edilmiş nano kilin oranları poliöla göre kütlece % 1, % 3, % 5 ve % 10 oranlarında kullanılarak, üretilen poliüretan malzeme fiziksel, mekanik ve termal olarak araştırılmıştır. Modifiye edilmiş nano kilin düşük oranlarında kullanımda (% 1 ve % 3) yoğunluk artarken, daha yüksek oranlarda (% 5 ve % 10) yoğunluğun düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun bir sonucu olarak yoğunluğun basma dayanımı ile doğru orantılı değiştiği görölmüştür [10].

Petrol bazlı poliöller ile farklı hidroksil numaralı, soya bazlı poliöller kullanılarak esnek poliüretan köpük malzeme üretilmiştir. Petrol bazlı poliöl içerisine kütlece % 10, % 20 ve % 30 oranlarında iki farklı soya bazlı poliöl eklenmiştir. Yapılan deneylerde üretilen malzemelerde artan soya bazlı poliöl oranlarında mekanik özelliklerin düştüğü, petrol bazlı poliöl oranlarındaki artışlarda ise mekanik özelliklerin arttığı gözlenmiştir. Yüksek hidroksil numaralı poliöllerin düşük hidroksil numaralı poliöllara göre; poliüretan üretiminde çapraz bağ yapısının daha sağlam olduğu görölmüştür [11].

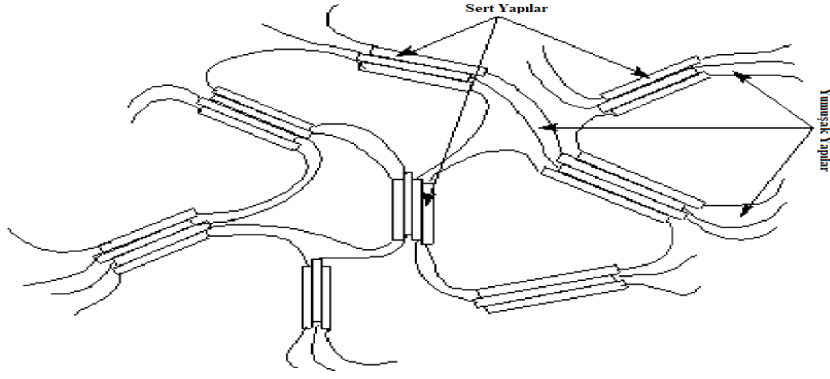
Kanola yağı bazlı polioller ile yapılan bir çalışmada, elde edilen poliüretan dimetilformamid ile çözülerek gaz geçirgenli membran üretilmiştir. Bitkisel yağ bazlı poliollerden poliüretan sentezlenerek uygun çözücülerle gaz geçirgenli membran üretilmiştir. CO₂, CH₄, N₂ ve He gazları hazırlanan düzeneğe membran sisteminde geçirilerek sonuçlar yorumlanmıştır. FTIR, DSC, yüzey enerjisi, gaz geçirgenliği gibi özelliklere bakılarak membran karakterize edilmiştir [12].

Biyo-bazlı poliester polioller, genellikle sorbitol ve süktroz gibi sakkaritlerden elde edilmektedir. Bitkisel ve hayvansal yağlar, polioller üretiminde ekonomik yenilenebilir kaynaklar olarak kullanılmaktadır. Ayrıca epoksi soya yağı gibi ticari poliollerle de uyumlu bir şekilde de karışmaktadırlar. Bitkisel yağlardaki çift bağlar epoksillenerek zincir yapıları büyütülebilmektedir. Çok farklı yöntemlerle asitler, peroksitler ve katalizörler yardımıyla uygun sıcaklık ve zamanlarda çalışılarak epoksilleme gerçekleştirilmektedir. Bitkisel yağlar ayrıca mikro dalga yardımıyla da epoksillenmektedirler. Hidroksilleme yöntemleri ise asidik ortamda metanol gibi alkolların epoksi yapıyla etkileşmesi sonucunda oluşmaktadır. Örneğin floroborik asit katalizör ortamında epoksi grupların zincirleri açılarak metanol yardımıyla hidroksilleme gerçekleşmektedir [13].



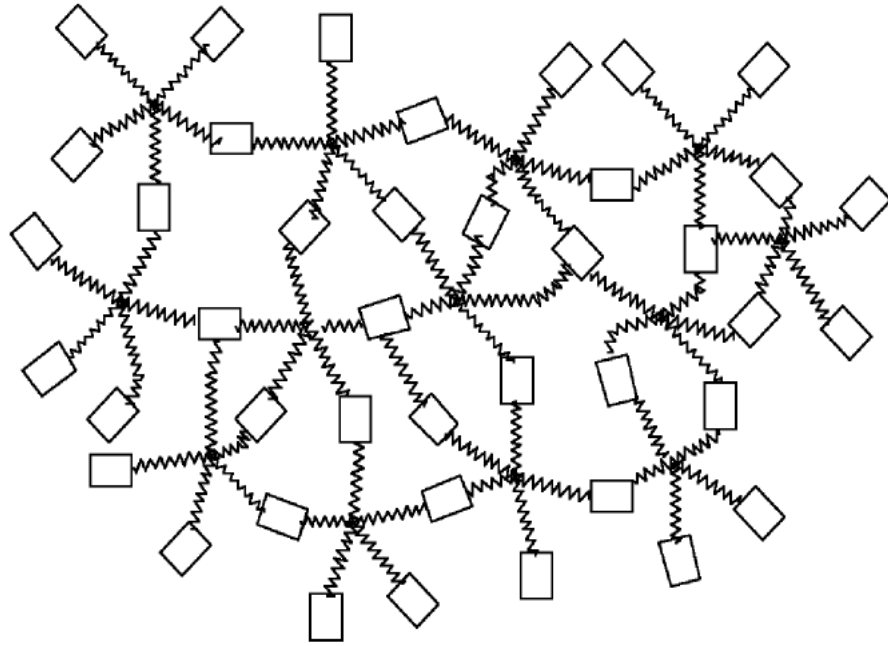
Şekil 3.1. Polioller ve izosiyanatın reaksiyonu ile poliüretan üretimi [14]

Polioller, birçok polimerin üretiminde düzenleyici veya ara bileşen olarak kullanılmaktadır. Poliollerin kimyasal yapısı, zincir uzunluğu, yapısında başka fonksiyonel grup bulundurup bulundurmaması, hidroksil gruplarının sayısı ve dağılımı; poliüretanın karakterini belirleyen en önemli etkenlerdendir. Şekil 3.1’de izosiyanat ile poliollerin reaksiyonu sonucu oluşan poliüretan görülmektedir [14].

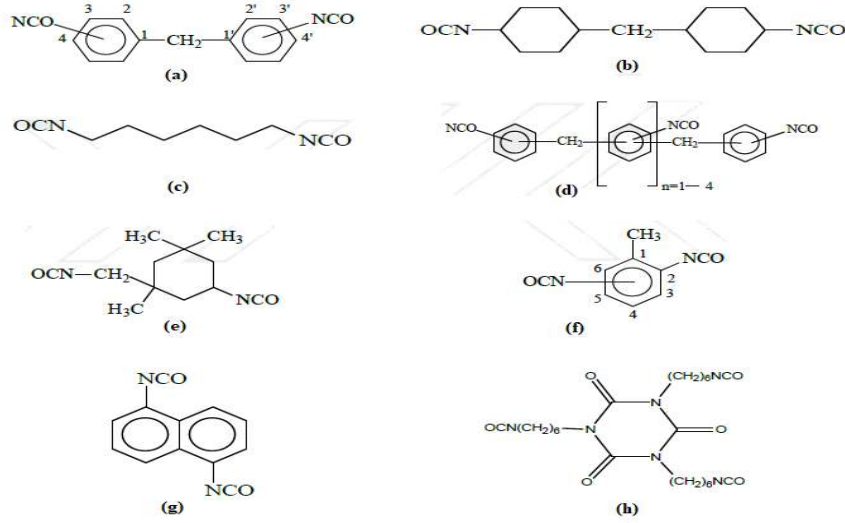


Şekil 3.2. Poliüretanda sert ve yumuşak yapılar [14]

Şekil 3.2’de poliüretandaki sert ve yumuşak yapılar görülmektedir. Esnek poliüretan süngerin çapraz bağ yapısı, Şekil 3.3’de gösterilen ağ şekline benzemektedir.

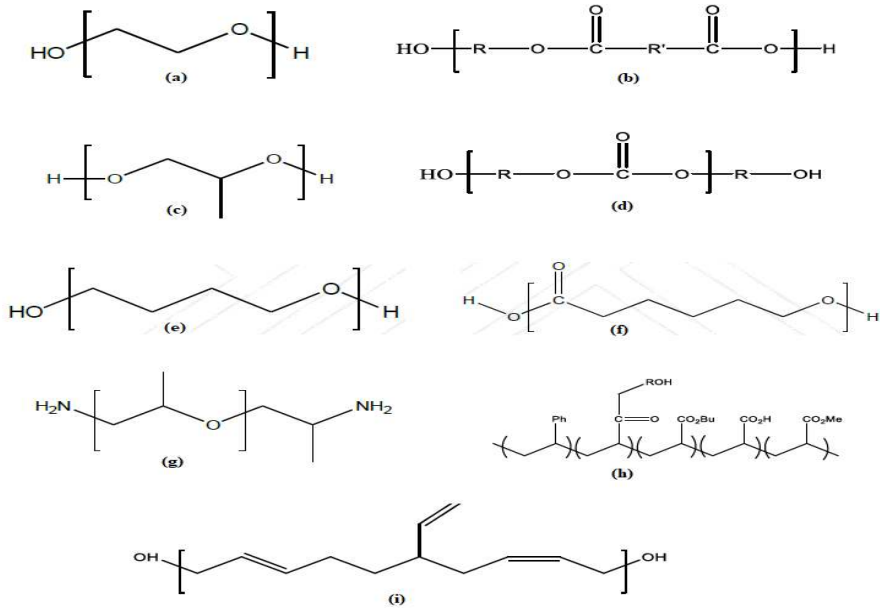


Şekil 3.3. Esnek poliüretan süngerin çapraz bağ yapısı [14]



Şekil 3.4. Ticari olarak kullanılan başlıca izosiyanatlar; (a) 4,4, 2,4 ve 2,6 metilen difenil izosiyanat (MDI) , (b) 4,4 disiklohegzilmetan diizosiyanat, (c) Hekzametilen diizosiyanat, (d) Polimerik MDI, (e) izopren diizosiyanat, (f) 2,4 ve 2,6 diizosiyanat, (g) Naftalan diizosiyanat, (h) Trimer HDI izosiyanat [15].

Şekil 3.4’de ticari olarak kullanılan başlıca izosiyanatlar ve Şekil 3.5’de ise bazı ticari polioller görülmektedir. Kullanım amacına göre, uygun polioller ile izosiyanatlar reaksiyona girerek istenilen standartlarda poliüretanlar üretilir.



Şekil 3.5. Bazı ticari polioller; (a) polietilen glikol, (b) poliester poliöl, (c) polipropilen glikol, (d) polikarbonat poliöl, (e) politetrametilen glikol, (f) polikaprolakton poliöl, (g) amine polieter poliöl, (h) poliakrilat poliöl, (i) polibutadien poliöl [15].

Poliüretanlar yapısal özelliklerinden dolayı oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Poliüretanların sentezi sırasında farklı hammaddeler kullanılarak yapılan değişiklikler ile istenilen mekanik ve fiziksel özelliklere sahip malzemeler üretilmektedir. Film, hidrojel ve köpük gibi değişik şekillerde ve farklı su geçirgenliği, şişme oranı ve yapısal özellikte poliüretanların üretimi bunlardan sadece birkaçıdır. İyi mekanik ve fiziksel özelliklere sahip olması ve aynı zamanda kan ve dokulara da uyumlu olması nedeniyle tıbbi alanda oldukça önemli bir yere sahip olan poliüretanlar, özellikle kardiyovaskular alanda sonda, yapay kalp kapakçıkları ve damar protezlerinde yapay organ olarak, yara örtü malzemesi uygulamalarında ve pek çok tıbbi malzemelerin üretiminde de kullanılmaktadır [16].

Son yıllarda yenilenebilir kaynaklardan olan bitkisel yağ temelli malzemelerden elde edilen polimerler, çevresel ve ekonomik sebeplerden dolayı ilgi odağı olmuştur. Bitkisel yağlar, yağ asitlerinin trigliseritleridir. Poliüretan sentezinde bu bileşiklerin, başlangıç malzemesi olarak kullanılması için poliol şeklinde fonksiyonalize edilmeleri gereklidir. Bitkisel yağlar, düşük maliyetli olması, zehirli olmaması gibi sebeplerinden dolayı umut verici hammaddeler arasında sayılmaktadır. Bu çalışmada odun tozu katkılı bitkisel yağ bazlı polioldan elde edilen poliüretanın zamanla biyolojik bozunma süreçleri incelenmiştir. Bu süreçler yaklaşık bir yıl kadar olmasına rağmen fiziksel değişimlerin dışında kimyasal bozunmaların çok yavaş olduğu görülmüştür [17].

Polioller genellikle petrolden üretilirler. Poliüretan endüstrisinin ilgi çeken ürünlerinden biri olan poliol; epoksitlerin anyonik halka açılma veya katılma polimerizasyonu ile elde edilirler. Ancak dünyanın petrol kaynakları giderek azalmaktadır. Bu nedenle, poliüretan üreticileri petrolden elde edilen poliollerin yerini alabilecek yenilenebilir hammadde kaynakları araştırmaktadırlar. Bu konudaki yaygın görüş ise en ideal alternatif hammadde kaynağının, doğal bitkisel ve hayvansal yağlar olduğu görüşüdür. Özellikle bitkisel yağların yapısında bulunan doymuş ve doymamış trigliseritlerin birçok kimyasal reaksiyon ile diol fonksiyonel gruplara dönüştürülebildiği görülmüştür. Burada yüksek fonksiyonlu bitkisel yağ bazlı poliollardan termoplastik poliüretanlar üretilmiştir. Soya yağı bazlı poliol ile 108, 151 ve 188 mg KOH/g poliol hidroksil değerlerinde çalışılmıştır [18].

Soya yağı bazlı poliol ile yapılan bir çalışmada poliüretan süngerin yoğunluğu 144 ile 167 kg/m³, hidroksil değeri 99 ile 263 mg KOH/g poliol, hücre boyutu 113 ile 540 µm ve

mm²'deki hücre sayısı 4 ile 20 arasında bulunmuştur. Bitkisel yağ bazlı polioller ile petrol bazlı polioller karıştırılarak sert, yarı sert ve esnek poliüretanlar sentezlenmiştir [19].

Bitkisel yağ bazlı polioller, poliüretan kaplama amaçlı çalışmalarda kullanılmıştır. Yüksek fonksiyonluluğu ve düşük viskoziteli biyo-bazlı polioller, farklı bitkisel yağlardan elde edilmiştir. Kimyasal yapıları ve oligomer dağılımları karakterize edilmiştir. Yüzey kaplama amaçlı olarak kullanılan yüksek yoğunluklu poliüretanların çapraz bağ yapıları, shore sertliği, termal kararlılığı, mekanik mukavemeti ve çözücü içerisindeki şişme özelliklerine bakılmıştır. Ayçiçek yağından elde edilen poliollerin viskozite değeri 3 Pa.s değerine yükseltilmiş ve ayçiçek yağı bazlı poliüretanın Shore D sertliği 76±2 ölçülmüştür [20].

Hint yağı bazlı polioller ile sert poliüretan üretimi yapılan bir çalışmada, hidroksil sayısı 220-295 mg KOH/g polioller olan yüksek fonksiyonlu polioller ile yüksek mekanik dayanıma sahip sert poliüretanlar elde edilmiştir. Hint yağı bazlı poliollerden üretilen poliüretanın termal kararlılığı, mekanik dayanımı, çapraz bağ yapısı karakterize edilmiş, hint yağı bazlı poliollerin ise hidroksil sayısı ve işlevselliği gibi özellikleri incelenmiştir [21].

Palmye yağı ile yapılan çalışmalarda, bitkisel yağ bazlı poliollerden sert poliüretan köpükler sentezlenmiştir. Açık hücre yapılı, yarı sert poliüretanın dinamik, mekanik özellikleri ve ısı iletkenliği yapılan çalışmalarda incelenmiştir. Bitkisel yağ bazlı poliollerin kullanımı arttıkça kapalı hücre yapısının azaldığı ve açık hücre sayısının arttığı görülmüştür. Poliüretanın yoğunluğu, morfolojik hücre yapısı, ısı iletim katsayısı, kapalı hücre içeriği, su absorplama miktarı, boyutsal kararlılığı gibi analizler yapılmıştır. Isı iletim katsayısının doğrudan yapı içerisindeki hücrelerin kapalı veya açık olmasına bağlı olduğu görülmüştür. Palm yağı bazlı poliollerin karışımdaki miktarı arttıkça üretilen poliüretanın gözenek çaplarının düştüğü görülmüştür [22].

Kolza yağı bazlı poliollerin, poliüretan sünger üretimine etkisi literatürde yapılan bir çalışmada araştırılmıştır. Di-elektrik polarizasyonu; sıcaklığa, basınca ve karışıma göre petrolden üretilen polioller ile karşılaştırılmıştır. Kolza yağından elde edilen polioller ile üretilen poliüretanın; dielektrik polarizasyonu, yoğunluğu, çapraz bağ ve açık hücre yapısı gibi özellikleri incelenmiştir. Bitkisel yağ bazlı polioller ile petrokimyasal poliollerin farklı oranlarda karışımlarında, bitkisel bazlı olanın kütlece yüzdesi artırıldığında poliüretanın yoğunluğunun düştüğü ve açık hücre sayısının ise arttığı görülmüştür [23].

Kolza yağı bazlı poliollerle ilgili diğer bir çalışmada, sert poliüretan sünger sentezlenerek karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Epoksilleme, hidroksilleme ve ayırma

yapılarak bitkisel yağ bazlı polioldan elde edilmiştir. Kolza yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın FTIR spektrumunda; N-H bağları 3315 cm^{-1} , C-H asimetrik bağları 2922 cm^{-1} , C-H simetrik bağları 2852 cm^{-1} , N=C=O çift bağları 2275 cm^{-1} , C=O çift bağları 1715 cm^{-1} aralığında görülmektedir. Bu çalışmada aromatik poliester polioldan ile kolza yağı bazlı polioldan farklı oranlarda karıştırılarak poliüretanlar üretilmiştir. SEM görüntülerinde, bitkisel yağ bazlı polioldan karışımındaki oranı arttıkça gözenek yapısının da büyüdüğü görülmektedir. Bitkisel yağ bazlı polioldan elde edilen poliüretanda düşük basınç dayanımı ve yüksek oranda kırılabilirlik görülmüştür [24].

Petrol sızıntısını önlemek için yapılan bir çalışmada, lignin bazlı poliüretan absorbent olarak kullanılmıştır. Poliüretanın ham maddesi, belirli miktarlarda lignin, polietilen glikol, gliserin ve sülfürik asit kullanılarak inert gaz ortamında $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 1 saat sürede 3 boyutlu balon sisteminde üretilmiştir. Sonra grafit oksit ligninli üretilen polioldan ilave edilerek katalizör ve başlatıcılar yardımıyla poliüretan sentezlenmiştir. Karakterizasyon işlemleri yapıldıktan sonra sorpsiyon kapasitesi ölçülmüştür [25].

Poliüretanın TGA verileri, teorik eşitliklerle yapılan çalışmalarda karşılaştırılarak modellenmiştir. Lineer, Friedman, Kissinger ve non-Lineer model kullanılarak poliüretanın termal bozunma kinetiği incelenmiştir. Deneysel verilere göre $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında teorik modellerin uyumlu sonuçlar verdiği görülmüştür [26].

Hint yağı, gliserin ve lignin bazlı poliollerle yapılan çalışmalarda, poliüretan sünger üretilerek karakterize edilmiştir. Biyokütle endüstriyel atıklar kullanılarak % 10'dan % 40'a kadar farklı oranlarında karışımlar yapılmıştır. Yoğunluk, termal kararlılık ve hücre yapıları incelenmiştir. Kütlece lignin miktarı arttıkça poliüretanın yoğunluğu artmış, hazırlanan polioldan karışımındaki hidroksil sayısı ise düşmüştür. NCO/OH molar oranı arttıkça çapraz bağ reaksiyonlarının arttığı görülmüştür. Şişirme ajanları kullanımı ile yoğunluk düşürülerek elastikiyetin arttığı görülmüştür [27].

Hint yağı bazlı polioldan ile polistiren, katalizörler yardımıyla çapraz bağlanarak poliüretan üretiminde kullanılmıştır. Hint yağı trietilenamin yardımıyla belirli şartlarda transesterifiye oluşturarak çapraz bağ reaksiyonları yürütülmüştür. FTIR, mekanik analiz, TGA ve SEM gibi analizler yapılarak karakterizasyon belirleme gerçekleştirilmiştir [28].

Bitkisel bazlı polioldan poliüretan sentezi ve karakterizasyon analizleri, yapılan bir çalışmada belirlenmiştir. Poliüretan üretiminde, bitkisel yağ bazlı polioldan karışımındaki miktarı arttıkça molekül ağırlığının düştüğü görülmüştür. Burada, bitkisel yağlardan elde edilen polioldan molekül ağırlığının düşmesiyle mekanik mukavemetin azaldığı görülmüştür.

Molekül ağırlığı arttıkça çapraz bağların yapısının güçlendiği görülmektedir. Elde edilen bitkisel bazlı poliölün çapraz bağ yoğunluğu model eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır [29].

Poligliserol bazlı poliöl, % 35 ile % 70 oranlarında petrokimyasal poliöl ile karıştırılarak poliüretan sünger üretiminde kullanılmıştır. Poligliserol içeriği arttıkça yoğunluğun ve mekanik mukavemetin arttığı görülmüştür. % 70 poligliserol oranında yaklaşık 240 kPa basma dayanımına ulaşılmıştır. Üretilen poliüretanda; termal kararlılık, hücre yapısı, mekanik dayanım, gözeneklilik ve ısı iletim katsayısı gibi özelliklerin ticari poliüretana göre daha üstün olduğu görülmüştür [30].

Şeker kamışı bazlı poliöl ile ilgili bir çalışmada poliüretan üretilerek karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Bu çalışmada, sıvılaştırılmış şeker kamışından hazırlanan biyo-bazlı poliölün çeşitli katalizörlerle polimerleşme reaksiyonu incelenmiştir. Elde edilen biyo-bazlı poliüretanın yoğunluğunun ve basma dayanımının arttığı görülmektedir. Isı iletim katsayısı 0.035 ile 0.029 W/m·K arasında ölçülmüştür. Şişirme ajanları, katalizör, katkı ve dolgu maddelerinin poliüretanın morfolojik özelliklerine etkisi araştırılmıştır [31].

Soya yağı bazlı poliölün elde edilmesi ile esnek poliüretan sünger üretilmiştir. Çapraz bağlayıcı poliöl ve stiren akrilonitril yardımıyla poliüretanın hücre gözenek boyutlarının daha küçük ve düzenli olduğu görülmektedir. FTIR analizlerine göre; 1550–1800 cm⁻¹ karbonil bölgede, 1745 cm⁻¹ ester karbonil, 1732 cm⁻¹ serbest üretan, 1713 cm⁻¹ serbest üre, 1676–1662 cm⁻¹ tekli bağlı üre, 1645 cm⁻¹ çoklu bağlı üre bağları görülmektedir. Poliüretan üzerindeki sert ve yumuşak bölgelerin SEM görüntüleri; morfolojik gözenek yapılarını, gözenek dağılımını ve boyutunu göstermektedir [32].

Hint fıstığı yağı bazlı poliollerin epoksillenme ve zincir açılma reaksiyonları ile ilgili bir çalışmada; ham hint fıstığı yağındaki çift bağlar, peroksitler ve katalizörler yardımıyla açılarak yapıya oksijen bağlanmıştır. Deneysel çalışmalarda optimum şartlar sağlanarak epoksi yağa fonksiyonel hidroksil grupları bağlanmıştır. Elde edilen bitkisel yağlı poliölün hidroksil sayısı 171-179 mg KOH/g poliöl, viskozitesi 920-980 cP ve fonksiyonlitesi 5.1-5.3 arasında ölçülmüştür [33].

Hurma çekirdeği yağından biyo-bazlı poliölu sentezleyerek sert poliüretan sünger üretimi yapılan çalışmada elde edilen bitkisel bazlı poliüretanın; reaksiyon kinetiği, morfolojik yapısı, ısı iletim katsayısı ve mekanik özellikleri incelenmiştir. FTIR spektrumunda; hidroksil bağları 3500 cm⁻¹, N-H gerilmeleri 3300 cm⁻¹, C-H gerilmeleri 3000 cm⁻¹, üretan karbonil gerilmeleri 1700 cm⁻¹, N-H bükme 1500 cm⁻¹, (CO)-O gerilme titreşimleri 1200 cm⁻¹, C-O gerilme titreşimleri ise 1100 cm⁻¹ bölgesinde görülmektedir.

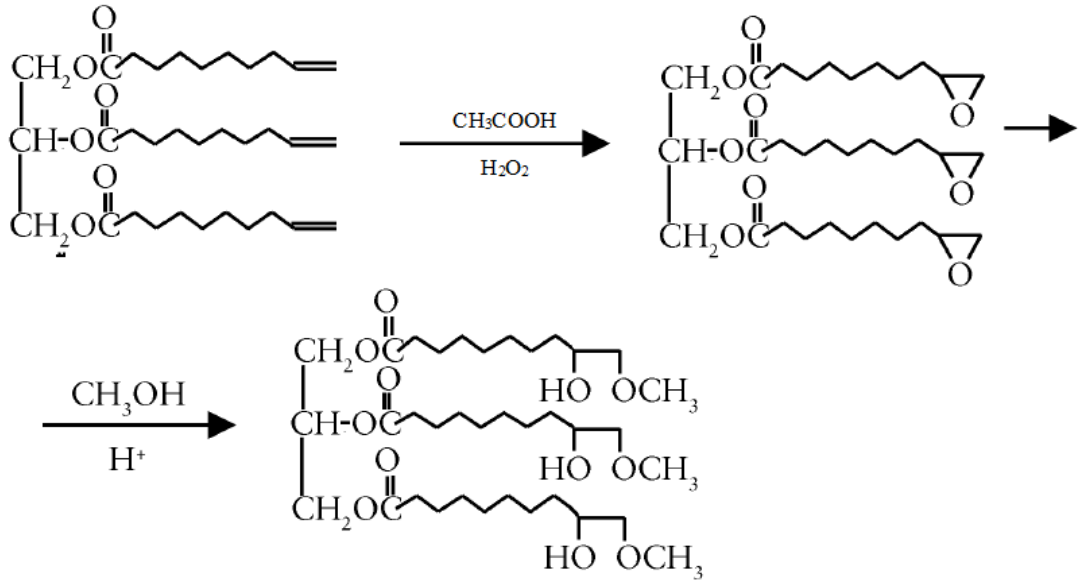
Farklı oranlarda polieter poliollerla bitkisel yağ bazlı polioller karıştırılarak morfolojik yapılarıdaki değişim incelenmiştir. Biyo-bazlı poliollerin karışımlardaki oranı arttıkça elde edilen poliüretanın ortalama hücre çapı ve kapalı hücre sayısının arttığı görülmüştür [34].

Hint fıstığı yağı bazlı polioller kullanılarak ahşap yapıştırıcı üretimi yapılmıştır. Bu çalışmada, bitkisel yağ bazlı yapıştırıcının petrol ürünlerinden elde edilenlere göre çevre ile daha uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca palmiye yağı bazlı polioller ile hint fıstığı yağı bazlı poliollerin karşılaştırılması yapılmıştır. Hint fıstığı yağı bazlı polioller için hidroksil değeri 171 mg KOH/g polioller, palmiye yağı bazlı polioller için hidroksil değeri 132 mg KOH/g polioller olarak hesaplanmıştır. Viskoziteler 30 °C sıcaklıkta sırasıyla 75 mPa·s ve 85 mPa·s ölçülmüştür. Sırasıyla yoğunlukların 760 kg/m³ ve 756 kg/m³, molekül ağırlık değerlerinin 925 ve 815 olduğu görülmüştür [35].

Fenolik yağdan ve melaminden elde edilen polioller kullanılarak sert poliüretan sentezi yapılan çalışmada; üretilen poliüretanın basma direnci, ısı kararlılığı ve yanmazlığı gibi özelliklerine bakılarak karakterizasyonu yapılmıştır. Poliüretanın; yoğunluğu 40–47 kg/m³, ısı iletim katsayısı 0.022–0.026 W/m·K, basma mukavemeti 30–33 kPa arasında olduğu görülmektedir. Ayrıca sentezlenen poliüretanın yanmazlık test sonuçlarının ticari ürünlere göre daha üstün olduğu görülmüştür [36].

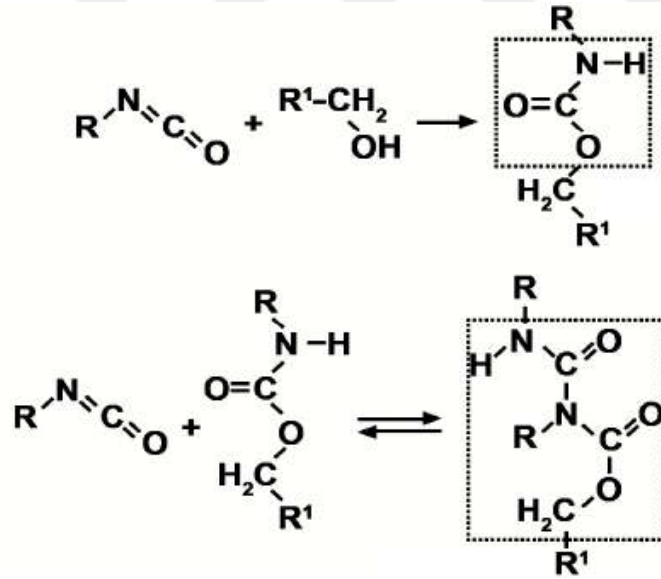
Bitkisel yağdan; epoksilleme, hidroksilleme ve saflaştırma ve işlemleri ile yüksek hidroksil sayılı polioller elde edilen bir çalışmada poliüretan sentezlenmiştir. Bitkisel yağ bazlı polioller ile üretilen poliüretanın karakterizasyon işlemleri yapılarak diğer çalışmalar ile karşılaştırılmıştır [37].

Soya bitkisel yağının asidik ortamda epoksilleme reaksiyonu Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Epoksi halkanın açılarak hidroksil bağlanması polioller oluşumunda en önemli basamak olarak görülmüştür. Burada epoksillenmiş bitkisel yağların, organik asitler (R-COOH) yardımı ile epoksi halkalarının açılması ve bitkisel yağ bazlı poliollerin oluşumu görülmektedir [38].



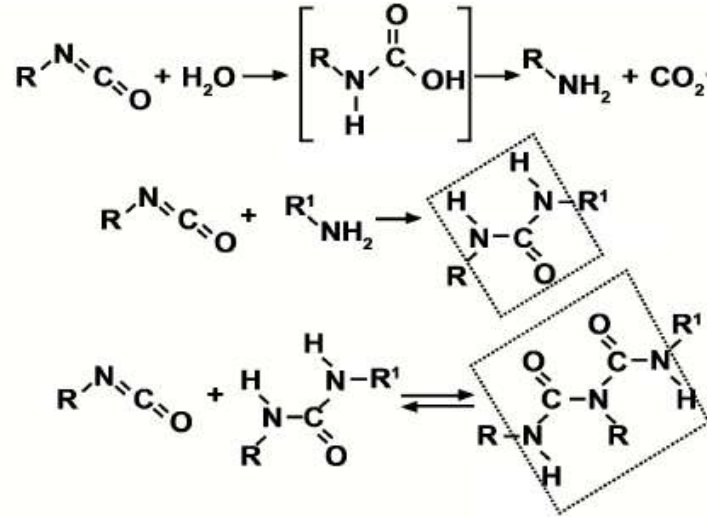
Şekil 3.6. Bitkisel yağın epoksillenme ve hidroksillenme reaksiyonu [38]

Şekil 3.7’de poliol ile izosiyanat arasında gerçekleşen jelleşme reaksiyonu görülmektedir [39].

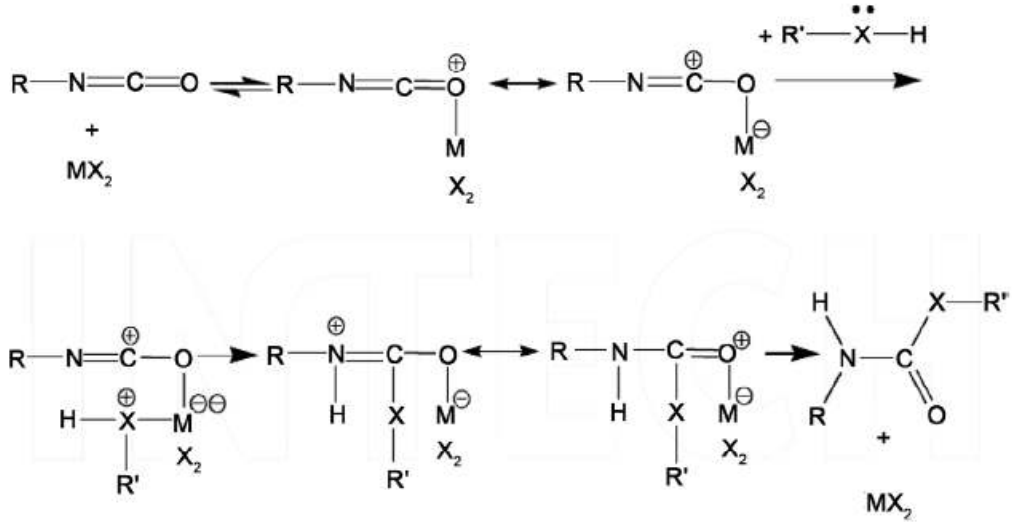


Şekil 3.7. Poliol ve izosiyanat arasında gerçekleşen jelleşme reaksiyonu [39]

Şekil 3.8’de su ile izosiyanat arasında gerçekleşen kabarma reaksiyonu sonucu; karbon dioksit gazı, kararsız yapıda karbamat ve üre bileşikleri oluşmaktadır [39].



Şekil 3.8. Su ile izosiyanat arasında gerçekleşen şişme (kabarma) reaksiyonu [39]



Şekil 3.9. Poliöl ile izosiyanatın jelleşme reaksiyonunu katalizleyen kalay oktoat [39]

Şekil 3.9’da ise poliöl ve izosiyanat arasında gerçekleşen jelleşme reaksiyonunu katalizleyen kalay oktoatın etkisi görülmektedir. Burada M^{+2} (Sn^{+2}) ve X^{-2} (oktoat) grupları izosiyanatı aktive ederek poliöl ile reaksiyonunu katalizlemektedir [39].

Günümüzde fosil ham maddelerin azalması nedeniyle yenilenebilir kaynak arayışlarına gidilmiştir. Ham madde eldesinde yenilenebilir bitkisel ve hayvansal kaynaklardan yararlanılarak yeni çalışma alanlarına yönelinmiştir.

Bu tez çalışmasında, petrol bazlı poliollerin yerine bitkisel yağlardan elde edilen polioller poliüretan sentezinde kullanılmıştır. Yerli ve yenilenebilir kaynaklar kullanılarak öncelikle ham madde sonra da ürün elde edilmiştir. Ham madde üretiminde yenilenebilir

kaynak olarak bitkisel yağlar, ekonomik yöntemlerle bitkisel yağ bazlı poliollara dönüştürülmüş ve poliüretan ham maddesi olarak kullanılmıştır.

Mermer ve melamin fabrika atıkları katkı maddesi olarak değerlendirilmiş ve atık kanola yağından elde edilen poliol ile poliüretan üretilerek diğer poliüretanlarla karşılaştırmalar yapılmıştır. Endüstriyel atıkların poliüretan üretiminde kullanılması, çevre kirliliğinin azalmasını ve atıkların ekonomiye kazandırılmasını sağlayacaktır.

Genel olarak literatürdeki çalışmalara bakıldığında; ayçiçeği, mısır, pamuk, kanola, soya, fındık, ketencik ve zeytinyağından poliol elde edilmesi ve poliollardan da poliüretanın sentezlenmesi ile ilgili kapsamlı bir araştırmanın eksik olduğu görülmüştür. Bitkisel yağların cinsine, doyumluk oranına ve içerisindeki safsızlıklara göre poliol eldesindeki verimleri karşılaştırılmıştır. Sekiz farklı bitkisel yağdan öncelikle poliol sonra da poliüretan sentezlenmesi ile ilgili kapsamlı bir çalışmanın bu alandaki çalışmalara ışık tutacağı düşünülmüştür.

Aynı hidroksil sayılı farklı bitkisel yağ bazlı poliollerin ısı iletim katsayısı ile SEM görüntülerinin karşılaştırılması daha önceki çalışmalarda mevcut değildir. Farklı katkı maddelerinin; ısı iletim katsayısına, yoğunluğa, mekanik dayanıma, gözenek yapısına, kapalı ve açık hücre sayısına, çapraz bağ yapısına, yanmazlığa etkisi incelenmiştir. Burada çalışılan bazı inorganik katkı maddeleri, poliüretan üretiminde daha önce kullanılmamıştır.

Ayrıca farklı sıcaklıklarda bitkisel yağların viskozitelerinin ve kayma gerilmelerinin kayma hızı ile değişimi incelenmiştir. Her bir bitkisel yağdan elde edilen poliölün reolojik özellikleri diğer poliollerle ve elde edilmiş olduğu bitkisel yağlarla karşılaştırılmıştır. Reolojik çalışmalarda, bitkisel yağlardan poliol sentezlenmesi ile moleköl ağırlıklarının ve zincir büyüklüklerinin arttığı anlaşılmaktadır.

4. MATERYAL ve METOD

Bitkisel yağlardan elde edilen polioller, yağlardaki çift bağların kırılmasıyla yapıya önce oksijen ve sonra da hidroksil bağlanmasıyla gerçekleştirilmektedir. Bu aşamalar sırasıyla, epoksilleme, hidroksilleme ve saflaştırma basamaklarıdır. Yapılan bu çalışmada, hammadde olarak kullanılan bitkisel yağlardan poliöl elde edilmesinin ilk aşaması olan epoksilleme reaksiyonu için üç boyunlu balon, termometre, su banyosu, manyetik karıştırıcı, geri soğutucu ve ayırma hunisinden oluşan sistem kullanılmıştır. Isıtıcı manyetik karıştırıcı kullanılarak üç boyunlu balon, atmosfer basıncında, su banyosu içinde 55–60 °C sıcaklığa ısıtılmıştır. Buharlaşmadan kaynaklanabilecek olası madde kayıplarını önlemek için üç boyunlu balona geri soğutucu bağlanmıştır. Ayrıca mantar tıplar yardımıyla üç boyunlu balona termometre yerleştirilmiştir. Epoksilleme basamağında üç boyunlu balon sisteminde bitkisel yağ asidik ortamda hidrojen peroksit 55 ± 2 °C sıcaklığa ulaşıldıktan sonra damlatılarak ilave edilmiştir. Epoksilleme reaksiyonu egzotermik reaksiyon olduğundan dolayı sistemin sıcaklığı sürekli kontrol edilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ayırma hunisi yardımıyla epoksillenmiş bitkisel yağ ayrılmıştır.

Epoksillenmiş bitkisel yağın pH değeri asidik bölgede olmasından dolayı saf su ile yıkanarak bu değer yükseltilmiştir. Hidroksilleme işlemi üç boyunlu balona belirlenen miktarlarda metanol, su ve sülfürik asit ilave edilerek aynı deney sisteminde gerçekleştirilmiştir. Karışım sürekli karıştırılarak 58 ± 2 °C sıcaklıkta hidroksilleme işlemi devam ettirilmiştir. Bu basamaktan sonra tekrar nötralizasyon işlemi yapılarak ayırma hunisi yardımıyla fazlar birbirinden ayrılmıştır.

Son basamakta vakumlu buharlaştırıcı yardımıyla su ve metanol gibi safsızlıklar geri kazanılmıştır. Elde edilen poliölün hidroksil değeri ASTM D 4274 D metoduna göre tayin edilmiştir.

Elde edilen bitkisel yağ bazlı poliölün hidroksil değerine bakılarak poliüretan üretimi için gerekli şartlar hazırlanmıştır. İstenilen yoğunluk ve şişme oranına göre gerekli su, katalizör, dolgu maddesi ve reaktif madde hesaplanmıştır.

Gerekli kimyasallar Teknik Poliüretan San ve A. Ş. ve Ravago firmasından tedarik edilmiştir. Poliüretan üretiminde temel reaksiyon 2,4–2,6 tolüen diizosiyanat ile elde edilmiş bitkisel yağ bazlı poliölün reaksiyonudur. Diğer reaksiyon ise su ile 2,4–2,6 tolüen diizosiyanat arasındaki kabarmayı (şişmeyi) sağlamaktadır.

Kalay oktoat; reaksiyon hızı, hücre yapısı ve süngerin esnekliğini etkilemektedir. Niax* silicone L-620 poliüretanda açık hücre yapısını ve işlenebilmeyi kontrol eder. Niax* catalyst A-33 büyük ölçüde su-izosiyanat reaksiyonu için gerekli katalizördür. Özellikle kabarma (şişme) reaksiyon hızını kontrol etmektedir.

Poliüretan üretiminde kimyasal karışımın döküleceği kalıplar 10x10x10 cm³ üstü açık küp şeklinde hazırlanmıştır. Kalıplardan poliüretanın ayrılması için kalıp ayırıcı kullanılmıştır. Katkılı poliüretan üretimi için hazırlanan karışımın yaklaşık kütlece % 59'u bitkisel yağ bazlı poliöl, % 29'u izosiyanat, % 10'u katkı maddesi ve % 2'si ise su, silikon, amin ve kalay oktoat karışımından oluşmaktadır. Oda sıcaklığında ve atmosfer basıncındaki bitkisel yağ bazlı poliöl, katalizör ve dolgu maddeleri 20 saniye 1000 devir/dakika hız ile karıştırıldıktan sonra izosiyanat bu karışımın içine hızlı bir şekilde ilave edilmiştir. Karışım 10 saniye 1000 devir/dakika hızla karıştırıldıktan sonra hazırlanan kalıplara dökülmüştür. Jelleşme ve şişme (köpürme) reaksiyonları tamamlandıktan sonra kalıptan çıkarılarak kurumaya bırakılmıştır.

4.1. Karışımın Hazırlanması

Karışımlar genellikle 100 birim (kg) poliöl ağırlığı temeline dayanır. Eğer çeşitli polioller kullanılıyorsa bunların toplamı 100 birim olmalıdır. Diğer tüm hammaddeler bu 100 kısım (kg) temeline göre hesaplanır.

Karışım hesaplamalarında öncelikle gerekli olan değer kullanılan poliölün hidroksil değeridir. Hidroksil değeri, poliölün eşdeğer ağırlığını karakterize eden sayıdır. Poliöl ile reaksiyona giren toluendiizosiyanat (TDI) miktarını hesaplamak için kullanılır.

Poliüretanın yoğunluğuna göre kullanılacak su miktarının hesaplanması gerekir. Poliüretan üretiminde aşağıdaki formülasyon örnek olarak kullanılmıştır.

Poliöl = 100 kg

Toluendiizosiyanat (TDI) = ? (index 1.07)

Su = % 2.0

Trietilen diamin = % 0.20

Kalay oktoat = % 0.25

Silikon = % 1.00

İstenilen yoğunluk = 40 kg/m³

T.D.İ index = 1.07

Poliöl OH değeri = 145 mg KOH/g poliöl

Eğer sürekli bir sistemde çalışılıyorsa; temel olarak zamana göre poliölün kütleli hızı 100 kg poliöl/dakika alınabilirdi. Hesaplamalar buna göre yapıldı. Yapılan çalışmada sürekli bir sistem kullanılmamıştır.

Örnek formülde görüldüğü üzere 40 kg/m³ yoğunluk için daha önceden yapılan kontrollü deneyler ve literatürden yararlanılarak su, amin, kalay oktoat ve toluendiizosiyanat miktarı yaklaşık hesaplanmıştır.

$(0.19) \times (\text{hidroksil sayısı}) + \text{kalay oktoat katalizörü} + \text{jel reaksiyonu}$

$(145) \times (0.19) = 27.55 \text{ kg toluendiizosiyanat gereklidir.}$

$(9.67) \times (\text{su}) + \text{amin katalizörü} = \text{kabarma (şişme) reaksiyonu}$

$(2.0) \times (9.67) = 19.34 \text{ kg toluendiizosiyanat gereklidir.}$

100 kg poliöl için gerekli toluendiizosiyanat = $(27.55 + 19.34) = 46.89 \text{ kg toluendiizosiyanat}$ bu değer 100 kg poliöl için gereklidir.

Toluendiizosiyanatın moleköl ağırlığı 174 gram/mol ve suyun ise 18 gram/mol olduğundan stokiyometrik olarak oranlanırsa 9.67 sabit sayısı bulunur. Bitkisel yağ bazlı poliölün ortalama moleköl ağırlığı 900 gram/mol olarak belirlenmiştir. Stokiyometrik olarak $174/900 = 0.19$ katsayısı ile hidroksil sayısı çarpılarak gerekli toluendiizosiyanat miktarı kütlece bulunur.

Pratikte index dediğimiz fazla toluendiizosiyanat kullanımı deneysel deneme ve tecrübelerle göre tahmin edilir. Index % 6'dan % 18'e kadar olabilir. Bu hesaplama için tahmini indeks % 7 olarak denemelerde öngörülmüştür. $46.89 \cdot (1.07) \approx 50 \text{ kg toluendiizosiyanat}$ 100 kg poliöl için gereklidir.

Eğer sürekli bir sistemde çalışılıyor olsaydı, pompalar yardımıyla üretimde kullanılan maddelerin kütleli debileri aşağıdaki gibi olacaktı:

Poliöl = 100 kg/dakika

Toluendiizosiyanat = 50 kg/dakika

Su = 2 kg/dakika

Amin = 0.200 kg/dakika

Kalay oktoat = 0.250 kg/dakika

Silikon = 1 kg/dakika

Toplam: 153.5 kg/dakika

Bu hesaplamalardan sonra bulunan pompa değerleri kalibre edilerek istenilen miktara göre ayarlanır. Formül hazırlarken temel düşünce istikrarlı bir yapı düzenli ve açık hücre yapısı ve her şeyden önemlisi ekonomik bir üretimdir. Poliöllerin seçimi ve

toluendiizosiyanat indeksine göre poliüretan süngerin yoğunluk ve sertlik gibi özellikleri belirlenir. Üretilen poliüretan süngerin istenilen yapısı, gözenekliliği, sertliği, yoğunluğu, yanmazlığı gibi özellikleri formül değiştirilerek elde edilebilir. Poliüretan sünger üreticisi, makinasının üzerindeki deneyim ve kullanım şekline göre silikon, kalay oktoat, trietilen diamin gibi katalizörlerin tipi ve miktarlarını optimize ederek karışımı hazırlar. Ürün özellikleri hücre yapısını önemli oranda etkilemektedir. Eğer gerekli ise herhangi bir kimyasal değişikliği yapmadan önce hücre yapısının kontrol edilmesi ve gerekiyorsa düzeltilmesi zorunludur.

4.2. Temel Kimyasal Reaksiyonlar ve Gaz Oluşumu

Genellikle poliüretan üretiminde iki reaksiyon vardır. Bunlar jelleşme ve kabarma (şişme) reaksiyonlarıdır.



izosiyanat + poliol



izosiyanat + su $\rightarrow$ karbamat $\rightarrow$ amin + karbondioksit

İzosiyanat/su reaksiyonundan oluşan CO₂ poliüretan sünger oluşumunda köpürtme ajanı olarak davranır. Bu reaksiyon, ekzotermik (20 kcal/mol) olduğundan dolayı bazen soğutucu gazlar yardımıyla sıcaklık düşürülmektedir.

Formülde gaz kayıpları iki önemli faktöre bağlıdır. İzosiyanat + su reaksiyonunda çıkan CO₂ gazı ve diğer yardımcı şişirme ajanlarından çıkan gazlardır. Teorik olarak CO₂ gaz oluşumu formülde kullanılan su miktarına bağlıdır. Reaksiyon stokiyometrisine göre: CO₂/H₂O molekül kütleleri oranının 2.444 olduğu görülür.

Oluşan gaz miktarı = (2.444)x(2) = 4.89 kg CO₂

Örnek karışımda toplam hammadde 153.5 kg (100 kg poliol için)

Buna göre oluşan gaz miktarının yüzdesi = (4.89/153.5)·100 = % 3.2 bulunur.

Hazırlanan karışımda hesaplama yapılırken, poliüretan süngerin kürlenme süresince çekme ve gaz kayıpları dikkate alınmalıdır. Oluşan köpüğün yoğunluğunun yaklaşık 40±2 kg/m³ olduğu belirlenmiştir.

Poliol ve izosiyanat arasında gerçekleşen reaksiyon, yalnızca bu iki ürünün kimyasal yapısı ve sıcaklığın etkisi ile gerçekleşmez. Reaksiyonun oluşumunu etkileyen başka faktörler de vardır. Bunlar; su, silikon, amin ve kalay gibi katalizörlerdir. İzosiyanat ile poliol sayısız reaksiyon gerçekleştirmesine rağmen istenen yapıda köpük oluşturabilmek için özel

katalizörlerin kullanılması gerekmektedir. Katalizörler, aynı zamanda karışımın teknik özellik parametrelerinde de etkin rol oynar. Örneğin, karışımın akışkanlığı, zar oluşumu, hücrelerin oluşumu ve bitmiş ürünün fiziksel özelliklerinin belirlenmesi gibi durumlarda katalizör kombinasyonlarının kullanılması da gerekebilir.

Yapılan çalışmalarda kullanılan ham madde, katalizör ve başlatıcıların deney şartlarındaki etkileri kontrollü deneyler yardımıyla belirlenmiştir. Öncelikle çalışmaların yapılacağı yerin deniz seviyesindeki yüksekliği, nemi, sıcaklığı gibi faktörler karışım hazırlamada doğrudan etkilidir. Belirlenen adımlarda; jelleşme ve şişme reaksiyonlarını kontrol etmek gerekmektedir. İstenilen standartlardaki yoğunluk, gözeneklilik, mekanik dayanım ve kullanım alanlarına göre polimer malzemenin standartlara uygun üretilmesi gerekmektedir.

Kullanılan poliölün molekül ağırlığı (250–3000), fonksiyonel grupları (aktif hidroksil gruplarının sayısı), yoğunluğu, viskozitesi ve sıcaklığı gibi parametrelerin çok önemli olduğu görülmüştür. Elde edilen bitkisel bazlı poliöl 25 °C sıcaklıkta stokiyometrik oranlar tespit edildikten sonra 100 gram poliöl temel alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Kullanılan diğer reaksiyon bileşenleri ise sırasıyla; toluendiizosiyanat, tersiyer amin, kalay oktoat, silikon ve katkı maddeleri (endüstriyel atıklar, inorganik bileşikler gibi) miktarları hesaplandıktan sonra poliüretan üretimi yapılmıştır. Miktarların hesaplanmasında, hem stokiyometrik oranlar hem de pratik bilgiler gözönünde bulundurulmuştur.

2,4-Toluen diizosiyanat % 80 ve 2,6-toluen diizosiyanat % 20 karışımındaki bileşenlerin donma noktaları birbirinden farklı olduğundan dolayı homojen ve etkin kullanım için sıcaklığın oda sıcaklığı civarında tutulması önemlidir. Toksik maddenin (diizosiyanat) buhar basıncının yüksek olması dolayısıyla çalışma alanlarının iyi bir şekilde havalandırılması ve çalışanların da maske ve eldiven kullanması gerekmektedir. Deneysel çalışmalarda, reaksiyona giren bileşenler stokiyometrik oranlarda kullanılmıştır. Yüksek oranlardaki kullanımlarda poliüretan malzemenin sert ve açık gözenekli olduğu gözlenmiştir. Az oranlarda kullanımda ise poliöl baskın olduğu için daha esnek ve yumuşak bir yapı elde edilmiştir. Soğuk hammadde (16 °C altındaki sıcaklıklarda) ile yapılan karışımda poliüretan süngerin yükselme (şişme) reaksiyonlarının olumsuz etkilendiği görülmüştür.

Denemelerde elde edilen sonuçlara göre yapılan optimizasyonlar; ekonomik ve verimli poliüretan üretimi için önemlidir. İstenilen yoğunluklarda poliüretan elde etmek için 100 g bitkisel yağ bazlı poliöl, 10 g ile 30 g arasında katkı maddeleri ilave edilmiştir. Ancak daha

yüksek miktarlarda katkı maddeleri poliola ilave edildiğinde poliüretan malzemelerde kırılma, çatlama ve zor işlenme gözlemlenmiştir.

Poliüretan, ısı ve gaz açığa çıkaran ekzotermik reaksiyonlar ile oluşmaktadır. Özellikle yazın sünger üretimlerinde kalıp içindeki sıcaklıklar yükselebilmektedir. Yüksek sıcaklık artışı poliüretanın içerisinde sararmaya yol açtığından dolayı genellikle sıcaklığı düşüren metilen klorür gibi gazlar kullanılmaktadır. Yangın riskine karşı bu ısının kontrol altında tutulması gerekir. Ürünlerin kalıpta kalma süresi; en az 5 dakika olması tavsiye edilir.

4.3. Tersiyer Aminlerin Kullanımı

Katılma reaksiyonlarını hızlandıran ve çeşitli yan reaksiyonları kontrol eden unsur (organotinler, tersiyer aminler) katalizörlerdir. Düşük molekül ağırlıklı çok fonksiyonlu bileşikler, reaktif ve zincir yapıcı katkılar olarak da adlandırılırlar.

Ticari isimleri amin (Niax A33) ve amin (Niax A1) olan katalizörler, reaksiyon süresini ve üretimde sıcaklık artışını belirlemektedir. Ortalama 100 gram poliöl üzerinde yapılan deneylerde kullanılan toplam amin miktarı; yaz mevsiminde 0.20-0.24 g ve kış mevsiminde 0.24-0.28 g aralığındadır.

4.4. Soğutucu ve Köpürtme Ajanı Kullanımı

Metilen klorür soğutucu köpürme ajanı olup blok içerisinde yükselen sıcaklığı düşürerek yanmayı önler. Fazla kullanıldığında yoğunluğu düşürür ve poliüretan süngere yumuşaklık verir. Metilen klorürün % 99 saflıkta olması ve sıvının saklanma sıcaklığının ortalama 16-17 °C olması gerekir. Metilen klorür 38–40 °C sıcaklıklarda kolayca buharlaşabilmektedir. Gaz, gözeneklerin açık hücre yapılarında olmasını sağlar. Eğer gazda problem varsa poliüretan sünger fare yemişi gibi görünmektedir. Metilen klorür; düşük yoğunluklarda yükselme (şişme) reaksiyonlarına olumlu etki eder, poliüretan süngerin yumuşak bir yapıda olmasını ve hücreler arası nefes almayı sağlar.



Şekil 4.1. Bitkisel yağların epoksilleme basamağı

Şekil 4.1’de görülen sistemde epoksilleme reaksiyonu gerçekleştirilmektedir. Manyetik karıştırıcı üzerine metal derin bir kap yerleştirilerek su banyosu içerisinde homojen sıcaklık dağılımı sağlanmıştır. Üç boyunlu balon içerisindeki bitkisel yağ, epoksilleme reaksiyon sıcaklığına ulaştıktan sonra hidrojen peroksit 1 saatlik sürede sisteme damlatılarak ilave edilmiştir (bitkisel yağ/asetik asit/hidrojen peroksit). Reaksiyon sırasında 4., 5., 6., 7. ve 8. saatlerde alınan numunelerin epoksillenmesine bakılmış ve FTIR spektrumu incelenmiştir. Ayrıca deneylerde 12, 16, 20 ve 24 saat reaksiyon sürecinde numuneler alınıp karşılaştırmalar yapılmıştır. 8 saat sonra epoksilleme oranlarında yüksek bir değişim görülmediğinden dolayı, reaksiyon süresi maksimum 8 saat olarak belirlenmiştir. Reaksiyon süresinin tamamlanmasından sonra elde edilen karışım ayırma hunisine alınarak epoksillenmiş bitkisel yağ ayrılmıştır.



Şekil 4.2. Epoksillenmiş bitkisel yağın ayırma hunisi ile fazlarına ayrılması

Şekil 4.2’de epoksi bitkisel yağdaki fazlar, hidroksillenme basamağından önce ayırma hunisi yardımıyla ayrılmaktadır. Hidroksilleme basamağı, hem verim hem de hidroksil sayısı bakımından diğer yöntemlere göre daha avantajlı olan alkoliz yöntemi ile yapılmıştır. Burada alkoliz işleminden önce epoksillenmiş bitkisel yağ, asidik olmasından dolayı saf su ile yıkanmış ve nötralleşmesi sağlanmıştır. Epoksi bitkisel yağa; metil alkol, su ve sülfürik asit belirli miktarlarda ilave edilmiştir. Belirlenen kimyasalların miktarları ayrıntılı olarak optimizasyon deneyleri ile tezin ileriki sayfalarında verilmiştir. Homojen bir karışım ve ısı dağılımı sağlamak için ısıtıcı manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırma işlemi yapılmıştır. Reaksiyon tamamlanana kadar sıcaklık sabit tutulmuştur. Son basamakta ise Şekil 4.3’de görülen vakumlu döner buharlaştırıcı yardımıyla hidroksillenmiş bitkisel yağın içindeki su ve metanol gibi safsızlıklar alınmıştır. Bitkisel yağ bazlı poliölün, poliüretan üretiminden önce nötralleştirilmesi gerekir. Eğer pH değeri 7’nin çok altında ise gerçekleşen ana reaksiyon yavaş ilerler ve poliüretan üretiminde verimin düşmesine elde neden olur.



Şekil 4.3. Safsızlıkların vakumlu döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılması

4.5. ASTM D 4274-D Metodu ile Hidroksil Değeri Tayini

Bitkisel yağlardan elde edilen poliollerin hidroksil değerleri ASTM D 4274-D standartına göre tayin edilmiştir. Borosilikat 350 ml kapasiteli üç adet cam şişe, içine şişe yerleştirilebilecek ipli kumaş çanta, 100 ml'lik büret, sıcak su banyosu, piridin, imidazol ve ftalik anhidrit hidroksil tayini için hazırlanmıştır.

111-116 gram ftalik anhidrit kahverengi bir şişeye konur. Üzerine 700 ml piridin ilave edilir ve tamamen çözününceye kadar karıştırılır. İçerisine 16-18 gram imidazol eklenir ve çözünmesi için karıştırılır. Kullanmadan önce 1 gece karanlık bir ortamda bekletilir. Reaktif uzun süre havaya maruz bırakılmamalıdır. Aşağıda tarif edilen kör titrasyonda esterleşme reaktifinin 25 ml'si; 95-100 ml arasında 0.5 N sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilir.

Cam şişeler temizlenip kurutulur. Şişenin lastik contalarının iyi durumda olduğundan ve kapakların sıkıca sabitlenebildiğinden emin olunmalıdır. Doğrulama yapmak için bir analiz için iki şişe hazırlanır. Cam şişelerin her birine pipet yardımıyla 25 ml esterleşme reaktifi alınır. Tüm şişeler için aynı pipet kullanılabilir; ancak esterleşme reaktifi şişe contalarına temas etmemelidir. 0.1 mg hassasiyetle tartılan numuneler şişe içerisine alınır. Hidroksil sayısını belirlemede eşitlik (4.1)'den yararlanılmıştır (f: poliollerin ortalama işlevselliği, Mn: ortalama molekül ağırlığı).

$$\text{Hidroksil Sayısı} = \frac{f \times 56100}{M_n} \quad (4.1)$$

Şişelerin ağzı kapatılır ve örnekler tamamen çözünene kadar çalkalanır. Gerekirse şişeler bir buhar banyosunda birkaç dakika ısıtılmalıdır. Örnekler ve kör reaktif kumaş çantalara sıkıca sarılmalı ve 15 dakika boyunca 97 ± 3 °C sıcaklıkta tutulan bir su banyosuna yerleştirilmelidir. Sadece şişelerdeki sıvıyı kaplayacak kadar su banyosuna su konulmalıdır. Şişeler su banyosundan çıkarılır ve oda sıcaklığına soğuması için beklenir. Şişeler soğutulduktan sonra çantadan çıkarılır ve kapakları yavaşça açılır. Her bir şişeye 50 ml piridin ve 10 ml saf su ilave edilir. Suda iyi çözünür polioller için piridin ilavesine gerek kalmayabilir. İki dakika beklenir ve yaklaşık 0.5 ml fenolftalein indikatör çözeltisi ilave edilir. 0.5 N sodyum hidroksit ile renk pembe oluncaya kadar titre edilir. Hidroksil sayısı yukarıda anlatılan yöntemle (mg KOH/g poliol) belirlenmiştir.



Şekil 4.4. Kanola yağından elde edilen poliol ile poliüretan esnek sünger üretimi

Bitkisel yağ bazlı polioldan elde edilen poliüretan Şekil 4.4’de gösterilmiştir. Şekil 4.5’de ise ısı iletim katsayısının ölçümü görülmektedir.

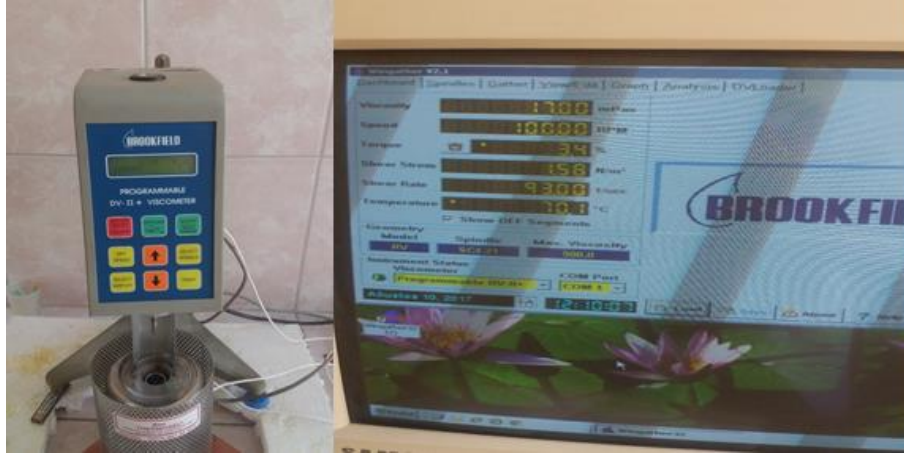


Şekil 4.5. Isı iletim katsayısı ölçüm cihazı



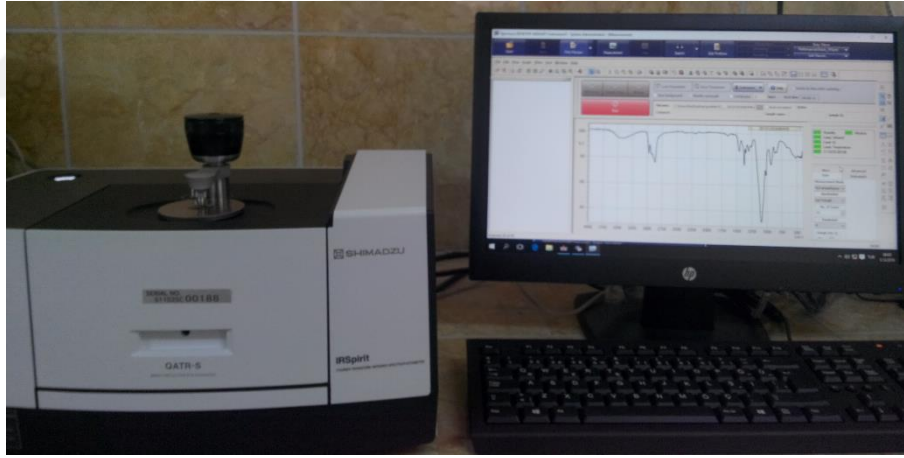
Şekil 4.6. Sıcaklık, basınç ve karıştırma hızı kontrol edilebilen reaktör

Yüksek miktarlarda bitkisel yağ bazlı poliol üretimi için Şekil 4.6’da gösterilen sistem geliştirilmiştir.



Şekil 4.7. Brookfield (DV II +) döner viskozimetre ölçüm cihazı

Bitkisel yağlar ve bitkisel yağlardan elde edilen poliollerin reolojik ölçümleri Şekil 4.7’de gösterilen cihaz yardımıyla yapılmıştır. Döner viskozimetre çalışmalarında kullanılan akışkana uygun koni şeklindeki mil (spindle SC4-21), belirli miktarda akışkan (8 ml) ve kayma hızlarıyla (10-100 rpm) çalışılmıştır.



Şekil 4.8. FTIR spektrum ölçüm cihazı

Bitkisel yağ, bitkisel yağdan elde edilen poliöl ve poliüretanın FTIR spektrumları, Şekil 4.8’de gösterilen Shimadzu marka cihaz ile ölçülmüştür. Herbir yağın, poliölünün ve sentezlenen poliüretanın spektrumları yardımıyla bağ yapılarındaki değişim belirlenmiştir.



Şekil 4.9. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) cihazı

Bitkisel yağdan elde edilen poliol ile sentezlenen poliüretanların SEM görüntüleri Şekil 4.9’da gösterilen cihaz ile yapılmıştır. Ayrıca katkı maddelerinin poliüretanın gözenek yapısına etkisi SEM cihazı yardımıyla incelenmiştir.

4.6. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyisel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri aşağıda belirtilmiştir.

Hidrojen peroksit % 35’lik Merck, metanol % 99.5’lik, asetik asit % 80’lik Sigma-Aldrich, sülfürik asit % 95-98’lik Merck, imidazol % 99’luk Roth, piridin % 99’luk Chemsolute, ftalik anhidrit % 98’lik Merck ve melamin % 99’luk Acros Organics kimyasalları deneyisel çalışmalarda kullanılmıştır.

Ayrıca potasyum sülfat, amonyum sülfat, disodyum fosfat, dikalsiyum fosfat, magnezyum sülfat, kalsiyum fosfat, potasyum sülfat, kalsiyum karbonat, sodyum sülfat, alüminyum amonyum sülfat, amonyum polifosfat, sodyum sülfat gibi katkı maddeleri bitkisel yağ bazlı poliüretan üretiminde kullanılmışlardır.

Mermer fabrikası atığı, ticari Q-cel ve kitosan da katkı maddesi olarak poliüretan eldesinde kullanılmıştır.

5. BULGULAR

5.1. Taguchi Deney Optimizasyonu

Taguchi yönteminde optimum sonuçların bulunması için bağımlı ve bağımsız değişkenler istatistiksel olarak değerlendirilir. Deneyin tasarlanmasında, uygulanmasında ve varsayımların değerlendirilmesinde doğrulama yapan önemli bir araçtır. Taguchi yöntemi ile daha az deney yapılarak optime edilebilen parametreler, hızlı ve güvenilir bir şekilde tasarlanabilmektedir.

Tablo 5.1'deki verilerde kanola yağından elde edilen poliolun; zaman, sıcaklık, hidrojen peroksit ve metil alkole göre hidroksil sayısındaki (mg KOH/g poliol) değişim görülmektedir. Burada Taguchi Orthogonal tasarımından L25 modeli deneysel çalışmaya uygulanmıştır.

Tablo 5.1. Kanola yağından elde edilen poliolun optimizasyon deneyleri ve sonuçları

Deney	Zaman (saat)	Sıcaklık (K)	Hidrojen Peroksit (g)	Metil Alkol (g)	Hidroksil Sayısı
1	4	323	25	25	32
2	4	328	50	50	44
3	4	333	75	75	67
4	4	338	100	100	96
5	4	343	125	125	130
6	5	323	50	75	39
7	5	328	75	100	80
8	5	333	100	125	142
9	5	338	125	25	69
10	5	343	25	50	64
11	6	323	75	125	87
12	6	328	100	25	68
13	6	333	125	50	79
14	6	338	25	75	72
15	6	343	50	100	93
16	7	323	100	50	60
17	7	328	125	75	125
18	7	333	25	100	90
19	7	338	50	125	108
20	7	343	75	25	70
21	8	323	125	100	115
22	8	328	25	125	84
23	8	333	50	25	78
24	8	338	75	50	89
25	8	343	100	75	117

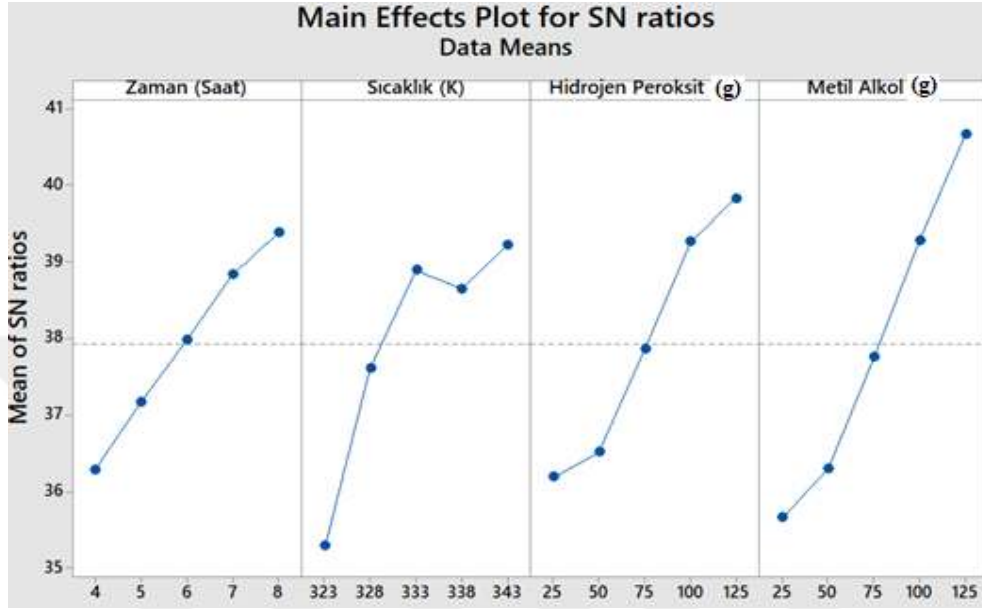
Tablo 5.2. Kanola yağı bazlı poliüretanın optimizasyon deneyleri ve sonuçları

Deney	Hidroksil	İzosiyanat (g)	Amin(A33-A1) (g)	Kalay oktoat (g)	Katkı (g)	k (W/m·K)
1	45	35	0.10	0.20	5	0.030
2	45	50	0.15	0.25	10	0.028
3	45	55	0.20	0.30	15	0.027
4	45	60	0.25	0.35	20	0.029
5	45	65	0.30	0.40	30	0.032
6	90	35	0.15	0.30	20	0.030
7	90	50	0.20	0.35	30	0.028
8	90	55	0.25	0.40	5	0.024
9	90	60	0.30	0.20	10	0.026
10	90	65	0.10	0.25	15	0.032
11	115	35	0.20	0.40	10	0.032
12	115	50	0.25	0.20	15	0.028
13	115	55	0.30	0.25	20	0.024
14	115	60	0.10	0.30	30	0.025
15	115	65	0.15	0.35	5	0.027
16	145	35	0.25	0.25	30	0.030
17	145	50	0.30	0.30	5	0.028
18	145	55	0.10	0.35	10	0.026
19	145	60	0.15	0.40	15	0.025
20	145	65	0.20	0.20	20	0.027
21	170	35	0.30	0.35	15	0.032
22	170	50	0.10	0.40	20	0.028
23	170	55	0.15	0.20	30	0.026
24	170	60	0.20	0.25	5	0.025
25	170	65	0.25	0.30	10	0.024

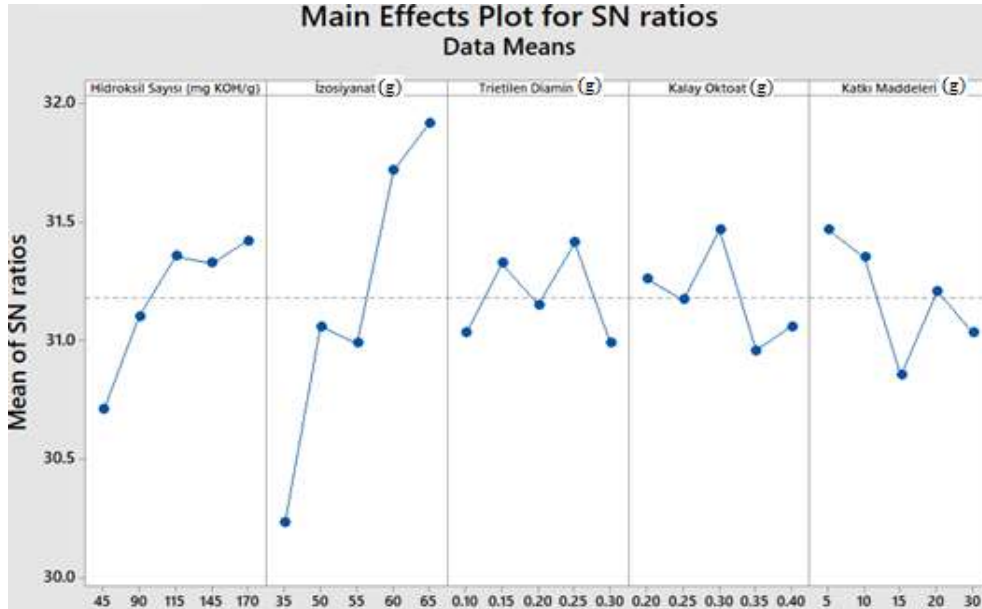
Taguchi Orthogonal tasarımından L25 modeli deneysel çalışmaya uygulanmıştır. Burada kontrollü deneyler ile hidroksil sayısına göre optimum şartlar belirlenmiştir. Bu çalışmada temel olarak 100 gram kanola yağı ile 25 kontrollü deney yapılmıştır. Şekil 5.1’de optimum şartların; 6 saat süre, 328 K sıcaklık, 75 g hidrojen peroksit ve 75 g metil alkol olduğu görülmektedir. Deneylerde 100 g bitkisel yağ temeline göre kullanılan hidrojen peroksit ile metil alkol miktarları çalışılmıştır. Taguchi yönteminde hidroksil sayısının maksimum olduğu durumlara göre en iyi sonuçlar bulunmuştur.

Şekil 5.2’de Taguchi Orthogonal tasarım modeli deneysel çalışmaya uygulanmıştır. Burada kontrollü deneyler ile ısı iletim katsayısına göre optimum şartlar belirlenmiştir. Bu grafik için optimum şartların; hidroksil sayısı 90 mg KOH/g poliöl, 50 g toluendiizosiyanat, 0.20 g trietilen diamin, 0.25 g kalay oktoat ve 20 g katkı maddesi olduğu görülmektedir. Deneyler, 100 gram kanola yağı bazlı poliöl temel alınarak yapılmıştır. Taguchi yönteminde ısı iletim katsayısının minimum olduğu durumlara göre en iyi sonuçlar bulunmuştur.

Uygulanan Taguchi yönteminde S/N (Sinyal/Gürültü) oranı bağımlı, bağımsız ve diğer parametrelerdeki hataların minimum, verimin maksimum olması için sonuç veren cevap fonksiyonudur.



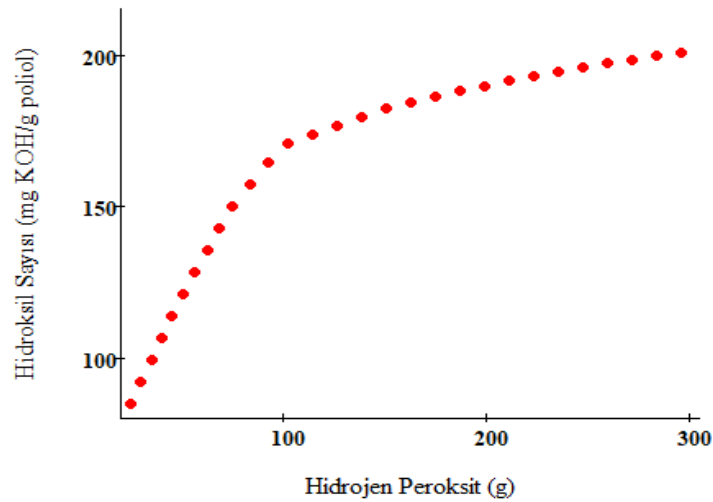
Şekil 5.1. Kanola yağından elde edilen poliöl için optimizasyon şartları



Şekil 5.2. Kanola yağı bazlı polioldan poliüretan üretimi için optimizasyon şartları

5.2. Hidrojen Peroksitin Etkisi

Diğer parametreler sabit tutularak hidrojen peroksitin, kanola yağından elde edilen poliölün hidroksil sayısına etkisi incelenmiştir. Hidrojen peroksit miktarına bağlı olarak poliölün hidroksil sayısındaki değişim Şekil 5.3’de görülmektedir. Burada; ortalama 1 g/dakika hızla yavaş yavaş damlatılan hidrojen peroksitin, kanola yağı bazlı polioldaki hidroksil sayısına etkisi zamanla yavaşlayarak dengeye ulaştığı görülmektedir. Yaklaşık 100 g hidrojen peroksit ilavesinden sonra yavaşlama, 200 g sonrasında ise dengelenme söz konusudur. Poliüretan üretiminde optimum hidroksil sayısında çalışılması için yaklaşık hidroksil sayısı ile harcanan hidrojen peroksit arasındaki oran, buradaki deneysel çalışmada belirlenmiştir. Şekil 5.3’deki yatay eksen, 100 g kanola yağına ilave edilen hidrojen peroksit miktarını göstermektedir. Dikey eksen ise hidrojen peroksit miktarına göre elde edilen kanola yağı bazlı poliölün hidroksil sayıları verilmiştir. Bitkisel yağ bazlı polioller ile hidroksil sayısı 50 ile 150 mg KOH/g poliöl, molekül ağırlığı ise 500 ile 1000 değerlerinde çalışılmıştır. Poliüretan üretiminde, elde edilen sonuçlar tezin ileriki sayfalarında karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.3. Hidrojen peroksitin kanola yağı bazlı polioldaki hidroksil sayısına etkisi

5.3. Kullanılan Bitkisel Yağlar ve Onların Poliolları

Tablo 5.3’de kullanılan bitkisel yağların doymuş, doymamış yağ miktarları ve yoğunlukları verilmiştir. Burada toplam 100 g yağdaki doymuş, tekli doymamış ve çoklu doymamış yağ miktarları görülmektedir.

Tablo 5.3. Kullanılan ticari bitkisel yağların özellikleri

Bitkisel Yağlar	Tekli doymamış yağ (g)	Çoklu doymamış yağ (g)	Doymuş yağ (g)	Yoğunluk (kg/m ³)
Zeytinyağı	77	9	14	910±2
Ayçiçek yağı	21	66	13	910±2
Mısır yağı	32	52	16	910±2
Kanola yağı	62	32	6	910±2
Ketencik yağı	35	50	15	910±2
Fındık yağı	82	10	8	910±2
Soya yağı	22	62	16	910±2
Pamuk yağı	30	60	10	910±2

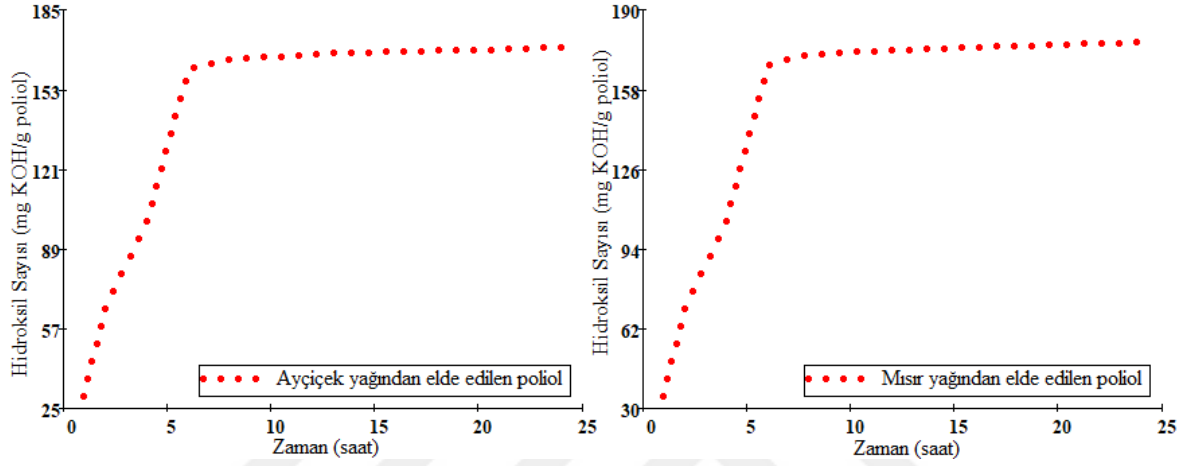
Tablo 5.4’de optimum şartlarda bitkisel yağ bazlı poliollerin hidroksil sayıları verilmiştir. Bitkisel yağ bazlı poliollerin hidroksil sayıları ASTM D 4274-D standartına göre tayin edilmiştir.

Tablo 5.4. Bitkisel yağlardan elde edilen poliollerin hidroksil değerleri

Bitkisel Yağlardan Elde Edilen Poliöl	(mg KOH/g)	(mg KOH/g)	(mg KOH/g)	Ortalama
Ketencik yağından elde edilen poliöl	172	167	175	171
Mısır yağından elde edilen poliöl	166	171	168	168
Ayçiçek yağından elde edilen poliöl	161	158	165	161
Fındık yağından elde edilen poliöl	134	153	145	144
Kanola yağından elde edilen poliöl	142	151	137	143
Pamuk yağından elde edilen poliöl	112	120	116	116
Soya yağından elde edilen poliöl	78	93	114	95
Zeytinyağından elde edilen poliöl	63	95	115	91

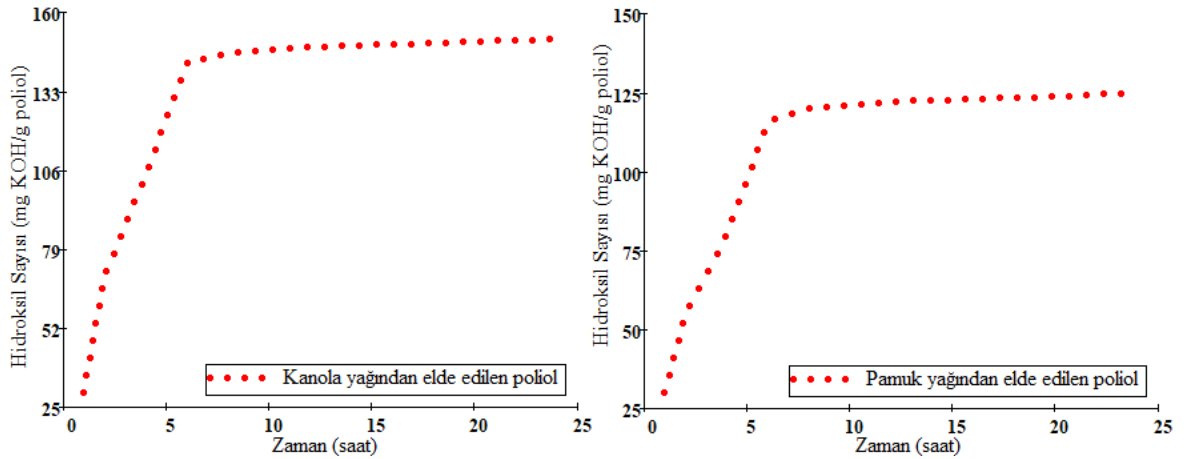
5.4. Poliollerın Zamanla Hidroksil Sayısının Değişimi

Ayıek ve mısır yağının optimum şartlarda ve aynı koşullarda epoksillemeye basamağından sonra hidroksillenmesi şekil 5.4’de incelenmiştir. Kontrollü olarak zamanla alınan numunelerin hidroksil sayılarına bakılarak elde edilen poliollerın hidroksil sayılarının zamanla değişimi gözlemlenmiştir. şekil 5.4’de görüldüğü gibi bitkisel yağ bazlı poliollerın, ortalama 6 ile 8 saat aralığında hidroksil sayısı dengelenmiştir.



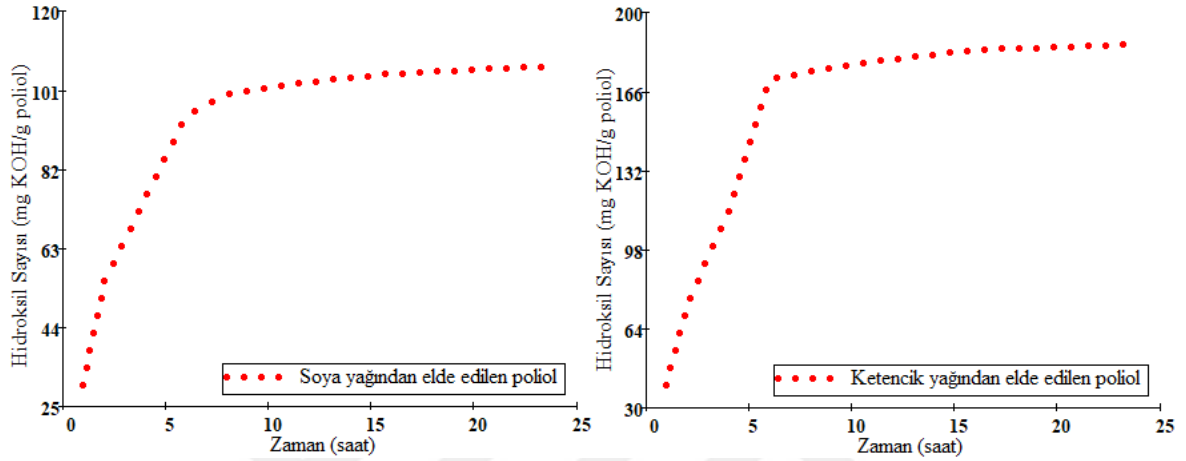
şekil 5.4. Ayıek ve mısır yağından elde edilen poliollerın hidroksil sayısının zamanla değişimi

Kanola ve pamuk yağının optimum şartlarda ve aynı koşullarda epoksillemeye basamağından sonra hidroksillenmesi şekil 5.5’de incelenmiştir. Kontrollü olarak zamanla alınan numunelerin hidroksil sayılarına bakılarak elde edilen poliollerın hidroksil sayılarının zamanla değişimi gözlemlenmiştir. şekil 5.5’de görüldüğü gibi bitkisel yağ bazlı poliollerın, ortalama 6 ile 8 saat aralığında hidroksil sayısı dengelenmiştir.



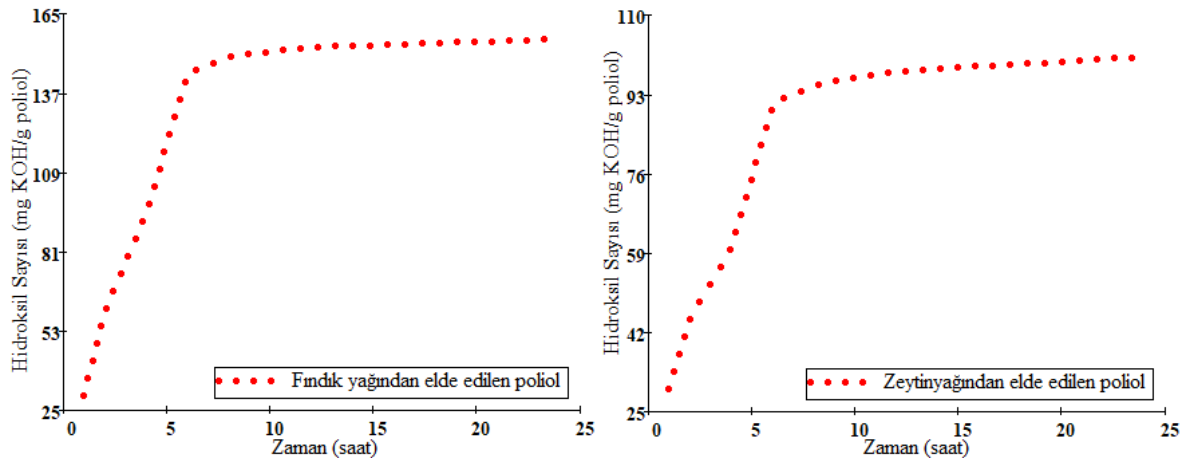
şekil 5.5. Kanola ve pamuk yağından elde edilen poliollerın hidroksil sayısının zamanla değişimi

Soya ve ketencik yağının optimum şartlarda ve aynı koşullarda epoksilleme basamağından sonra hidroksillenmesi Şekil 5.6’da incelenmiştir. Kontrollü olarak zamanla alınan numunelerin hidroksil sayılarına bakılarak elde edilen poliölün hidroksil sayılarının zamanla değişimi gözlemlenmiştir. Şekil 5.6’da görüldüğü gibi bitkisel yağ bazlı poliollerin, ortalama 6 ile 8 saat aralığında hidroksil sayısı dengelenmiştir.



Şekil 5.6. Soya ve ketencik yağından elde edilen poliölün hidroksil sayısının zamanla değişimi

Fındık ve zeytinyağının optimum şartlarda ve aynı koşullarda epoksilleme basamağından sonra hidroksillenmesi Şekil 5.7’de incelenmiştir. Kontrollü olarak zamanla alınan numunelerin hidroksil sayılarına bakılarak elde edilen poliölün hidroksil sayılarının zamanla değişimi gözlemlenmiştir. Şekil 5.7’de görüldüğü gibi bitkisel yağ bazlı poliollerin, ortalama 6 ile 8 saat aralığında hidroksil sayısı dengelenmiştir.



Şekil 5.7. Fındık ve zeytinyağından elde edilen poliölün hidroksil sayısının zamanla değişimi

5.5. Tersiyer Aminlerin Optimizasyonu

Reaksiyon hızlarına göre deneylerde kullanılan toplam amin miktarı aşağıdaki gibi değişiklik göstermektedir. Ham madde ve ortam sıcaklığı yaklaşık 25 °C sıcaklıkta tutulmuştur. Kanola yağından elde edilen poliöl ile optimum şartlarda poliüretan üretilmiştir. Hesaplamalara göre ortalama 40 kg/m³ yoğunluk ve 2 L hacim için deneyler yapılmıştır. Hazırlanan standart kalıplarda reaksiyon bittikten sonra blok içi ortalama sıcaklık artışı (ΔT) değerleri ölçülmüştür. Tablo 5.5’de kullanılan amin miktarlarına bağlı olarak reaksiyon sürelerinin değişimi verilmiştir.

Tablo 5.5. Kullanılan amin miktarlarına bağlı olarak reaksiyon sürelerinin değişimi

Reaksiyon Süresi (s)	Amin (Niax A33) g	Amin (Niax A1) g	Sıcaklık (ΔT °C)
212	0	0	45
178	0.04	0.02	49
144	0.08	0.04	52
109	0.10	0.05	56
84	0.12	0.06	60
59	0.14	0.07	65
47	0.16	0.08	72
40	0.18	0.09	78
33	0.20	0.10	84

Deneylerde kullanılan amin miktarları, 84 ve 47 saniye aralığında optimumdur. Bu sonuçlar; gözenek yapısı, blok içi sararma, hacim artışı, yoğunluk gibi parametrelerle belirlenebilmektedir. Örneğin kalıbın en alt ve en üst bölümlerinde alınan numunelerde yoğunluk farkı en fazla 2 kg/m³ olmalıdır. Amin miktarını artırdığımızda egzotermik reaksiyon çok hızlı gerçekleşmekte ve açığa çıkan ısı poliüretan süngerin iç kısımlarını sarartmaktadır. Ayrıca poliüretan süngerde çok hızlı gaz atma gerçekleştiği için gözeneklilik de olumsuz etkilenmektedir. Eğer poliüretan sünger üretiminde kullanılan amin miktarı çok düşük ise reaksiyonlar çok yavaş ilerlemekte, oluşan gazlar yavaş yavaş atılmakta, istenilen yoğunluktan daha yoğun, gözenek yapısı kapalı ürünler elde edilmektedir.

5.6. Silikonun Etkisi

Bitkisel yağ bazlı polioldan poliüretan sentezlendikten sonra kalıptaki yapının kararlılığını korumasını silikon sağlamıştır. Poliüretan üretimi için hazırlanan karışımda; silikon, su ve amin birlikte ayrı bir kaptaki karıştırılarak karışıma ilave edilmiştir. Silikon, 100 g bitkisel yağ bazlı poliola 0.5 gramın altında ilave edildiği durumda, poliüretanın dikdörtgen prizma şeklinde olan kalıptaki yapısının; kararlı olmadığı, büzülme ve çökmenin

gerçekleştirdiği görülmüştür. Yani poliüretan numunenin hücre ve gözenek yapısı negatif etkilenmiştir. Poliüretan süngerin, zor kesilip işlendiği ve sert yapıda olduğu görülmüştür. Bitkisel yağ bazlı polioldan poliüretan sentezlenirken optimum miktar, yani 100 g polioldan başına kullanılan 1 g silikon miktarıdır. Poliüretan süngerde silikonun uygun oranda kullanılması, çekme testi sonuçlarına göre kopmayı (yırılmayı) engelleyerek numunelerin yüzdece uzama performansını artırmıştır. Silikon, bitkisel yağ bazlı poliola göre kütleye % 2'den fazla ilave edildiğinde poliüretanın sünger yapısından uzaklaştığı görülmüştür. Silikon, hazırlanan karışımının yüzey gerilimini düşürerek oluşan reaksiyonların termodinamik açıdan kararsız olmasını sağlamıştır. Bu durum yüzey sertleşene kadar reaksiyonun oluşmasını ve köpüğün yükselmesini sağlamıştır. Silikon, poliüretan köpüğün gözenek dağılımının homojen olmasını ve poliüretan kurluşuna kadar oluşan hücrelerin kararlılığını sağlamıştır.

5.7. Kalay Oktoat Optimizasyonu

Kalay Oktoat polimerleşme reaksiyonunda oluşan çapraz bağları, hücre yapısını ve mekanik dayanımını güçlendirir. Kalay oktoat kullanım sırasında tartımdan önce iyice karıştırılmalı ve hassas bir şekilde tartılmalıdır. Kalay oktoat yokluğunda poliüretan süngerin önce yükseldiği sonra da çökerek dağıldığı görülmüştür. Kalay oktoat, Tablo 5.6'da görüldüğü gibi 3 numaralı deneydeki miktara göre kullanıldığında; poliüretan esnek sünger kalıp içerisinde köşegen yüzeyine yakın bir yerde çatlama göstermiştir. 1. ve 2. deneylerde ise numunenin orta kısmına yakın bölgelerde çatlamalar görülmüştür. Fazla kullanımda ise poliüretan esnek süngerin yüzeyinin parladığı ve içe doğru bombe oluştuğu (çökme) görülmüştür.

Çalışmalarda kalay oktoatın düşük kullanımında süngerde çatlamalar ve yırtılmalar görülmüştür. Düzenli hücre yapısı meydana gelmediğinden dolayı ısı iletim katsayısının değeri yüksek çıkmıştır. Ayrıca süngerin yükselme (şişme) oranı iyi olmadığı için yoğunluk beklenenden yüksek çıkmıştır. Poliüretanın dikdörtgen prizma şeklinde olması beklenen yapısında, kalay oktoatın fazla kullanılmasından dolayı, yanal alanlarda içe doğru bombeler oluşmuştur. Poliüretan süngerdeki gözenekli hücrelerin kapladığı hacim azaldığından dolayı poliüretanın yoğunluğunun artmıştır. Bundan dolayı da ısı iletim katsayısı artmıştır.

Çalışmalarda kontrollü deneyler yapılarak aynı şartlarda gerekli kalay oktoat miktarları belirlenmiştir. Tablo 5.6'ya göre 100 gram polioldan ortalama 25 °C sıcaklıkta standart kalıplarla yapılan deneylerde 4, 5 ve 6 numaralı deneylerde başarılı sonuçlar elde

edilmiştir. Optimizasyon deneylerinde kanola yağından elde edilen polioller kullanılmıştır. Elde edilen poliüretan numunelerin; yoğunluğu, ısı iletim katsayısı, gözenekliliği ve çekme dayanımı ayrı ayrı başlıklar altında incelenerek yorumlanmıştır.

Tablo 5.6. Kullanılan kalay oktoat miktarlarına göre optimizasyonlar

Deneyle	Kalay Oktoat (Dabco T9)	Elde edilen ürünlerdeki sonuçlar
1	0.08 g	Ürünün merkez bölgesinde çatlama
2	0.12 g	Ürünün merkezinde çatlama
3	0.16 g	Ürünün köşelerinde yırtılma
4	0.20 g	Ürün istenilen standart yapıda
5	0.24 g	Ürün istenilen standart optimum yapıda
6	0.28 g	Ürün istenilen standart yapıda
7	0.32 g	İçe doğru büzülme ve kapalı gözenek
8	0.36 g	Büzülme, kapalı hücre, yoğunluk artışı

5.8. Suyun Etkisi

Su, izosiyanatla katılma reaksiyonu vererek CO₂ gazı oluşturur ve bu yolla kabarmayı sağlarlar. Kapalı hücre yapısına sahip poliüretanlarda karbondioksit hücre içerisinde hapsolür. Genellikle su, silikon ve amin karışımı poliola ilave edilerek kullanılır.

Su, poliüretan süngerin özelliğini belirleyici bir reaktant ve köpürtme ajanıdır. 100 gram kanola yağı bazlı poliöl kullanılarak yapılan optimizasyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar Tablo 5.7’de verilmiştir. Burada görüldüğü gibi suyun kullanımı arttıkça kanola yağı bazlı poliüretanın yoğunluğu düşmüştür. Elde edilen poliüretan ürünler, kalıptan çıkarılıp kesildiğinde numunelerin alt yüzeyi üst yüzeyine göre yaklaşık +2 kg/m³ yoğun olduğu görülmüştür. Bunun nedeni sıvı karışım hazırlandıktan sonra yerçekimi etkisiyle ağır bileşenlerin reaksiyon süresince alt bölgelere doğru hareket etmesinden kaynaklanmaktadır. Düşük yoğunluklarda hücre içi gözenek büyüklükleri ve gözenek sayıları artmaktadır. Poliüretan üretiminde 6. ve 7. deneylerde egzotermik reaksiyon nedeni ile çok fazla ısı açığa çıkmış bundan dolayı süngerin iç kısımlarında sararmalar görülmüştür. Endüstriyel üretimde bu sorun soğutucu ajanlar (metilen klorür gibi) kullanılarak çözülmektedir.

Tablo 5.7. Kullanılan su miktarına göre poliüretanın yoğunluğunun değişimi

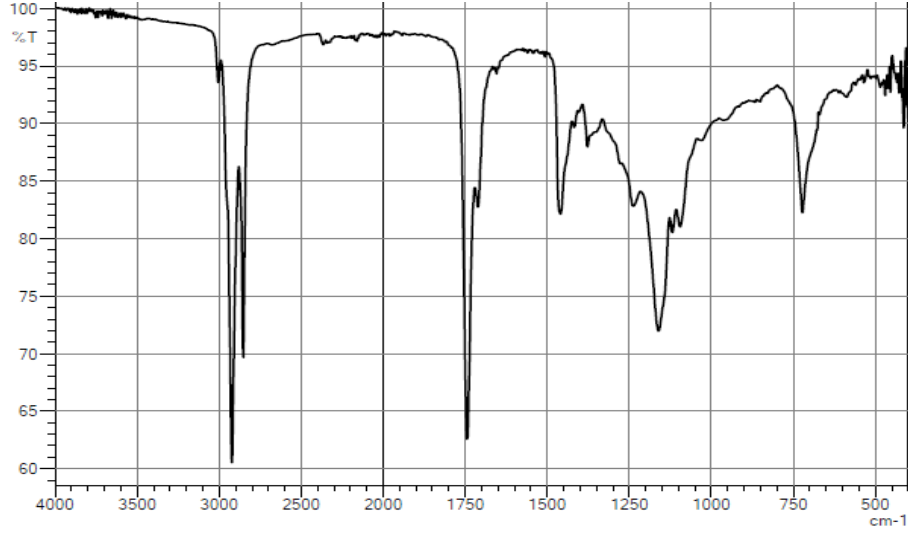
Deneyler	Su (g)	Yoğunluk (kg/m ³)
1	1.0	50±2
2	2.0	40±2
3	2.9	32±2
4	3.4	28±2
5	4.2	22±2
6	4.8	18±2
7	5.2	14±2
8	5.5	13±2

5.9. Deneylerde Kullanılan Katkı ve Dolgu Maddeleri

Endüstriyel fabrika atıkları; mermer fabrikası atıkları, melamin, sülfatlı ve fosfatlı bileşikler 100 g kanola yağı bazlı poliöl içerisinde 5 g, 10 g, 15 g, 20 g ve 30 g miktarlarında ilave edilmiştir. Dolgu ve katkı oranları değiştirilirken, diğer parametreler sabit tutularak dolgu maddelerinin poliüretan sünger üretimine ve elde edilen malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Söz konusu özellikler: yoğunluk, gözenek yapısı, ısı iletim katsayısı, esneklik, mekanik mukavemet ve yanmazlık şeklinde sıralanabilir. Kanola yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretan için optimum miktar, 100 g poliöl başına yaklaşık 20 g katkı maddesidir. Katkı maddesinin 10 gramdan az kullanılması durumunda poliüretanın yanmazlık özelliğinin zayıfladığı görülmüştür. Daha yüksek oranlarda katkı maddelerinin kullanımında ise poliüretanda istenilmeyen morfolojik etkileşimler (kapalı hücreler) görülmüştür.

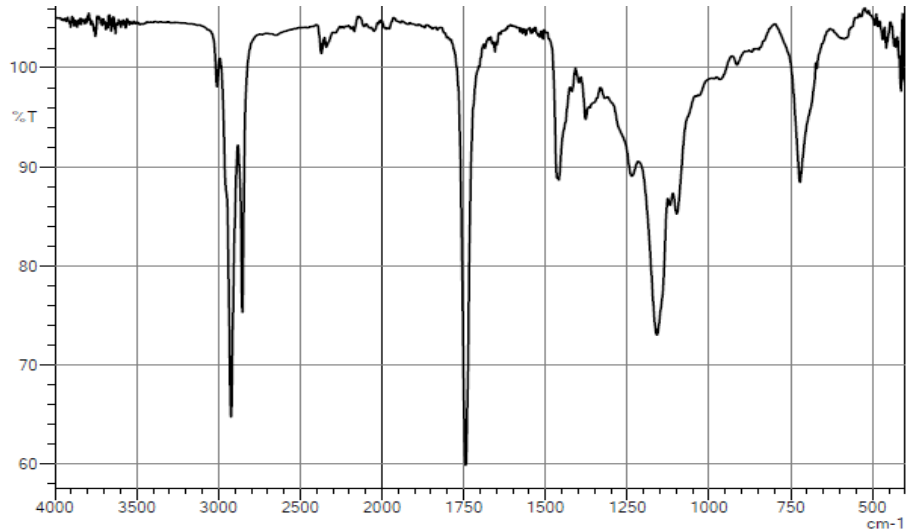
5.10. Bitkisel Yağların ve Poliollerinin FTIR Spektrumları

Şekil 5.8 fındık yağının FTIR spektrumunu göstermektedir. Söz konusu spektrum aşağıdaki gibi yorumlanabilir. 3006 cm⁻¹: C-H bağlarının titreşim gerilmesini, 2923 - 2853 cm⁻¹: asimetrik ve simetrik alifatik CH₂ gruplarının titreşim gerilmelerini, 1745 cm⁻¹: trigliseritlerin ester karbonil fonksiyonel gruplarını, 1649 cm⁻¹: C=C cis-olefinlerin titreşim gerilmesini, 1239 - 1096 cm⁻¹: C-O ester gruplarının titreşim gerilmesini göstermektedir.



Şekil 5.8. Fındık yağının FTIR spektrumu

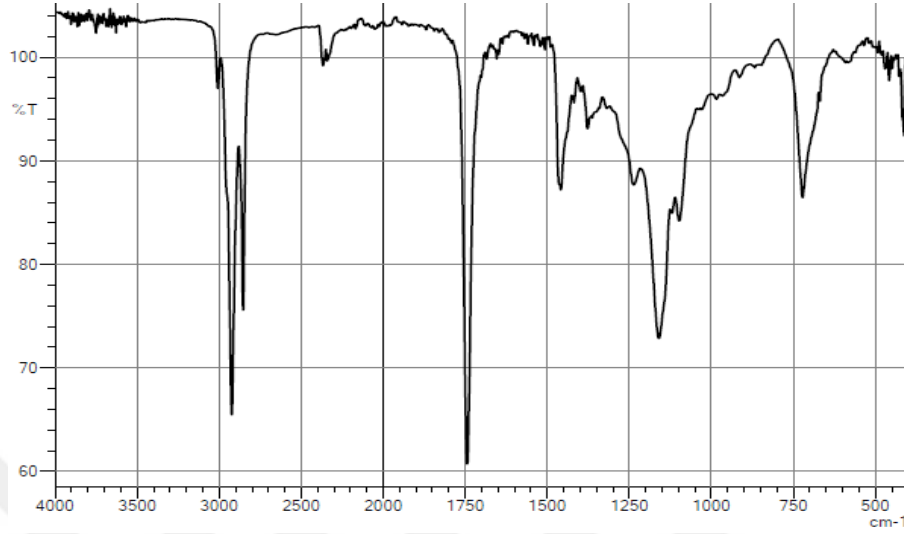
Kanola yağına ait FTIR spektrumu Şekil 5.9’da verilmektedir. Söz konusu spektrumun yorumu aşağıdaki gibi yapılabilir. 3009 cm^{-1} : C-H bağlarının titreşim gerilmesini, 2923 - 2853 cm^{-1} : asimetrik ve simetrik alifatik CH_2 gruplarının titreşim gerilmelerini, 1745 cm^{-1} : trigliseritlerin ester karbonil fonksiyonel gruplarını, 1649 cm^{-1} : C=C cis-olefinlerin titreşim gerilmesini, 1236 - 1099 cm^{-1} : C-O ester gruplarının titreşim gerilmesini göstermektedir.



Şekil 5.9. Kanola yağının FTIR spektrumu

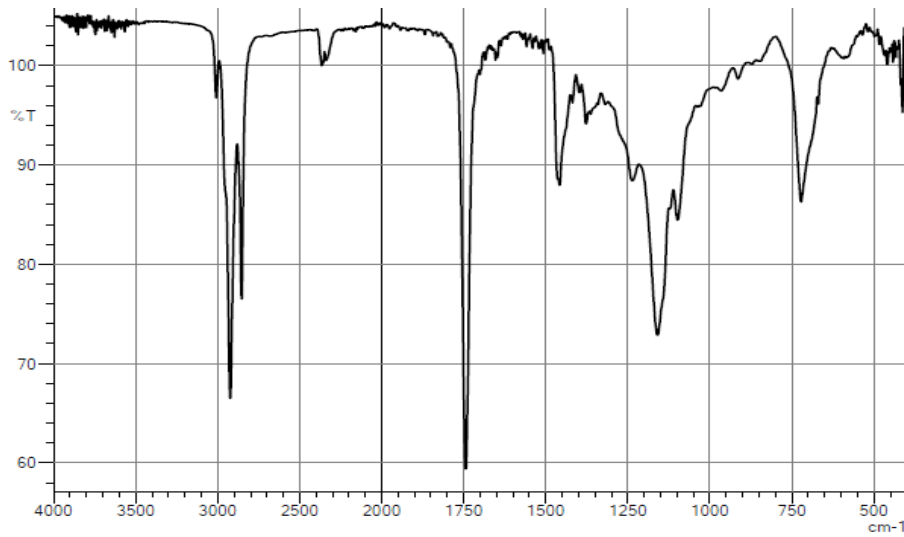
Şekil 5.10 mısır yağının FTIR spektrumunu göstermektedir. Bu spektrumda; 3009 cm^{-1} : C-H bağlarının titreşim gerilmesini, 2923 - 2855 cm^{-1} : asimetrik ve simetrik alifatik CH_2 gruplarının titreşim gerilmelerini, 1745 cm^{-1} : trigliseritlerin ester karbonil fonksiyonel

gruplarını, 1647 cm^{-1} : C=C cis-olefinlerin titreşim gerilmesini, $1236 - 1099\text{ cm}^{-1}$: C-O ester gruplarının titreşim gerilmesini göstermektedir.



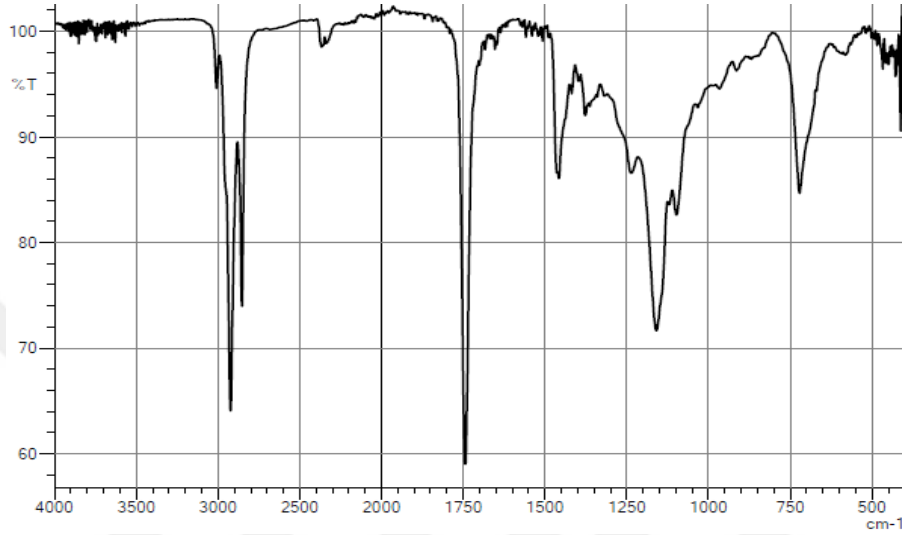
Şekil 5.10. Mısır yağının FTIR spektrumu

Ayçiçek yağına ait FTIR spektrumu Şekil 5.11’de verilmektedir. Söz konusu spektrumun yorumu aşağıdaki gibi yapılabilir. 3009 cm^{-1} : C-H bağlarının titreşim gerilmesini, $2923 - 2855\text{ cm}^{-1}$: asimetrik ve simetrik alifatik CH_2 gruplarının titreşim gerilmelerini, 1745 cm^{-1} : trigliseritlerin ester karbonil fonksiyonel gruplarını, 1647 cm^{-1} : C=C cis-olefinlerin titreşim gerilmesini, $1236 - 1099\text{ cm}^{-1}$: C-O ester gruplarının titreşim gerilmesini göstermektedir.



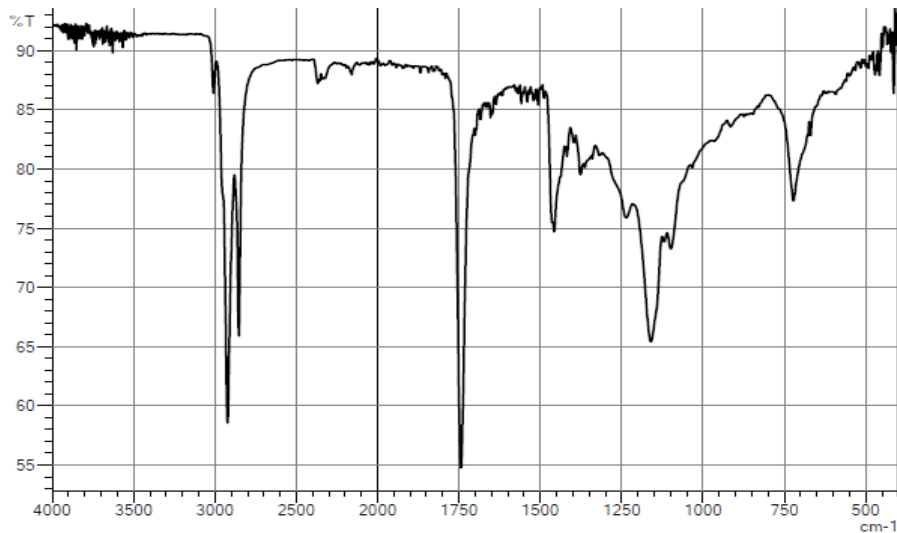
Şekil 5.11. Ayçiçek yağının FTIR spektrumu

Şekil 5.12 zeytinyağına ait spektrumu göstermektedir. Söz konusu spektrum aşağıdaki gibi yorumlanabilir. 3009 cm^{-1} : C-H bağlarının titreşim gerilmesini, $2923 - 2853\text{ cm}^{-1}$: asimetrik ve simetrik alifatik CH_2 gruplarının titreşim gerilmelerini, 1745 cm^{-1} : trigliseritlerin ester karbonil fonksiyonel gruplarını, 1647 cm^{-1} : C=C cis-olefinlerin titreşim gerilmesini, $1236 - 1099\text{ cm}^{-1}$: C-O ester gruplarının titreşim gerilmelerini göstermektedir.



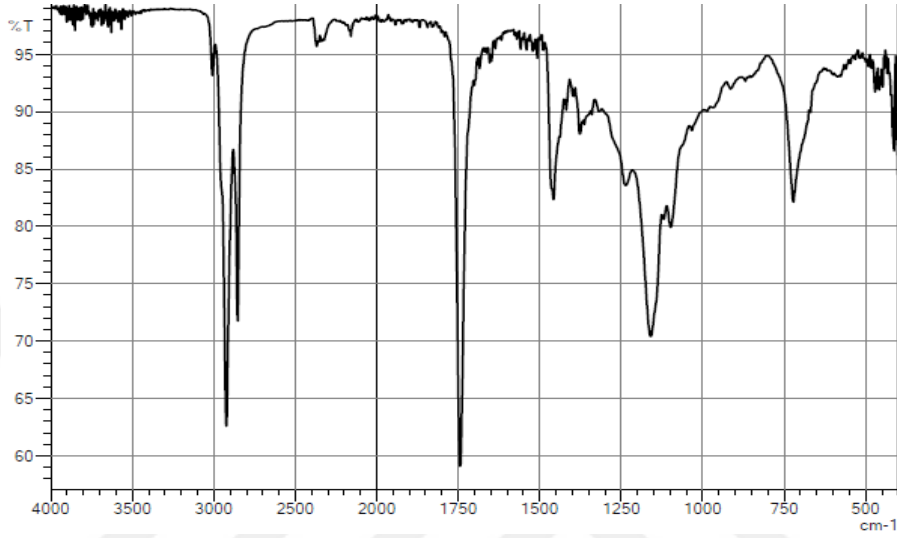
Şekil 5.12. Zeytinyağının FTIR spektrumu

Pamuk yağına ait FTIR spektrumu Şekil 5.13’de verilmektedir. Bu spektrumun yorumu aşağıdaki gibi yapılabilir. 3009 cm^{-1} : C-H bağlarının titreşim gerilmesini, $2923 - 2853\text{ cm}^{-1}$: asimetrik ve simetrik alifatik CH_2 gruplarının titreşim gerilmelerini, 1745 cm^{-1} : trigliseritlerin ester karbonil fonksiyonel gruplarını, 1647 cm^{-1} : C=C cis-olefinlerin titreşim gerilmesini, $1236 - 1099\text{ cm}^{-1}$: C-O ester gruplarının titreşim gerilmesini göstermektedir.



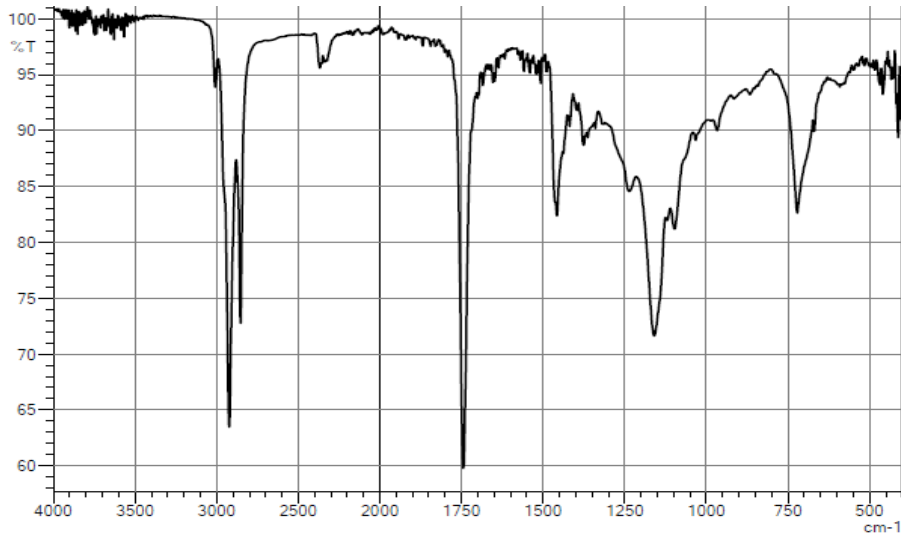
Şekil 5.13. Pamuk yağının FTIR spektrumu

Soya yağının FTIR spektrumu Şekil 5.14’de gösterilmektedir. Söz konusu spektrum aşağıdaki gibi yorumlanabilir. 3009 cm^{-1} : C-H bağlarının titreşim gerilmesini, 2923 - 2853 cm^{-1} : asimetrik ve simetrik alifatik CH_2 gruplarının titreşim gerilmelerini, 1745 cm^{-1} : trigliseritlerin ester karbonil fonksiyonel gruplarını, 1647 cm^{-1} : C=C cis-olefinlerin titreşim gerilmesini, 1236 - 1099 cm^{-1} : C-O ester gruplarının titreşim gerilmesini göstermektedir.



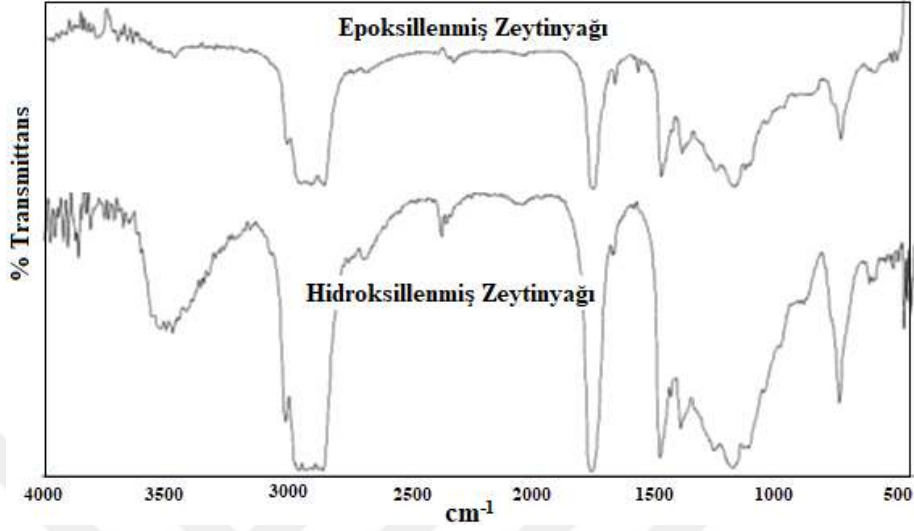
Şekil 5.14. Soya yağının FTIR spektrumu

Ketencik yağına ait FTIR spektrumu Şekil 5.15’de verilmektedir. Buradaki spektrumun yorumu aşağıdaki gibi yapılabilir. 3009 cm^{-1} : C-H bağlarının titreşim gerilmesini, 2923 - 2853 cm^{-1} : asimetrik ve simetrik alifatik CH_2 gruplarının titreşim gerilmelerini, 1745 cm^{-1} : trigliseritlerin ester karbonil fonksiyonel gruplarını, 1647 cm^{-1} : C=C cis-olefinlerin titreşim gerilmesini, 1236 - 1097 cm^{-1} : C-O ester gruplarının titreşim gerilmesini göstermektedir.



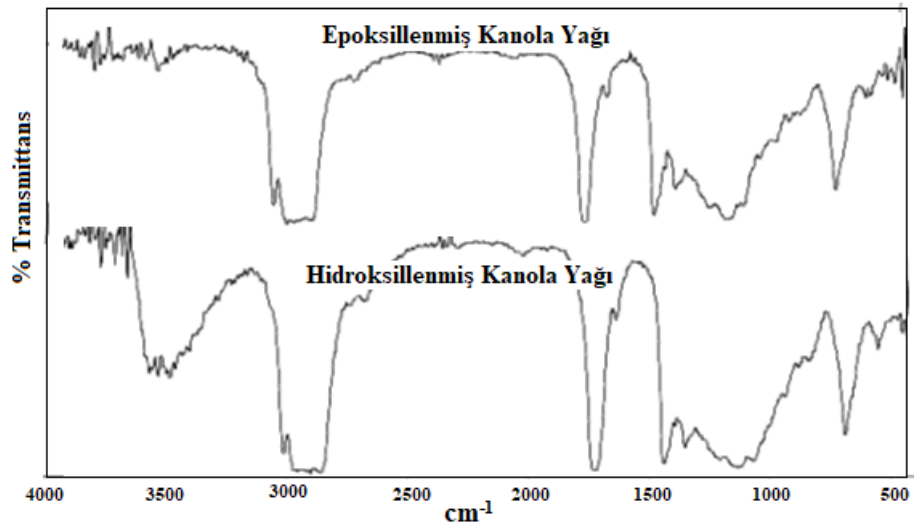
Şekil 5.15. Ketencik yağının FTIR spektrumu

Şekil 5.16’da zeytinyağından elde edilen epoksillenmiş ve hidroksillenmiş yağlar incelendiğinde elde edilen poliollarda yapıya bağlı hidroksil grupların olduğu görülmektedir.



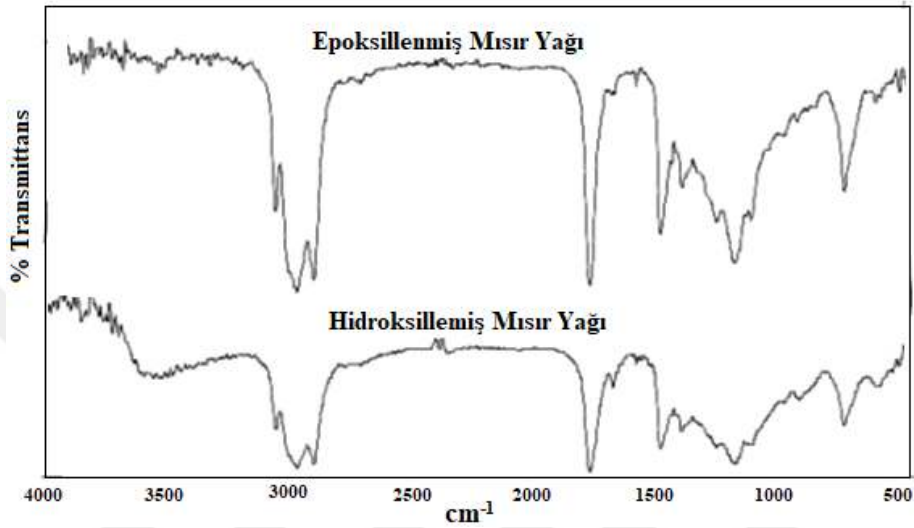
Şekil 5.16. Epoksillenmiş ve hidroksillenmiş zeytinyağı bazlı poliölün FTIR spektrumu

Kanola yağının epoksillenmesi ve hidroksillenmesi ile elde edilen bitkisel yağ bazlı poliölün FTIR spektrumu Şekil 5.17’de gösterilmiştir. Bitkisel yağ bazlı poliölün FTIR spektrumunda, 3500 cm⁻¹: O-H germe titreşimlerini, 3315 cm⁻¹: N-H germe titreşimlerini, 2922 cm⁻¹: C-H asimetric germe titreşimlerini, 2852 cm⁻¹: C-H simetric germe titreşimlerini, 2275 cm⁻¹: N=C=O germe titreşimlerini, 1715 cm⁻¹: C=O germe titreşimlerini, 1513 cm⁻¹: N-H eğme titreşimlerini, 1458 cm⁻¹: C-H kesme (makaslama) titreşimlerini, 1215 cm⁻¹: C-N germe titreşimlerini, 1065 cm⁻¹: C-O germe titreşimlerini göstermektedir.



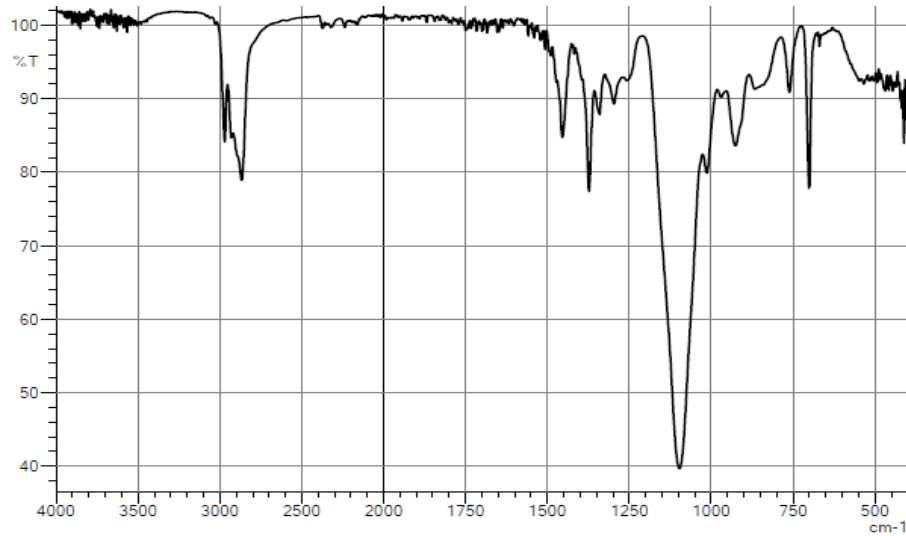
Şekil 5.17. Epoksillenmiş ve hidroksillenmiş kanola yağı bazlı poliölün FTIR spektrumu

Mısır yağının epoksillenmesi ve hidroksillenmesi ile elde edilen bitkisel yağ bazlı poliölün FTIR spektrumu Şekil 5.18’de gösterilmiştir. Spektrum incelendiğinde yapıya ait; hidroksil bağı 3500 cm^{-1} , epoksit-CH pikinin 3000 cm^{-1} , Alifatik-H pikinin 2900 cm^{-1} , $-\text{OCH}_2-$ pikinin 2800 cm^{-1} , karbonil pikinin 1750 cm^{-1} ve epoksit halkasına ait $-\text{C-O-C}-$ pikinin ise 1100 cm^{-1} aralığında olduğu görülmüştür.



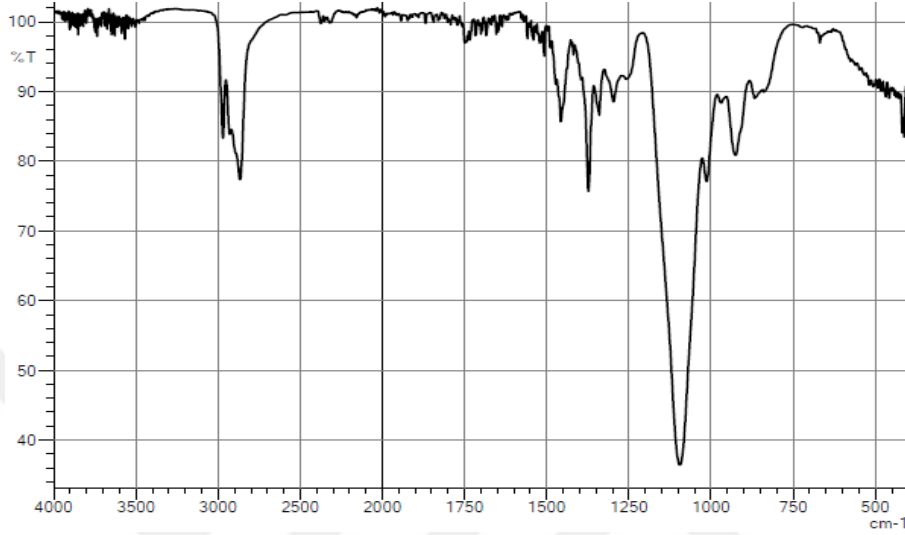
Şekil 5.18. Epoksillenmiş ve hidroksillenmiş mısır yağı bazlı poliölün FTIR spektrumu

Şekil 5.19’daki spektrum incelendiğinde yapıya ait; hidroksil bağları 3503 cm^{-1} , epoksit-CH pikinin 2970 cm^{-1} , alifatik-H piklerinin 2930 cm^{-1} , $-\text{OCH}_2-$ pikinin 2867 cm^{-1} , karbonil pikinin 1745 cm^{-1} ve epoksi halkasına ait $-\text{C-O-C}-$ pikinin ise 1097 cm^{-1} civarında olduğu görülmektedir.



Şekil 5.19. Ticari beyaz poliöl (44-46 hidroksil sayılı) FTIR spektrumu

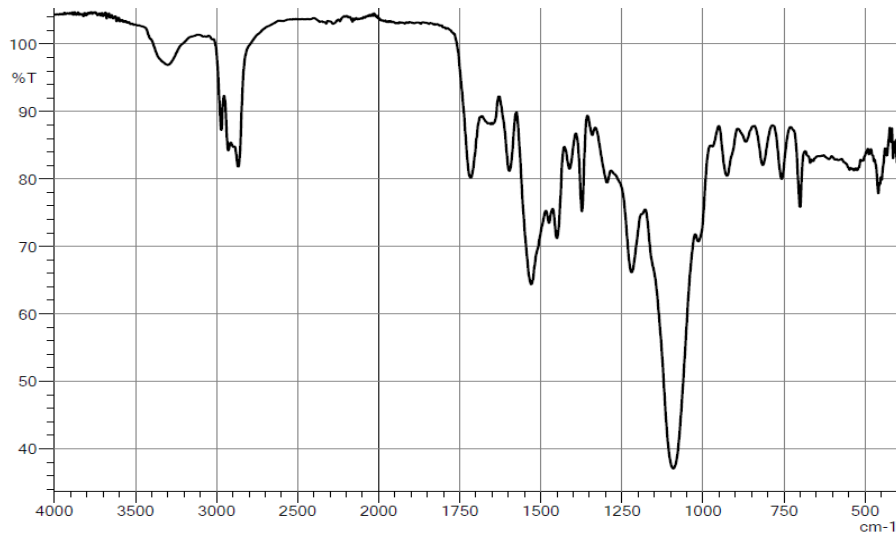
Şekil 5.20'deki spektrum incelendiğinde yapıya ait; hidroksil bağları 3503 cm^{-1} , epoksit-CH pikinin 2970 cm^{-1} , alifatik-H piklerinin 2930 cm^{-1} , $-\text{OCH}_2-$ pikinin 2866 cm^{-1} , karbonil pikinin 1745 cm^{-1} ve epoksit halkasına ait $-\text{C-O-C}-$ pikinin ise 1094 cm^{-1} civarında olduğu görülmektedir.



Şekil 5.20. Şeffaf ticari poliöl (44-46 hidroksil sayılı) FTIR spektrumu

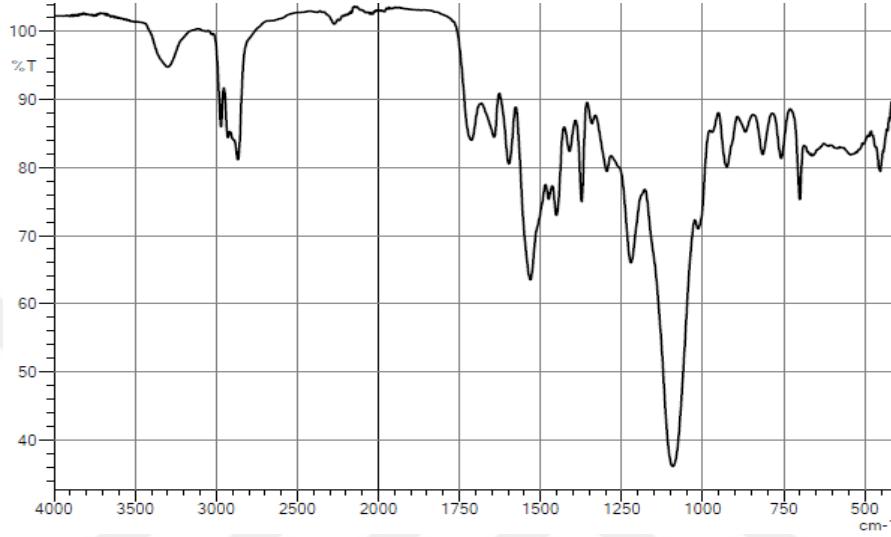
5.11. Sentezlenen Poliüretanların FTIR Spektrumları

Şekil 5.21'deki FTIR spektrumu; 3500 cm^{-1} : O-H germe titreşimlerini, 3300 cm^{-1} : N-H germe titreşimlerini, 2970 cm^{-1} : C-H asimetrik germe titreşimlerini, 2866 cm^{-1} : C-H simetrik germe titreşimlerini, 2275 cm^{-1} : N=C=O germe titreşimlerini, 1716 cm^{-1} : C=O germe titreşimlerini, 1530 cm^{-1} : N-H eğme titreşimlerini, 1450 cm^{-1} : C-H kesme titreşimlerini, 1220 cm^{-1} : C-N ve 1092 cm^{-1} : C-O germe titreşimlerini göstermektedir.



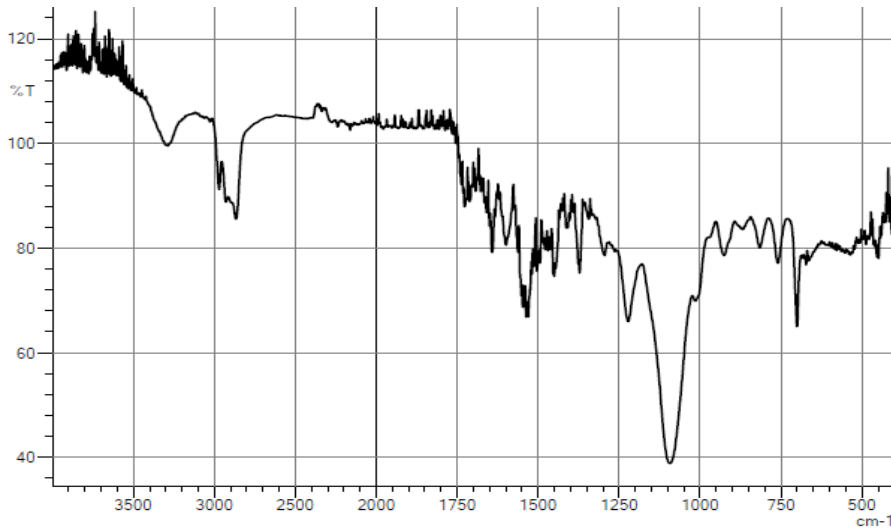
Şekil 5.21. Kanola yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın FTIR spektrumu

Şekil 5.22'deki FTIR spektrumu; 3503 cm^{-1} : O-H germe titreşimlerini, 3300 cm^{-1} : N-H germe titreşimlerini, 2970 cm^{-1} : C-H asimetrik germe titreşimlerini, 2868 cm^{-1} : C-H simetrik germe titreşimlerini, 2273 cm^{-1} : N=C=O germe titreşimlerini, 1713 cm^{-1} : C=O germe titreşimlerini, 1530 cm^{-1} : N-H eğme titreşimlerini, 1452 cm^{-1} : C-H kesme titreşimlerini, 1222 cm^{-1} : C-N ve 1093 cm^{-1} : C-O germe titreşimlerini göstermektedir.



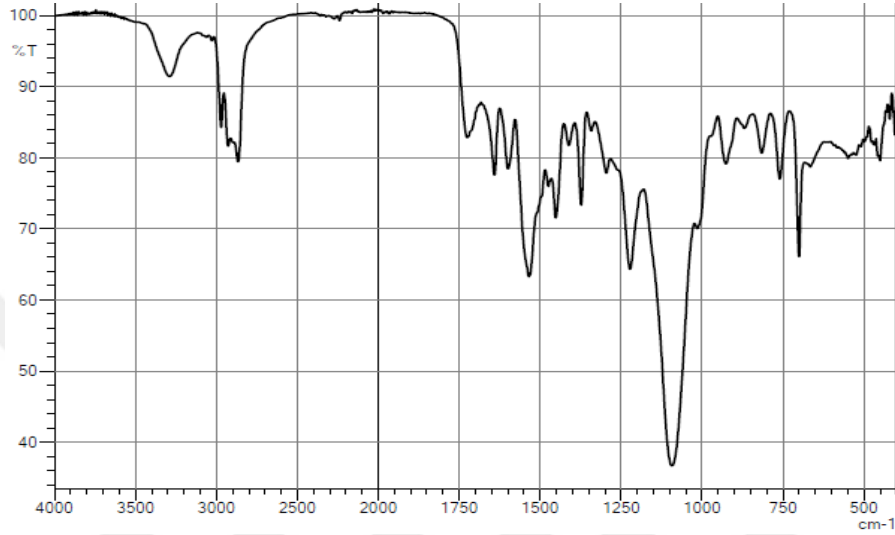
Şekil 5.22. Kanola yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın FTIR görüntüsü 2. deneme

Şekil 5.23'deki FTIR spektrumu; 3499 cm^{-1} : O-H germe titreşimlerini, 3300 cm^{-1} : N-H germe titreşimlerini, 2970 cm^{-1} : C-H asimetrik germe titreşimlerini, 2868 cm^{-1} : C-H simetrik germe titreşimlerini, 2272 cm^{-1} : N=C=O germe titreşimlerini, 1716 cm^{-1} : C=O germe titreşimlerini, 1530 cm^{-1} : N-H eğme titreşimlerini, 1451 cm^{-1} : C-H kesme titreşimlerini, 1222 cm^{-1} : C-N ve 1094 cm^{-1} : C-O germe titreşimlerini göstermektedir.



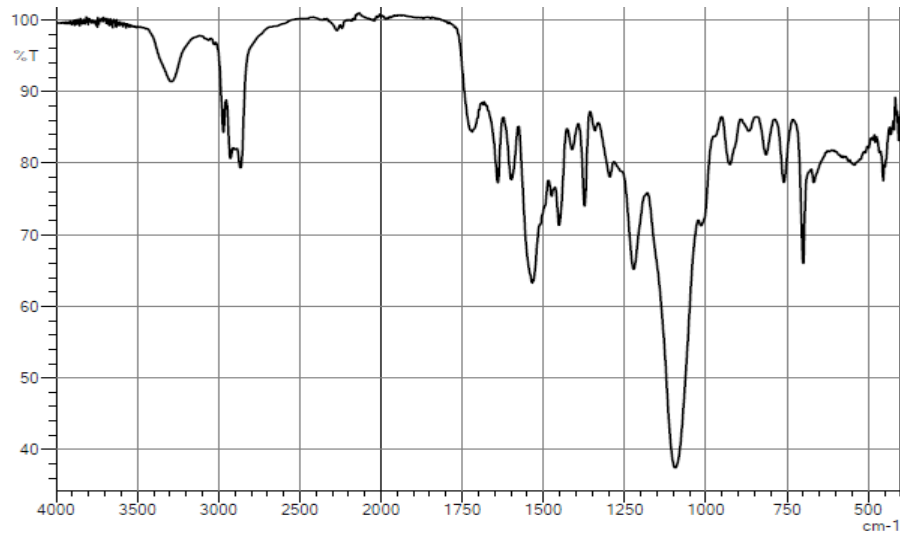
Şekil 5.23. Atık kanola yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın FTIR spektrumu

Şekil 5.24'deki FTIR spektrumu; 3498 cm^{-1} : O-H germe titreşimlerini, 3293 cm^{-1} : N-H germe titreşimlerini, 2970 cm^{-1} : C-H asimetric germe titreşimlerini, 2866 cm^{-1} : C-H simetrik germe titreşimlerini, 2275 cm^{-1} : N=C=O germe titreşimlerini, 1726 cm^{-1} : C=O germe titreşimlerini, 1535 cm^{-1} : N-H eğme titreşimlerini, 1452 cm^{-1} : C-H kesme titreşimlerini, 1223 cm^{-1} : C-N ve 1093 cm^{-1} : C-O germe titreşimlerini göstermektedir.



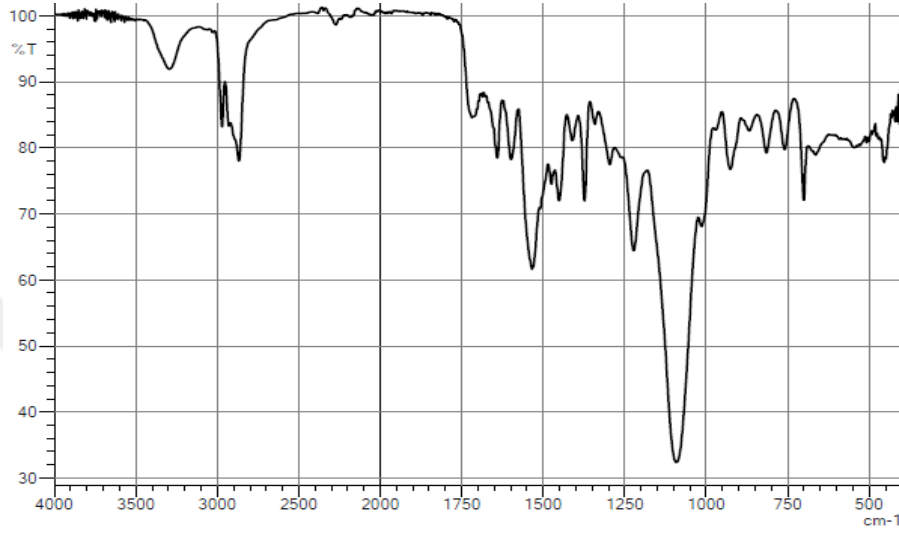
Şekil 5.24. Zeytinyağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın FTIR spektrumu

Şekil 5.25'deki FTIR spektrumu; 3498 cm^{-1} : O-H germe titreşimlerini, 3293 cm^{-1} : N-H germe titreşimlerini, 2970 cm^{-1} : C-H asimetric germe titreşimlerini, 2866 cm^{-1} : C-H simetrik germe titreşimlerini, 2273 cm^{-1} : N=C=O germe titreşimlerini, 1720 cm^{-1} : C=O germe titreşimlerini, 1535 cm^{-1} : N-H eğme titreşimlerini, 1452 cm^{-1} : C-H kesme titreşimlerini, 1223 cm^{-1} : C-N ve 1094 cm^{-1} : C-O germe titreşimlerini göstermektedir.



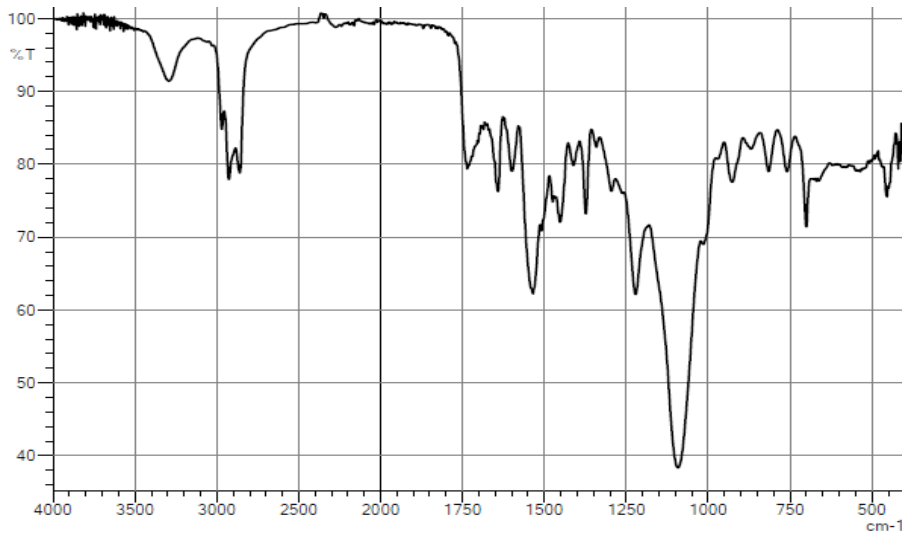
Şekil 5.25. Mısır yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın FTIR spektrumu

Şekil 5.26'daki FTIR spektrumu; 3498 cm^{-1} : O-H germe titreşimlerini, 3295 cm^{-1} : N-H germe titreşimlerini, 2970 cm^{-1} : C-H asimetric germe titreşimlerini, 2868 cm^{-1} : C-H simetric germe titreşimlerini, 2275 cm^{-1} : N=C=O germe titreşimlerini, 1715 cm^{-1} : C=O germe titreşimlerini, 1535 cm^{-1} : N-H eğme titreşimlerini, 1452 cm^{-1} : C-H kesme titreşimlerini, 1223 cm^{-1} : C-N ve 1093 cm^{-1} : C-O germe titreşimlerini göstermektedir.



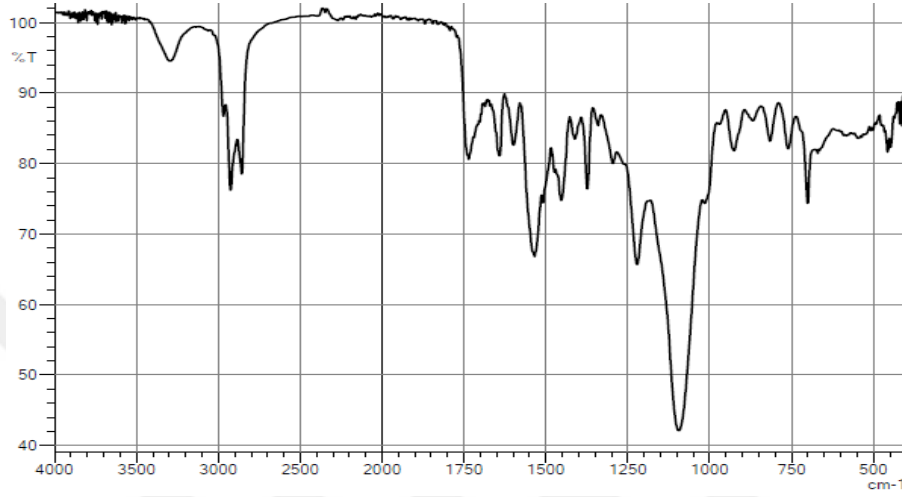
Şekil 5.26. Ticari polioldan elde edilen poliüretanın FTIR spektrumu

Şekil 5.27'deki FTIR spektrumu; 3498 cm^{-1} : O-H germe titreşimlerini, 3293 cm^{-1} : N-H germe titreşimlerini, 2970 cm^{-1} : C-H asimetric germe titreşimlerini, 2860 cm^{-1} : C-H simetric germe titreşimlerini, 2275 cm^{-1} : N=C=O germe titreşimlerini, 1736 cm^{-1} : C=O germe titreşimlerini, 1535 cm^{-1} : N-H eğme titreşimlerini, 1453 cm^{-1} : C-H kesme titreşimlerini, 1222 cm^{-1} : C-N ve 1093 cm^{-1} : C-O germe titreşimlerini göstermektedir.



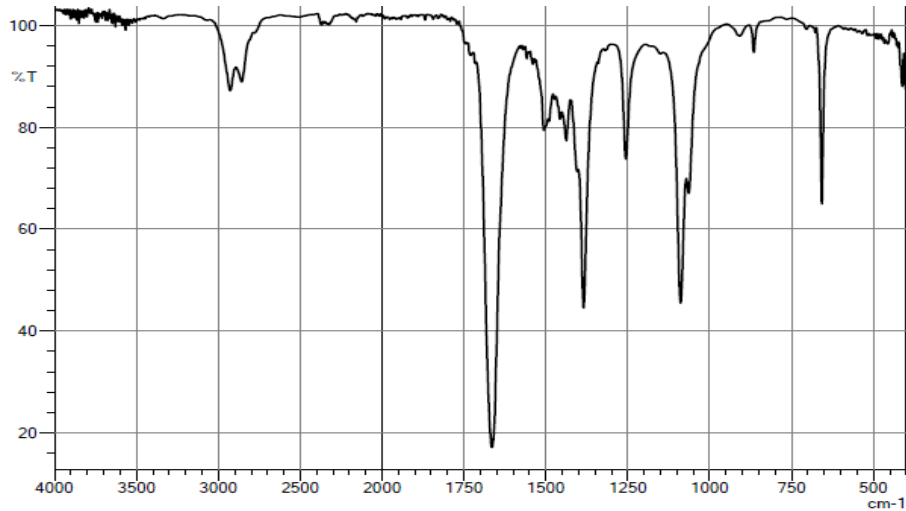
Şekil 5.27. Soya yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın FTIR spektrumu

Şekil 5.28'deki FTIR spektrumu; 3498 cm^{-1} : O-H germe titreşimlerini, 3293 cm^{-1} : N-H germe titreşimlerini, 2969 cm^{-1} : C-H asimetric germe titreşimlerini, 2858 cm^{-1} : C-H simetric germe titreşimlerini, 2277 cm^{-1} : N=C=O germe titreşimlerini, 1736 cm^{-1} : C=O germe titreşimlerini, 1535 cm^{-1} : N-H eğme titreşimlerini, 1453 cm^{-1} : C-H kesme titreşimlerini, 1222 cm^{-1} : C-N ve 1093 cm^{-1} : C-O germe titreşimlerini göstermektedir.



Şekil 5.28. Fındık yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın FTIR spektrumu

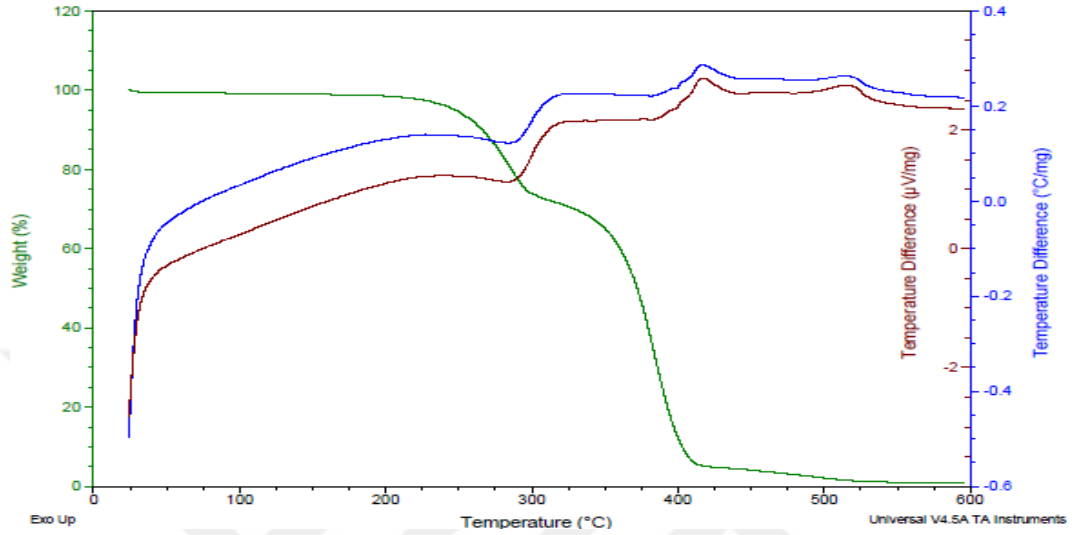
Şekil 5.29'daki FTIR spektrumu; 3538 cm^{-1} : O-H germe titreşimlerini, 3293 cm^{-1} : N-H germe titreşimlerini, 2975 cm^{-1} : C-H asimetric germe titreşimlerini, 2860 cm^{-1} : C-H simetric germe titreşimlerini, 2296 cm^{-1} : N=C=O germe titreşimlerini, 1767 cm^{-1} : C=O germe titreşimlerini, 1512 cm^{-1} : N-H eğme titreşimlerini, 1415 cm^{-1} : C-H kesme titreşimlerini, 1252 cm^{-1} : C-N ve 1101 cm^{-1} : C-O germe titreşimlerini göstermektedir.



Şekil 5.29. Dimetil formamitten çözünmüş poliüretanın FTIR spektrumu

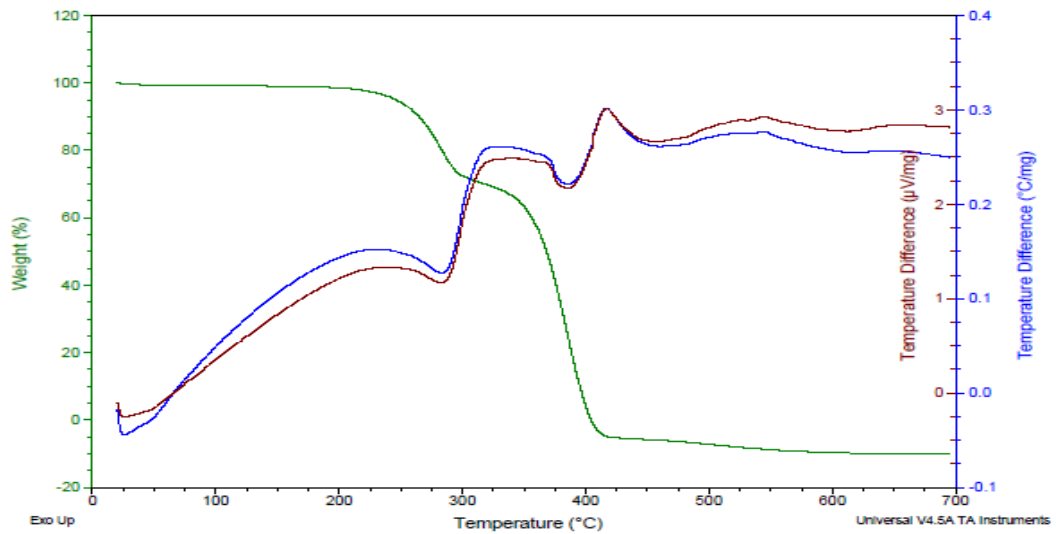
5.12. TGA Analizleri

TGA analizleri; 100 ml/dakika hızla azot gazı sistemden geçirilerek, 18–20 °C sıcaklıkta başlanarak, 10 °C/dakika ısıtma hızıyla, alümina kroze kullanarak 600 °C sıcaklığa kadar yapılmıştır.

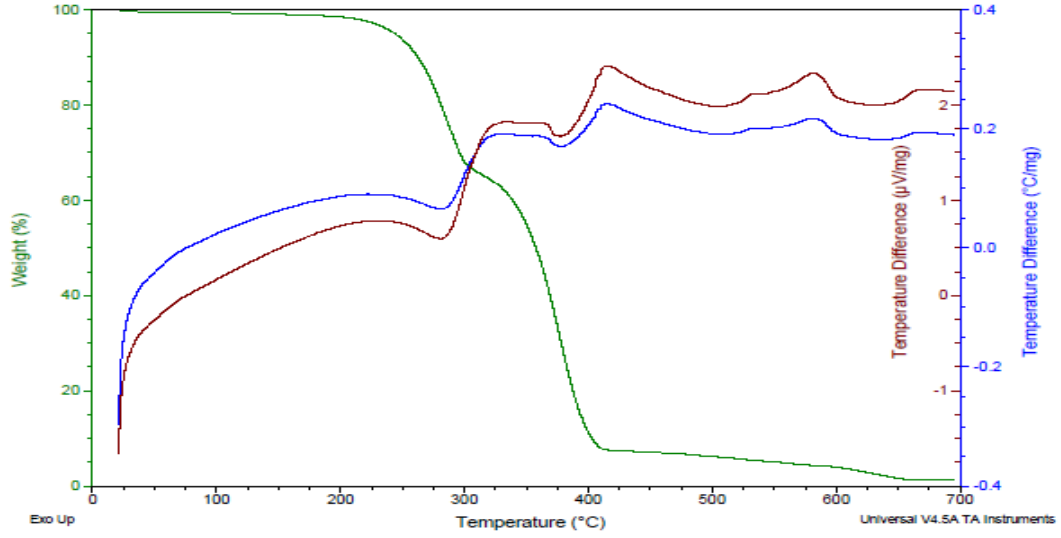


Şekil 5.30. Kanola yağı bazlı polioldan üretilen poliüretanın TGA görüntüsü

Şekil 5.30 ve Şekil 5.31’de görüldüğü gibi TGA verilerinde iki bölge görülmektedir. Birinci bölgede 225 °C sıcaklıktan sonra poliüretanda kolaylıkla bozunabilen yapılar, ikinci bölge ise 400 °C sıcaklığa kadar kimyasal bozunmanın hızlı olduğu bölgedir. Yüksek (600 °C) sıcaklıklardan sonra poliüretanın içerisindeki inorganik bileşenler (yaklaşık % 1) kalmıştır. Şekillerdeki numunelerde katkı ve dolgu maddeleri % 1 civarında kullanılmıştır.

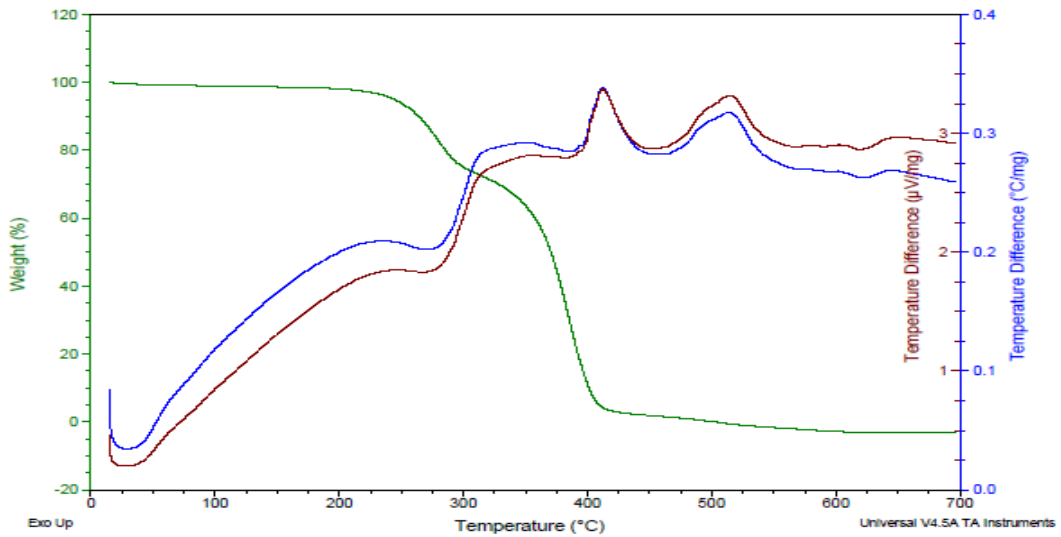


Şekil 5.31. Atık kanola yağı bazlı polioldan üretilen poliüretanın TGA görüntüsü

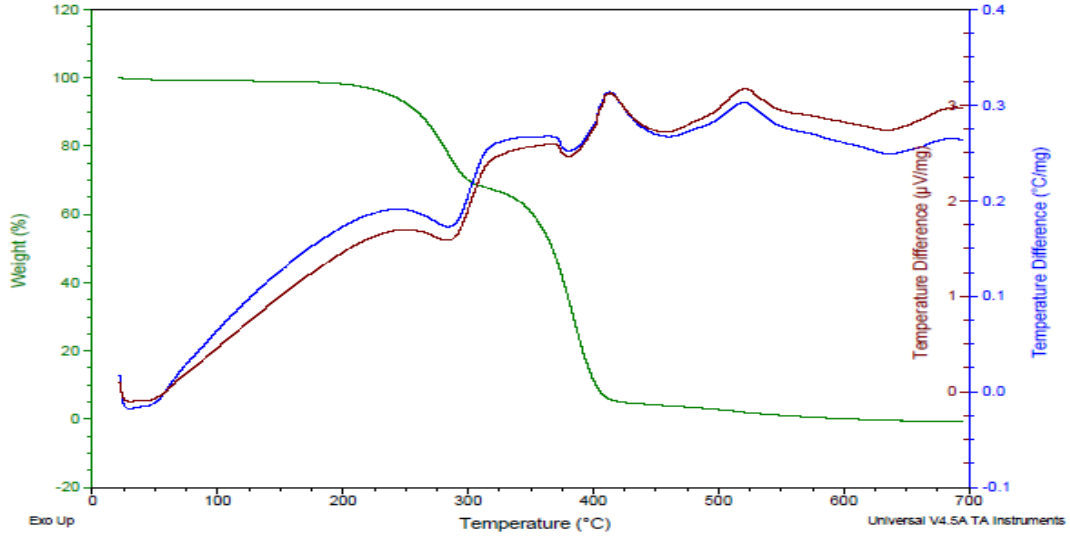


Şekil 5.32. Zeytinyağı bazlı polioldan üretilen poliüretanın TGA görüntüsü

Şekil 5.32 ve Şekil 5.33’de zeytinyağı ve mısır bazlı polioldan üretilen poliüretanın TGA görüntüleri görülmektedir. Kimyasal bozunma yaklaşık 225 °C sıcaklıkta başlamakta, 400 °C sıcaklığa kadar hızlı bozunma gerçekleşmektedir. Daha sonra ise yavaş bozunmalar görülmekte, yüksek (600 °C) sıcaklıklarda poliüretanın içerisindeki inorganik bileşenler (yaklaşık % 1) kalmaktadır. TGA verilerinde başlangıçta alınan 1 gram numunede ortalama 0.015 ile 0.01 gram arasında inorganik safsızlıklar bozunmadan kalmıştır.

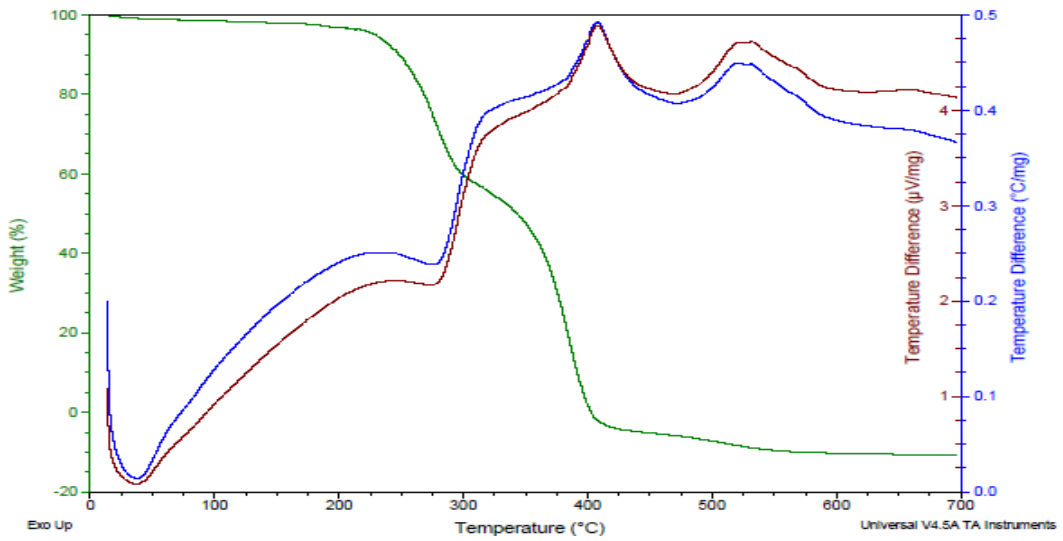


Şekil 5.33. Mısır yağı bazlı polioldan üretilen poliüretanın TGA görüntüsü

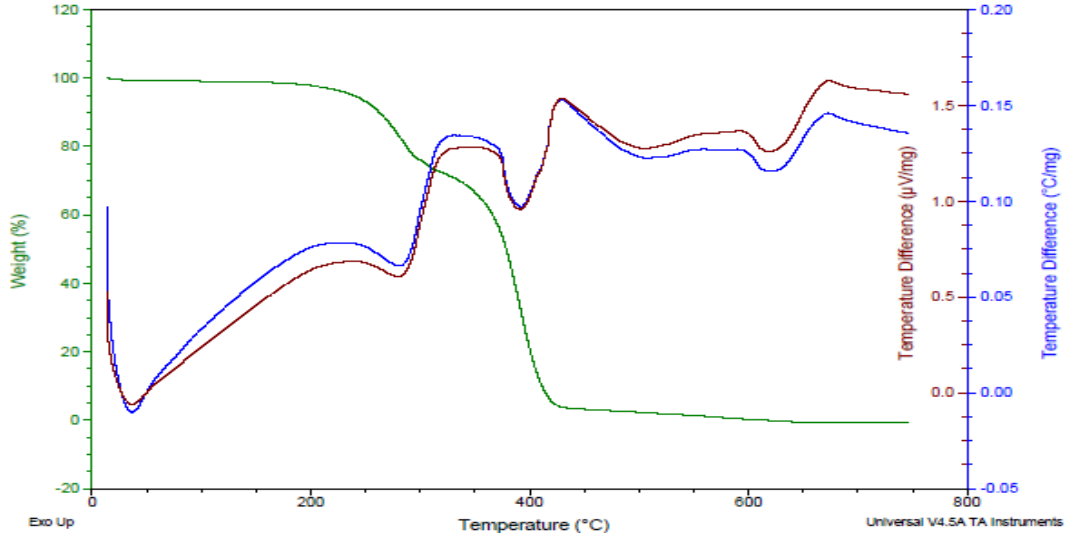


Şekil 5.34. Ticari polioldan üretilen poliüretanın TGA görüntüsü

Şekil 5.34’de ticari polioldan üretilen poliüretan ve Şekil 5.35’de ketencik yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın TGA verileri görülmektedir. Ticari poliüretanın içerisindeki uçucu bileşenler uzaklaşmakta ve kimyasal bozunma başlamaktadır. Bitkisel yağ bazlı poliollardan elde edilen poliüretanların, ticari olanlara göre termal kararlılığı daha yüksektir. Bu kararlılık yanmazlık testinde yapılan numunelerde de görülmektedir. TGA grafiklerindeki yüzde ağırlık kayıplarının negatif değerlere kayması tartım hatalarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.35. Ketencik yağı bazlı polioldan üretilen poliüretanın TGA görüntüsü



Şekil 5.36. Fındık yağı bazlı polioldan üretilen poliüretanın TGA görüntüsü

Şekil 5.36’da fındık yağı bazlı poliolda genel olarak iki bölgede oluşan kimyasal bozunma görülmektedir. İlk evrede termal kararlılığı düşük yapılar bozunurken ikinci evrede çapraz bağ yapısı daha kararlı kimyasal yapıların yavaş bozunduğu görülmektedir.

5.13. Isı İletim Katsayısının Ölçümleri

TLS – 100 sistemi ASTM D5334 – 14 standart metoduna göre ısı iletim katsayısını belirlemektedir.

$$q = r \times I^2 \quad (5.1)$$

q : Birim uzunluktaki ısıtıcının gücü (W/m)

r : Birim ısııl uzunluğa etki eden direnç

I : Isıtılan element üzerinde geçen akım

$$k = \frac{q}{4\pi a} \quad (5.2)$$

k : Isı iletim katsayısı (W/m·K)

$$a = \frac{\Delta T}{\ln\left(\frac{t}{t-t_1}\right)} \quad (5.3)$$

t : zaman (s)

5.14. Bitkisel Yağlardan Elde Edilen Poliollerin Reolojik Özellikleri

Tablo 5.8’de soya yağının ve soya yağından elde edilen poliollerin reolojik davranışları incelenmiştir. Soya yağı ve soya yağı bazlı poliollerin viskoziteleri önemli ölçüde değişmiştir. Bu fark bitkisel yağın molekül ağırlığındaki değişimi göstermektedir.

Genel olarak tablolarda kullanılan parametrelerde; sıcaklık (T), kayma hızı ($\dot{\gamma}$), kayma gerilmesi (τ) ve viskozite (μ) simgeleri ile gösterilmiştir.

Tablo 5.8. Soya yağı ve poliollerin reolojik ölçümleri

T (°C)	$\dot{\gamma}$ (1/s)	Yağ: τ (Pa)	Poliol: τ (Pa)	Yağ: μ (cP)	Poliol: μ (cP)
30	18.6	0.95	2.46	51	132
30	27.9	1.46	3.70	52.25	132.5
30	46.5	2.60	6.18	56	133
30	55.8	3.28	7.53	58.75	135
30	93	5.61	12.79	60.33	137.5
40	18.6	0.65	1.51	35	81
40	27.9	1.03	2.28	37	81.67
40	46.5	1.95	3.81	42	82
40	55.8	2.42	4.74	43.33	85
40	93	4.42	8.14	47.5	87.5
50	18.6	0.34	0.93	18.5	50
50	27.9	0.55	1.46	19.67	52.5
50	46.5	0.98	2.51	21	54
50	55.8	1.31	3.15	23.5	56.5
50	93	2.70	5.39	29	58
60	18.6	0.14	0.66	7.5	35.5
60	27.9	0.22	1.00	8	35.83
60	46.5	0.47	1.72	10	37
60	55.8	0.70	2.23	12.5	40
60	93	1.67	4.42	18	47.5
70	18.6	0.06	0.47	3.33	25
70	27.9	0.12	0.74	4.25	26.67
70	46.5	0.23	1.30	5	28
70	55.8	0.37	1.67	6.67	30
70	93	0.65	3.26	7	35

Tablo 5.9’da pamuk yağı ve pamuk yağından elde edilen poliölün viskozitesindeki değişim görülmektedir. Bu fark bitkisel yağdaki çift bağların kırılarak yapıya hidroksil bağlanması ve zincir uzunluğunun değişmesinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 5.9. Pamuk yağı ve poliölünün reolojik ölçümleri

T (°C)	$\dot{\gamma}$ (1/s)	Yağ: τ (Pa)	Poliol: τ (Pa)	Yağ: μ (cP)	Poliol: μ (cP)
30	18.6	0.60	0.70	32.5	37.5
30	27.9	0.98	1.12	35	40
30	46.5	1.86	2.05	40	44
30	55.8	2.28	2.58	40.83	46.3
30	93	4.05	4.56	43.5	49
40	18.6	0.35	0.53	19	28.5
40	27.9	0.60	0.84	21.67	30
40	46.5	1.16	1.58	25	34
40	55.8	1.49	1.96	26.67	35.2
40	93	2.65	3.44	28.5	37
50	18.6	0.23	0.33	12.5	18
50	27.9	0.37	0.57	13.33	20.3
50	46.5	0.70	1.02	15	22
50	55.8	0.95	1.32	17	23.67
50	93	1.70	2.60	18.33	28
60	18.6	0.14	0.33	7.5	17.8
60	27.9	0.23	0.56	8.33	20
60	46.5	0.45	1.03	9.67	22.25
60	55.8	0.61	1.34	11	24
60	93	1.14	2.44	12.25	26.25
70	18.6	0.05	0.15	2.5	8.33
70	27.9	0.09	0.28	3.33	10
70	46.5	0.23	0.52	5	11.2
70	55.8	0.37	0.73	6.67	13
70	93	0.67	1.49	7.25	16

Tablo 5.10’da zeytinyağından elde edilen poliölün viskozitesi ve kayma gerilmesindeki artış, yağ moleküllerinde oluşan zincir büyümesinden kaynaklanmaktadır. Molekül ağırlığındaki artış viskozite değerlerinde görülmektedir.

Tablo 5.10. Zeytinyağı ve poliölünün reolojik ölçümleri

T (°C)	$\dot{\gamma}$ (1/s)	Yağ: τ (Pa)	Poliöl: τ (Pa)	Yağ: μ (cP)	Poliöl: μ (cP)
30	18.6	0.74	1.06	40	57.25
30	27.9	1.19	1.67	42.5	60
30	46.5	2.05	2.91	44	62.5
30	55.8	2.59	3.57	46.5	64
30	93	4.42	6.05	47.5	65
40	18.6	0.58	0.86	31	46
40	27.9	0.88	1.35	31.67	48.25
40	46.5	1.55	2.33	33.33	50
40	55.8	2.01	2.88	36	51.67
40	93	3.49	4.93	37.5	53
50	18.6	0.43	0.71	23.33	38
50	27.9	0.68	1.12	24.5	40
50	46.5	1.16	1.94	25	41.67
50	55.8	1.54	2.37	27.67	42.5
50	93	2.79	4.11	30	44.2
60	18.6	0.31	0.42	16.75	22.5
60	27.9	0.48	0.66	17.33	23.67
60	46.5	0.84	1.16	18	25
60	55.8	1.10	1.53	19.67	27.33
60	93	1.91	2.79	20.5	30
70	18.6	0.20	0.27	10.5	14.5
70	27.9	0.33	0.44	12	15.75
70	46.5	0.62	0.84	13.33	18
70	55.8	0.84	1.08	15	19.33
70	93	1.49	1.95	16	21

Tablo 5.11’de fındık yağından elde edilen poliölün viskozitesi ve kayma gerilmesindeki artış, yağ moleküllerinde oluşan zincir büyümesinden meydana gelmektedir. Molekül ağırlığındaki artış viskozite değerlerinde görülmektedir. Bu fark bitkisel yağdaki çift bağların kırılarak yapıya hidroksil bağlanması ve zincir uzunluğunun değişmesinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 5.11. Fındık yağı ve poliölünün reolojik ölçümleri

T (°C)	$\dot{\gamma}$ (1/s)	Yağ: τ (Pa)	Poliol: τ (Pa)	Yağ: μ (cP)	Poliol: μ (cP)
30	18.6	0.92	1.15	49.5	62
30	27.9	1.44	1.77	51.67	63.33
30	46.5	2.46	3.02	53	65
30	55.8	3.25	3.87	58.33	69.33
30	93	6.28	6.74	67.5	72.5
40	18.6	0.67	0.84	36	45
40	27.9	1.06	1.31	38	47
40	46.5	1.83	2.35	39.33	50.5
40	55.8	2.29	2.99	41	53.67
40	93	4.19	5.35	45	57.5
50	18.6	0.51	0.66	27.5	35.5
50	27.9	0.84	1.02	30	36.67
50	46.5	1.44	1.77	31	38
50	55.8	1.86	2.31	33.33	41.33
50	93	3.21	4.05	34.5	43.5
60	18.6	0.39	0.50	21	27
60	27.9	0.67	0.82	24.17	29.5
60	46.5	1.21	1.47	26	31.67
60	55.8	1.59	1.84	28.5	33
60	93	3.07	3.21	33	34.5
70	18.6	0.25	0.28	13.5	15
70	27.9	0.42	0.51	15	18.33
70	46.5	0.81	0.88	17.33	19
70	55.8	1.00	1.30	18	23.33
70	93	1.83	2.33	19.67	25

Tablo 5.12’de ayçiçek yağından elde edilen poliölün viskozitesi ve kayma gerilmesindeki artış, yağ moleküllerinde oluşan zincir büyümesinden meydana gelmektedir. Bu değişim bitkisel yağdaki çift bağların kırılarak yapıya hidroksil bağlanması ve zincir uzunluğunun değişmesinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 5.12. Ayçiçek yağı ve poliölünün reolojik ölçümleri

T (°C)	$\dot{\gamma}$ (1/s)	Yağ: τ (Pa)	Poliöl: τ (Pa)	Yağ: μ (cP)	Poliöl: μ (cP)
30	18.6	0.74	0.99	40	53.33
30	27.9	1.19	1.53	42.5	55
30	46.5	2.05	2.68	44	57.67
30	55.8	2.60	3.32	46.67	59.5
30	93	4.42	5.86	47.5	63
40	18.6	0.54	0.81	29	43.5
40	27.9	0.85	1.26	30.5	45
40	46.5	1.47	2.19	31.67	47
40	55.8	1.81	2.75	32.5	49.33
40	93	3.26	4.79	35	51.5
50	18.6	0.37	0.65	19.67	35
50	27.9	0.59	1.06	21	38
50	46.5	1.08	1.83	23.33	39.33
50	55.8	1.37	2.32	24.5	41.5
50	93	2.51	4.00	27	43
60	18.6	0.26	0.43	14	23
60	27.9	0.40	0.68	14.5	24.5
60	46.5	0.74	1.33	16	28.67
60	55.8	0.98	1.72	17.5	30.75
60	93	1.77	3.07	19	33
70	18.6	0.14	0.29	7.33	15.5
70	27.9	0.24	0.47	8.5	17
70	46.5	0.47	0.85	10	18.33
70	55.8	0.65	1.06	11.67	19
70	93	1.21	1.83	13	19.67

Tablo 5.13’de mısır yağından elde edilen poliölün viskozitesi ve kayma gerilmesindeki artış, yağ moleküllerinde oluşan zincir büyümesinden meydana gelmektedir. Bu değişim bitkisel yağdaki çift bağların kırılarak yapıya hidroksil bağlanması ve zincir uzunluğunun değişmesinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 5.13. Mısır yağı ve poliölünün reolojik ölçümleri

T (°C)	$\dot{\gamma}$ (1/s)	Yağ: τ (Pa)	Poliol: τ (Pa)	Yağ: μ (cP)	Poliol: μ (cP)
30	18.6	0.76	1.02	41	55
30	27.9	1.21	1.63	43.33	58.33
30	46.5	2.09	2.79	45	60
30	55.8	2.62	3.39	47	60.83
30	93	4.60	5.72	49.5	61.5
40	18.6	0.59	0.80	31.67	43
40	27.9	0.92	1.26	33	45
40	46.5	1.64	2.17	35.33	46.67
40	55.8	2.12	2.68	38	48
40	93	3.67	4.70	39.5	50.5
50	18.6	0.43	0.60	23.33	32
50	27.9	0.70	0.93	25	33.5
50	46.5	1.29	1.63	27.67	35
50	55.8	1.56	2.16	28	38.67
50	93	2.84	3.77	30.5	40.5
60	18.6	0.28	0.44	15	23.5
60	27.9	0.46	0.71	16.5	25.33
60	46.5	0.85	1.30	18.33	28
60	55.8	1.10	1.63	19.67	29.17
60	93	1.95	2.79	21	30
70	18.6	0.17	0.25	9	13.33
70	27.9	0.29	0.42	10.5	15
70	46.5	0.54	0.81	11.67	17.5
70	55.8	0.73	1.04	13	18.67
70	93	1.30	1.91	14	20.5

Tablo 5.14’de ketencik yağından elde edilen poliölün viskozitesi ve kayma gerilmesindeki artış, yağ moleküllerinde oluşan zincir büyümesinden meydana gelmektedir. Bu değişim bitkisel yağdaki çift bağların kırılarak yapıya hidroksil bağlanması ve zincir uzunluğunun değişmesinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 5.14. Ketencik yağı ve poliölünün reolojik ölçümleri

T (°C)	$\dot{\gamma}$ (1/s)	Yağ: τ (Pa)	Piöl: τ (Pa)	Yağ: μ (cP)	Piöl: μ (cP)
30	18.6	0.81	1.40	43.33	75
30	27.9	1.34	2.12	48	75.83
30	46.5	2.44	3.57	52.5	76.67
30	55.8	3.12	4.35	56	78
30	93	5.58	7.49	60	80.5
40	18.6	0.57	0.93	30.5	50
40	27.9	0.95	1.48	34	53
40	46.5	1.71	2.67	36.87	57.5
40	55.8	2.12	3.33	38	59.67
40	93	3.77	5.72	40.5	61.5
50	18.6	0.40	0.67	21.67	35.83
50	27.9	0.64	1.03	23	37
50	46.5	1.19	1.78	25.5	38.33
50	55.8	1.51	2.37	27	42.5
50	93	2.74	4.19	29.5	45
60	18.6	0.28	0.48	15.3	25.83
60	27.9	0.45	0.75	16	27
60	46.5	0.81	1.37	17.5	29.5
60	55.8	1.42	1.90	18.67	34
60	93	1.81	3.26	19.5	35
70	18.6	0.19	0.33	10	18
70	27.9	0.33	0.54	11.67	19.5
70	46.5	0.62	0.98	13.33	21
70	55.8	0.78	1.31	14	23.5
70	93	1.40	2.33	15	25

Tablo 5.15’de kanola yağından elde edilen poliölün viskozitesi ve kayma gerilmesindeki artış, yağ moleküllerinde oluşan zincir büyümesinden meydana gelmektedir. Bu değişim bitkisel yağdaki çift bağların kırılarak yapıya hidroksil bağlanması ve zincir uzunluğunun değişmesinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 5.15. Kanola yağı ve poliölünün reolojik ölçümleri

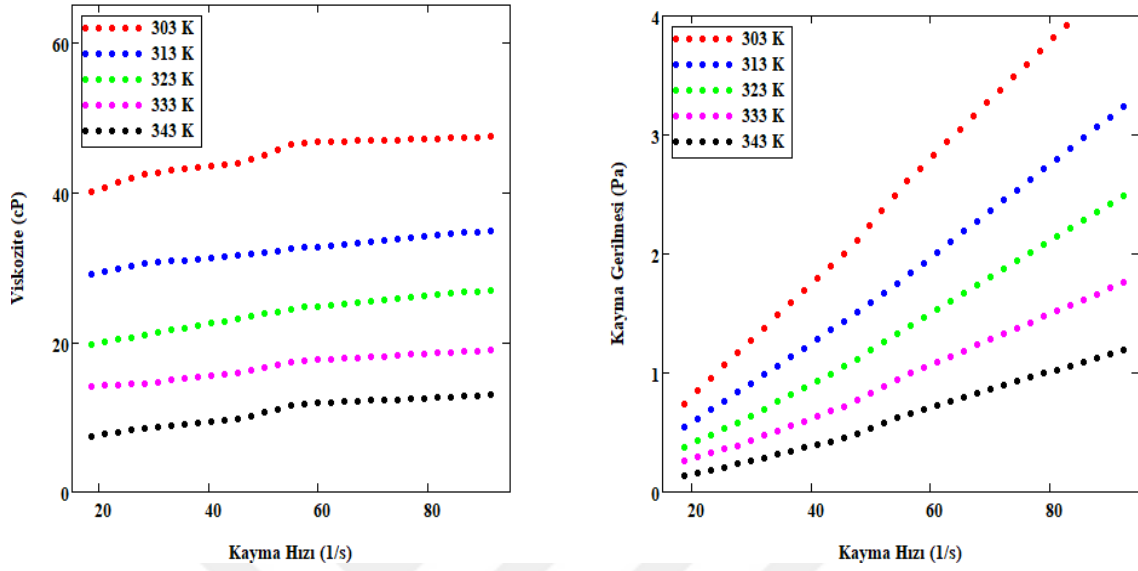
T (°C)	$\dot{\gamma}$ (1/s)	Yağ: τ (Pa)	Poliol: τ (Pa)	Yağ: μ (cP)	Poliol: μ (cP)
30	18.6	0.93	1.33	50	71.5
30	27.9	1.46	2.05	52.5	73.33
30	46.5	2.48	3.56	53.33	76.5
30	55.8	3.12	4.43	56	79.33
30	93	5.44	7.72	58.5	83
40	18.6	0.60	1.13	32	60.5
40	27.9	0.93	1.77	33.5	63.33
40	46.5	1.63	3.05	35	65.5
40	55.8	2.15	3.74	38.5	67
40	93	3.81	6.48	41	69.67
50	18.6	0.37	0.91	20	49
50	27.9	0.60	1.42	21.67	51
50	46.5	1.09	2.48	23.5	53.33
50	55.8	1.40	3.12	25	56
50	93	2.63	5.42	28.33	58.33
60	18.6	0.25	0.66	13.5	35.5
60	27.9	0.42	1.02	15	36.67
60	46.5	0.77	1.74	16.5	37.5
60	55.8	0.97	2.23	17.33	40
60	93	1.72	3.92	18.5	42.17
70	18.6	0.16	0.38	8.5	20.5
70	27.9	0.27	0.66	9.67	23.67
70	46.5	0.53	1.23	11.33	26.5
70	55.8	0.67	1.62	12	29
70	93	1.21	2.93	13	31.5

Tablo 5.16’da ticari poliölün viskozitesi ve kayma gerilmesi, kullanılan bitkisel yağlara göre çok yüksektir. Ticari polioller yüksek moleköl ağırlıklı bileşenlerden ve uzun zincirli yapılardan oluşmaktadır. Bitkisel yağ bazlı poliölün moleköl ağırlığı, ticari poliola göre yaklaşık üç kat daha düşüktür.

Tablo 5.16. Ticari poliölün reolojik ölçümleri

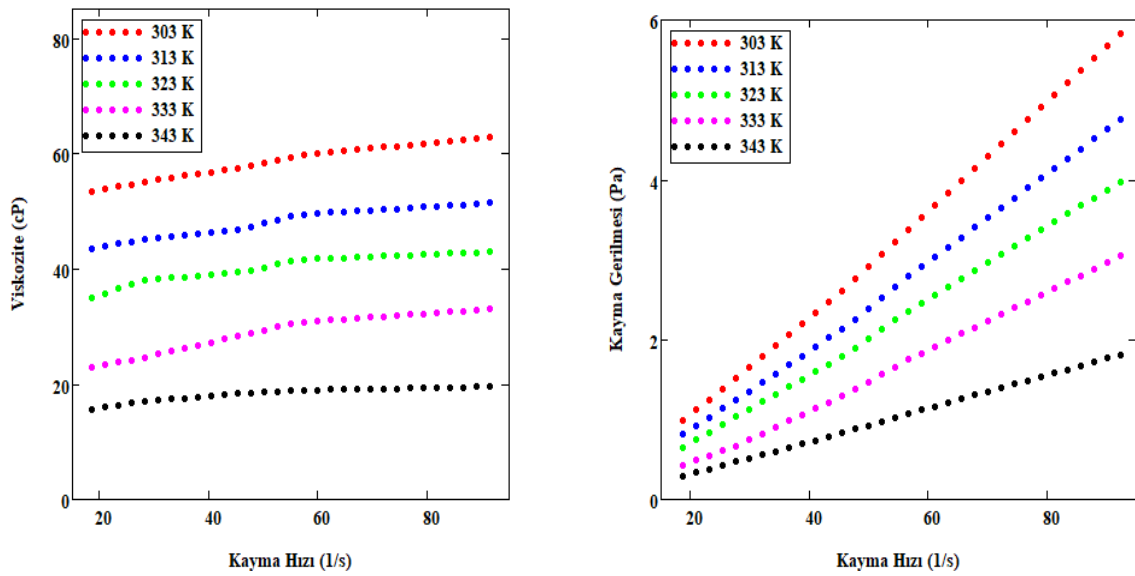
T (°C)	$\dot{\gamma}$ (1/s)	Piöl: τ (Pa)	Piöl: μ (cP)
30	18.6	6.19	332.6
30	27.9	9.81	351.7
30	46.5	17.21	370
30	55.8	21.12	378.5
30	93	36.08	388
40	18.6	5.63	302.5
40	27.9	8.84	316.7
40	46.5	15.44	332
40	55.8	18.74	335.8
40	93	31.67	340.5
50	18.6	4.09	219.7
50	27.9	6.47	232
50	46.5	11.87	255.3
50	55.8	15.07	270
50	93	26.64	286.5
60	18.6	3.39	182.5
60	27.9	5.31	190.3
60	46.5	9.21	198
60	55.8	11.30	202.5
60	93	20.06	215.7
70	18.6	2.53	136
70	27.9	3.98	142.5
70	46.5	7.14	153.5
70	55.8	9.32	167
70	93	16.34	175.7

Şekil 5.37’de ayçiçek yağının viskozitesinin farklı sıcaklıklarda kayma hızı ile değişimi ve farklı sıcaklıklarda kayma hızı ile kayma gerilmesinin değişimi görülmektedir.



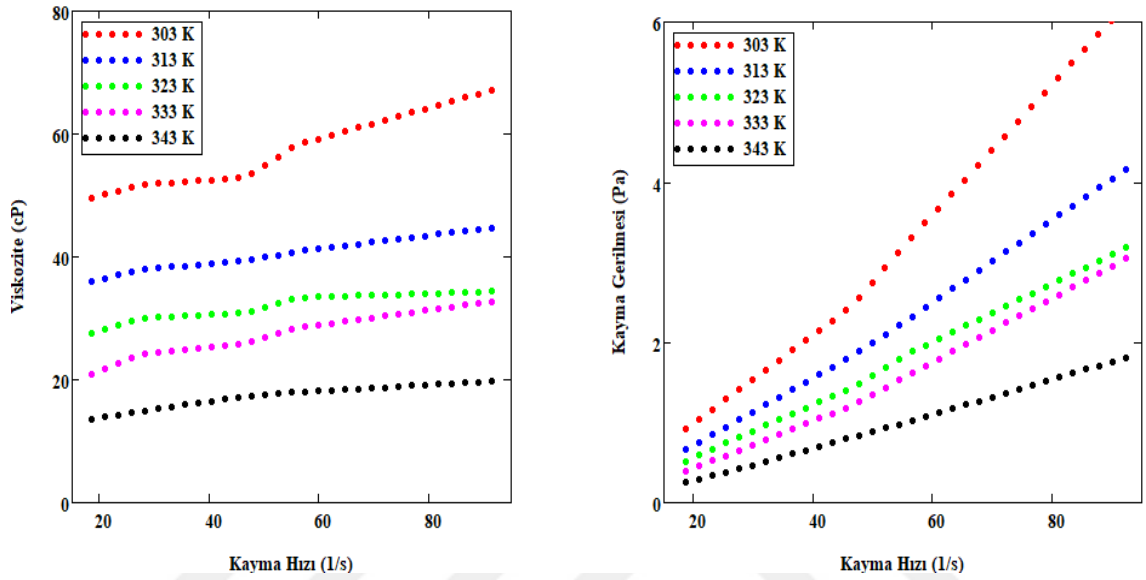
Şekil 5.37. Farklı sıcaklıklarda ayçiçek yağının viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi

Şekil 5.38’de ayçiçek yağından elde edilen poliölün viskozitesinin farklı sıcaklıklarda kayma hızı ile değişimi ve farklı sıcaklıklarda kayma hızı ile kayma gerilmesinin değişimi görülmektedir.

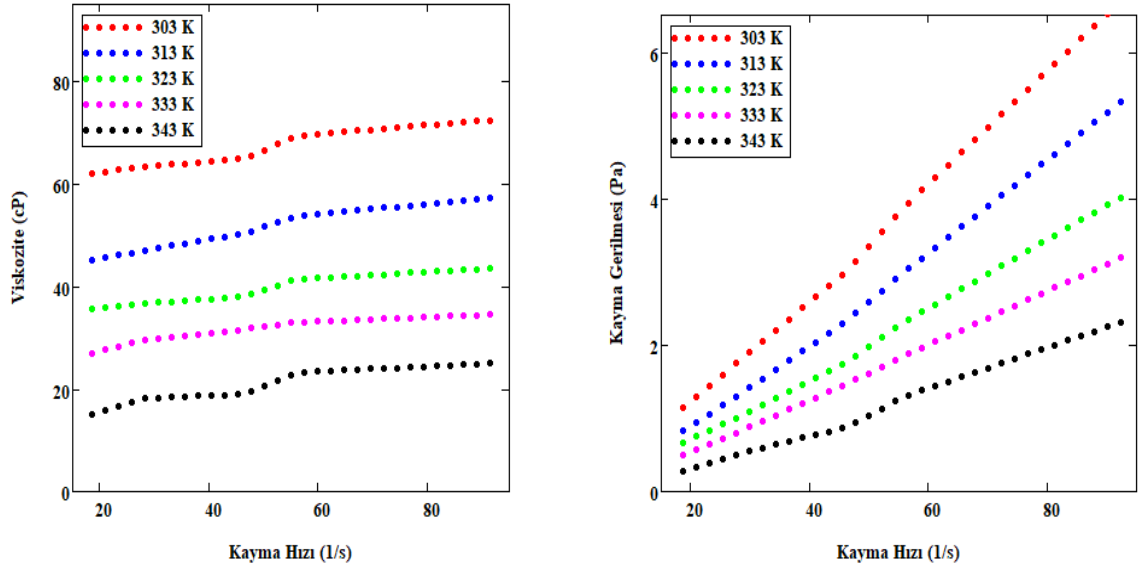


Şekil 5.38. Farklı sıcaklıklarda ayçiçek yağından elde edilen poliölün viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi

Şekil 5.39 ve Şekil 5.40’da fındık yağı ve fındık yağı bazlı polioldun farklı sıcaklıklarda reolojik özellikleri görülmektedir. Bitkisel yağlar ve onların poliolları Newtonian Akışkan’a yakın özellik göstermektedir. Fındık yağı bazlı poliolda, çift bağlar kırılıp yapıya hidroksil bağlandığı için molekül ağırlığı artmıştır. Bundan dolayı fındık yağının viskozitesi ve kayma gerilmesi fındık yağı bazlı polioldan düşüktür.

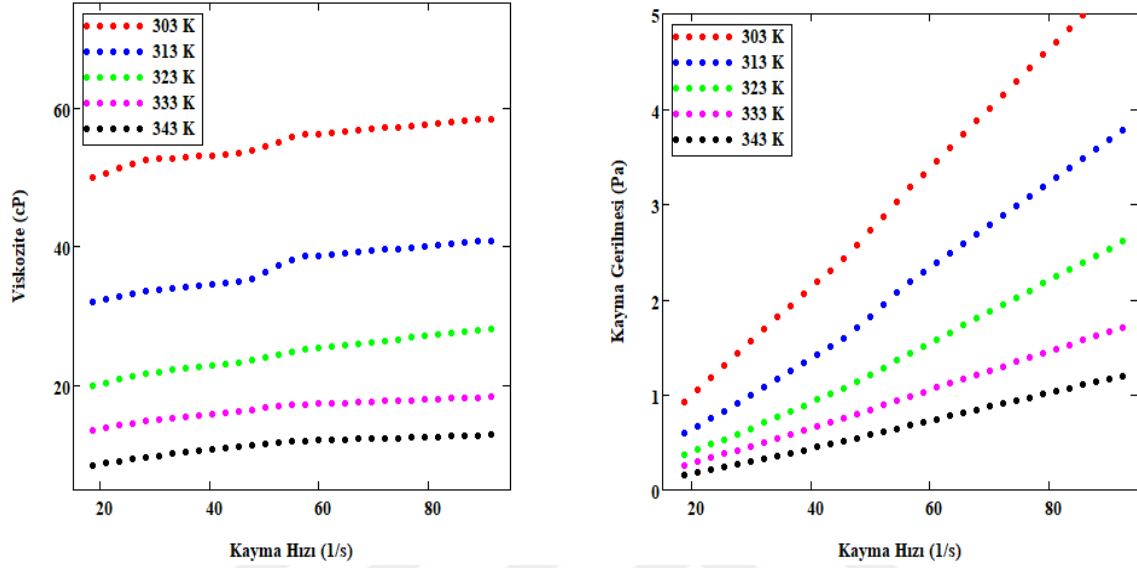


Şekil 5.39. Farklı sıcaklıklarda fındık yağının viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi

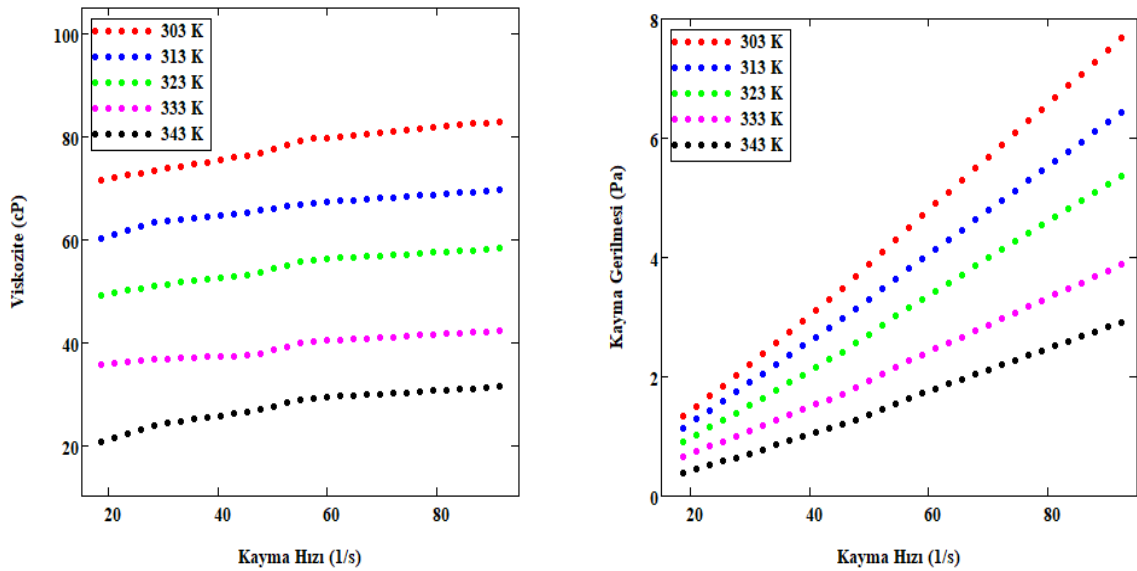


Şekil 5.40. Farklı sıcaklıklarda fındık yağından elde edilen polioldun viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi

Şekil 5.41 ve Şekil 5.42’de kanola yağı ve kanola yağı bazlı polioliolun farklı sıcaklıklarda reolojik özellikleri görülmektedir. Kanola yağı bazlı polioliolun viskozitesi ve kayma gerilmesi kanola yağına göre daha yüksektir. Buradaki değişim, molekül ağırlığının artması ve zincir uzunluğunun büyümesinden kaynaklanmaktadır.

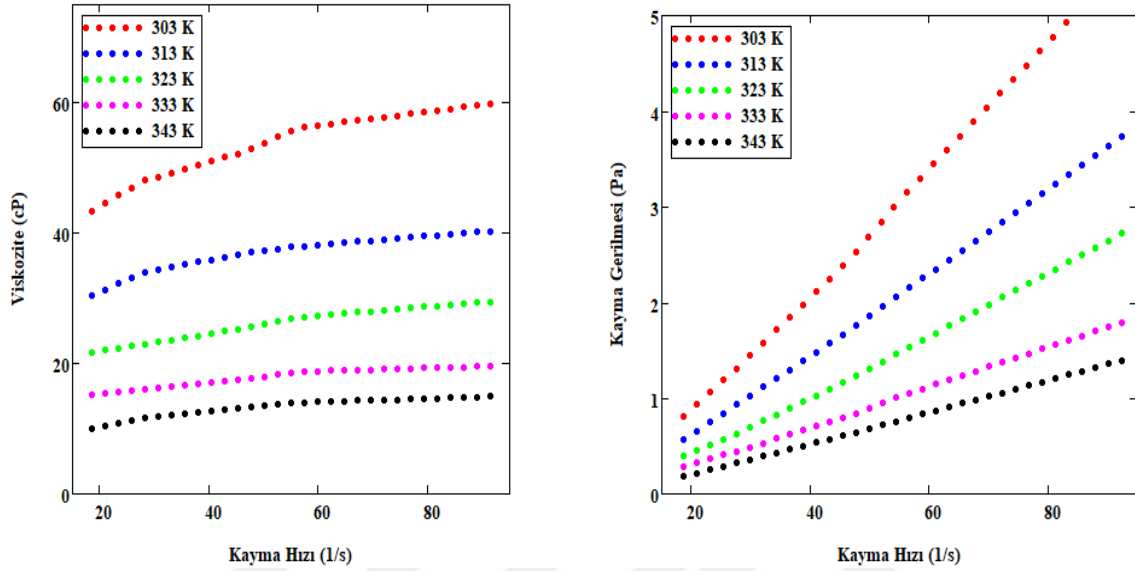


Şekil 5.41. Farklı sıcaklıklarda kanola yağının viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi

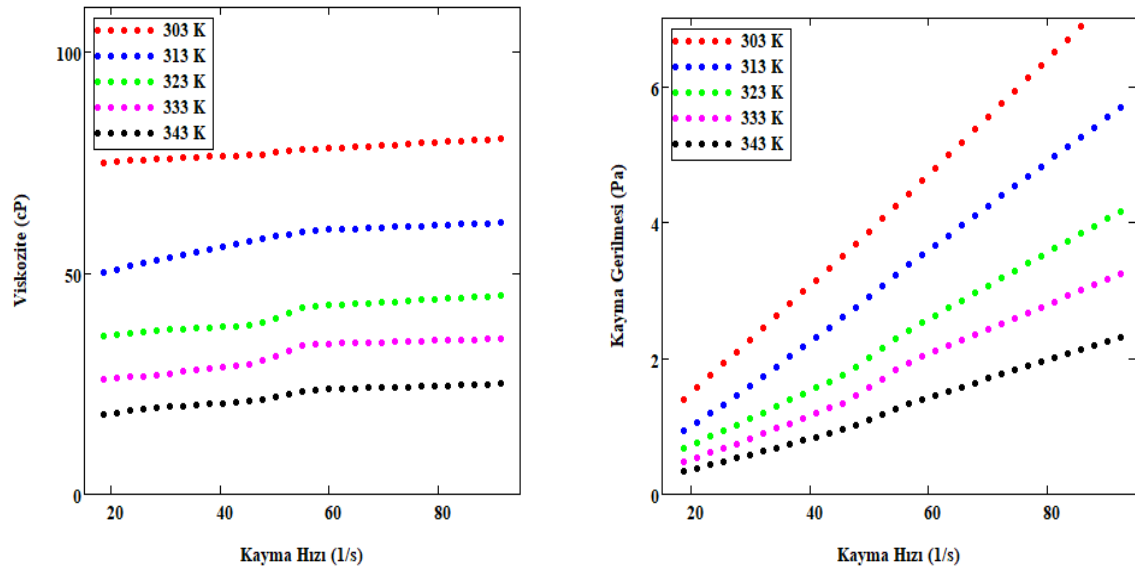


Şekil 5.42. Farklı sıcaklıklarda kanola yağından elde edilen polioliolun viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi

Şekil 5.43 ve Şekil 5.44’de ketencik yağı ve ketencik yağı bazlı polioliolun farklı sıcaklıklarda reolojik özellikleri görülmektedir. Ketencik yağı bazlı polioliolun viskozitesi ve kayma gerilmesi ketencik yağından daha büyüktür. Buradaki değişim, molekül ağırlığının artması ve zincir uzunluğunun değişmesinden kaynaklanmaktadır.

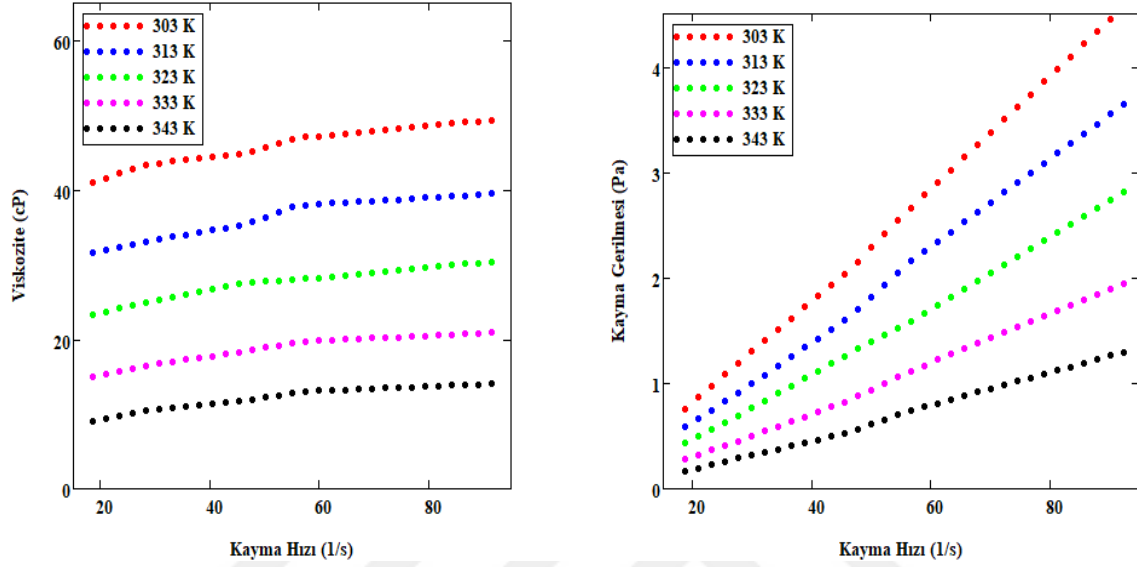


Şekil 5.43. Farklı sıcaklıklarda ketencik yağının viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi

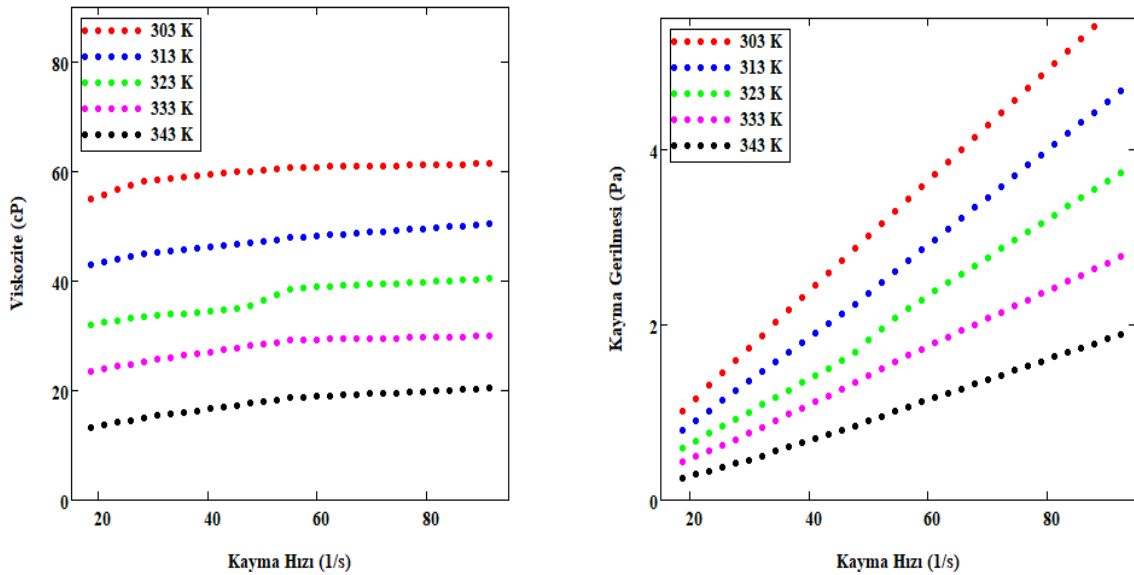


Şekil 5.44. Farklı sıcaklıklarda ketencik yağından elde edilen polioliolun viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi

Şekil 5.45 ve Şekil 5.46’da mısır yağı ve mısır yağı bazlı polioliun farklı sıcaklıklarda reolojik özellikleri görülmektedir. Mısır yağı bazlı polioliun viskozitesi ve kayma gerilmesi mısır yağına göre daha yüksektir. Buradaki değişim, molekül ağırlığının artması ve zincir uzunluğunun değişmesinden kaynaklanmaktadır.

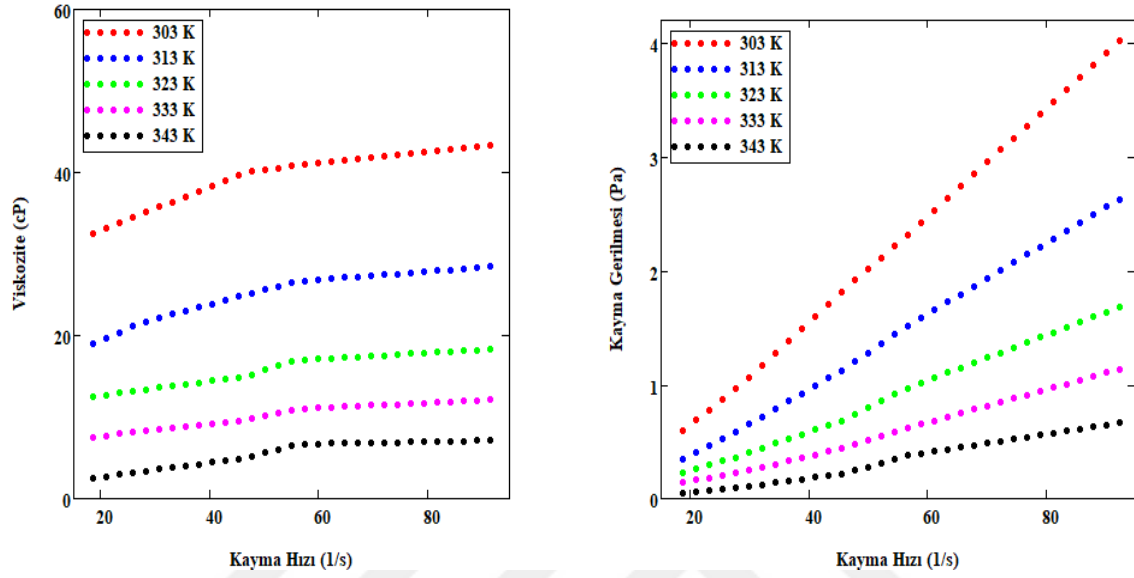


Şekil 5.45. Farklı sıcaklıklarda mısır yağının viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi

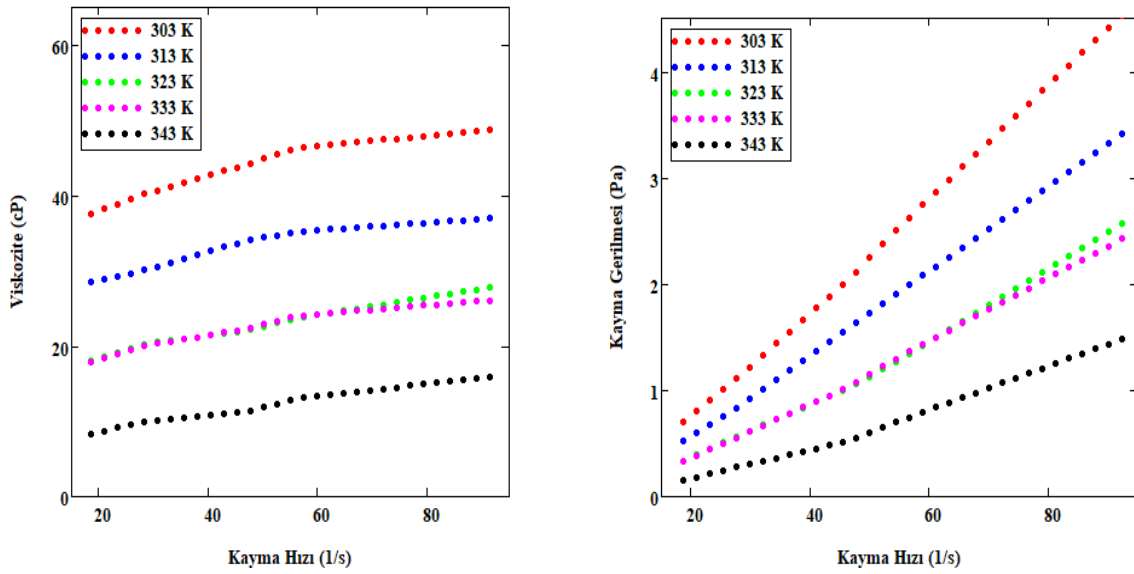


Şekil 5.46. Farklı sıcaklıklarda mısır yağından elde edilen polioliun viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi

Şekil 5.47 ve Şekil 5.48’de pamuk yağı ve pamuk yağı bazlı polioliolun farklı sıcaklıklarda reolojik özellikleri görülmektedir. Pamuk yağı bazlı polioliolun viskozitesi ve kayma gerilmesi pamuk yağına göre daha yüksektir. Buradaki değişim, molekül ağırlığının artması ve zincir uzunluğunun değişmesinden kaynaklanmaktadır.

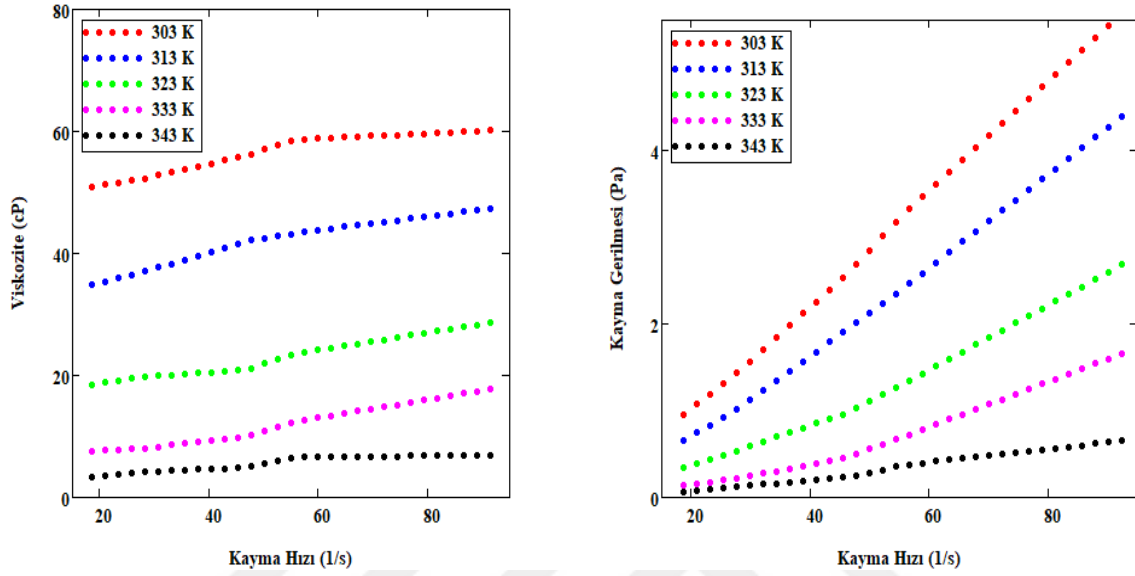


Şekil 5.47. Farklı sıcaklıklarda pamuk yağının viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi

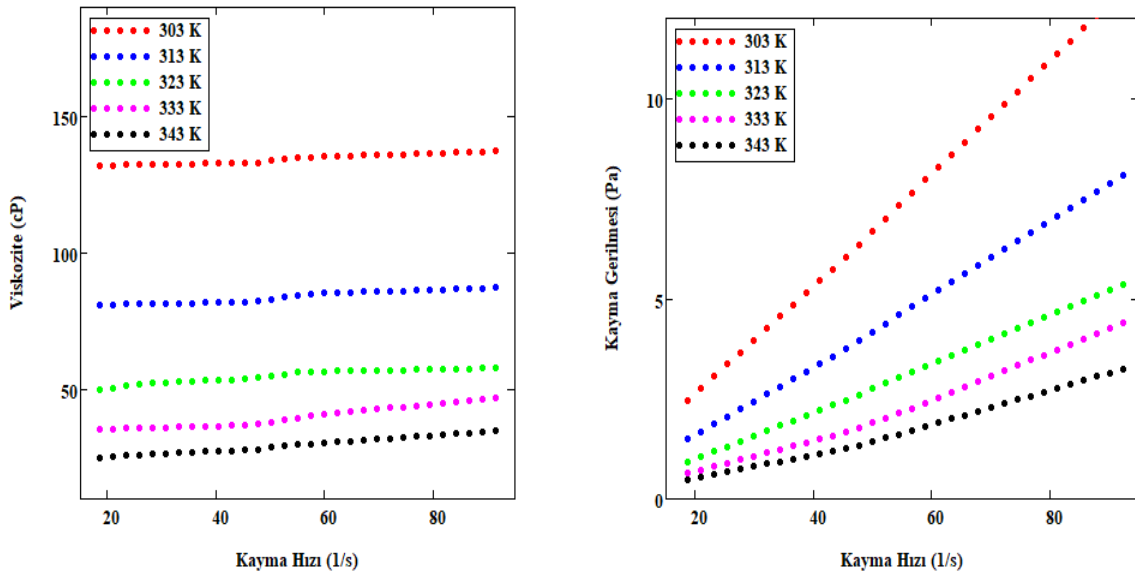


Şekil 5.48. Farklı sıcaklıklarda pamuk yağından elde edilen polioliolun viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi

Şekil 5.49 ve Şekil 5.50’de soya yağı ve soya yağı bazlı polioliolun farklı sıcaklıklarda reolojik özellikleri görülmektedir. Soya yağı bazlı polioliolun viskozitesi ve kayma gerilmesi soya yağına göre daha yüksektir. Buradaki değişim, molekül ağırlığının artması ve zincir uzunluğunun değişmesinden kaynaklanmaktadır.

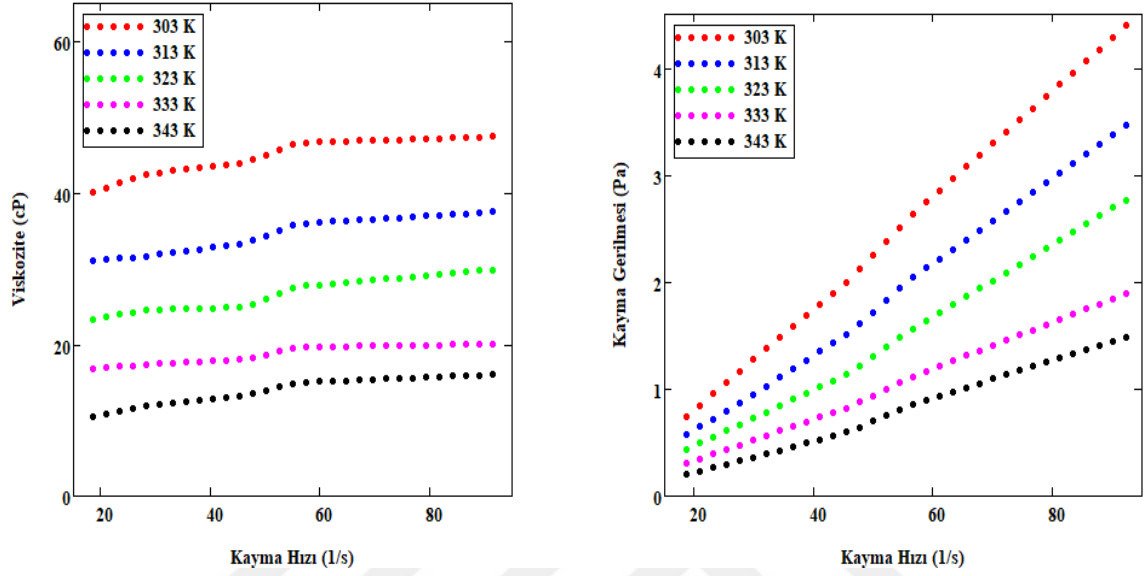


Şekil 5.49. Farklı sıcaklıklarda soya yağının viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi

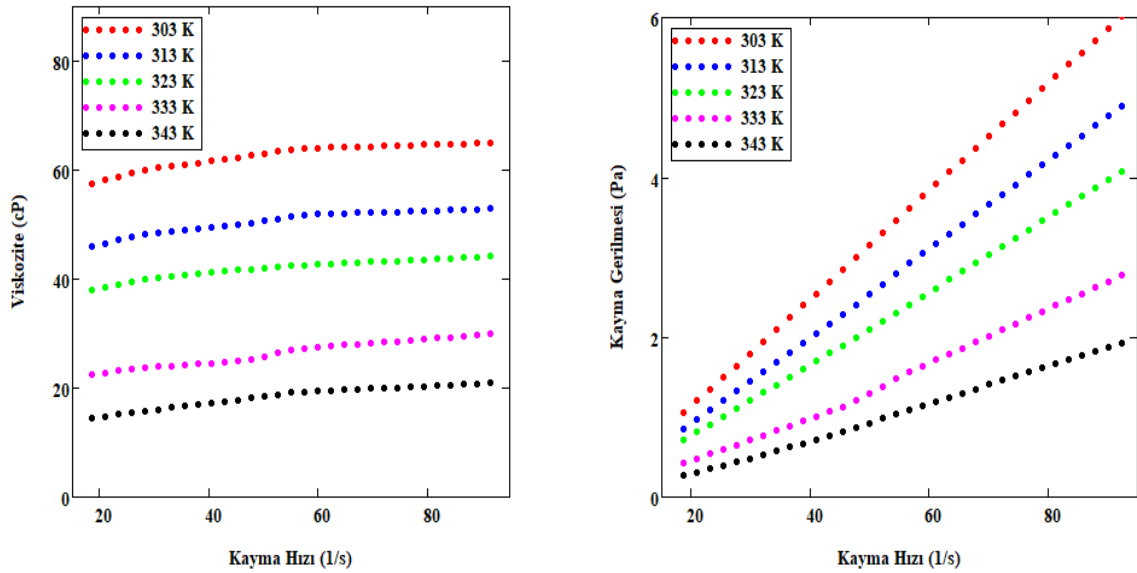


Şekil 5.50. Farklı sıcaklıklarda soya yağından elde edilen polioliolun viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi

Şekil 5.51 ve Şekil 5.52’de zeytinyağı ve zeytinyağı bazlı polioliun farklı sıcaklıklarda reolojik özellikleri görülmektedir. Zeytinyağı bazlı polioliun viskozitesi ve kayma gerilmesi zeytinyağına göre daha yüksektir. Buradaki değişim, molekül ağırlığının artması ve zincir uzunluğunun değişmesinden kaynaklanmaktadır.

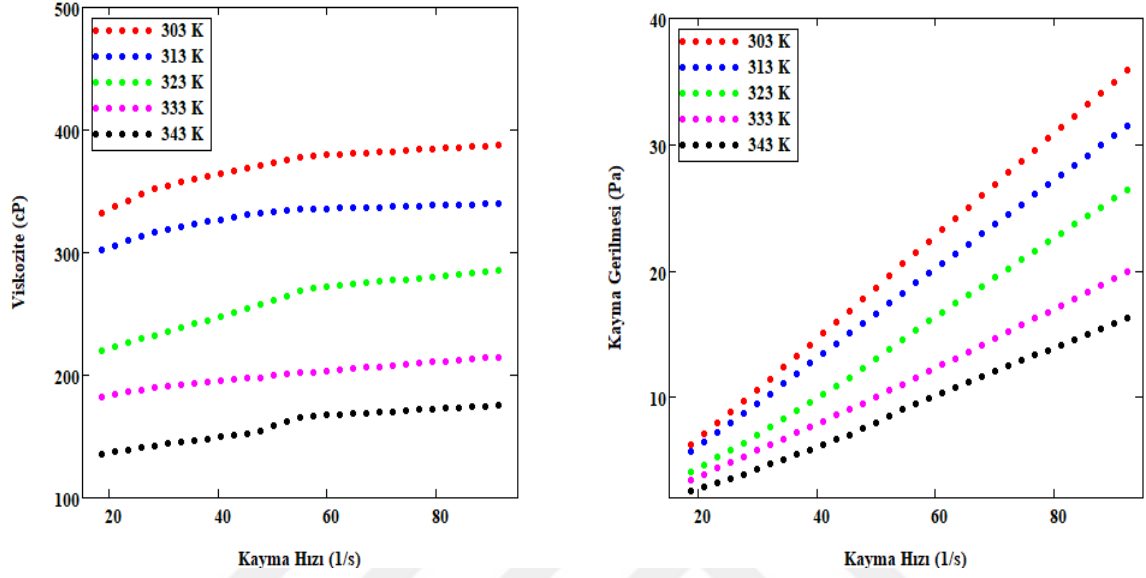


Şekil 5.51. Farklı sıcaklıklarda zeytinyağının viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi



Şekil 5.52. Farklı sıcaklıklarda zeytinyağından elde edilen polioliun viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi

Şekil 5.53’de ticari poliölün farklı sıcaklıklarda reolojik özellikleri görülmektedir. Ticari poliölün viskozitesi ve kayma gerilmesi bitkisel yağ bazlı poliollara göre çok yüksektir. Bu poliollerin molekül ağırlığı ve zincir büyüklükleri bitkisel yağ bazlı poliollardan çok daha büyüktür.



Şekil 5.53. Farklı sıcaklıklarda ticari poliölün viskozitesinin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi

5.15. Kanola Yağı ve Poliölünün Model Korelasyon Katsayıları

Tablo 5.17 ile 5.18’de kanola yağı ve kanola yağı bazlı poliölün çeşitli modellerde bulunan korelasyon katsayıları verilmiştir. Literatürden yararlanılarak bitkisel yağ ve poliölünün reolojik davranışları incelenmiş ve modellerin korelasyon katsayıları hesaplanmıştır [40-41].

$$\mu_{\text{doğrusal}} = a.T + b \quad (5.4)$$

$$\mu_{\text{üstel}} = a.\exp(b.T) \quad (5.5)$$

$$\mu_{\text{üs}} = a.T^b \quad (5.6)$$

$$\mu_{\text{logaritmik}} = a.\ln(T) + b \quad (5.7)$$

$$\mu_{\text{polinom}} = a.T^2 + b.T + c \quad (5.8)$$

Tablo 5.17. Kanola yağı için model korelasyon katsayıları

Kayma Hızı	Modeller	a	b	c	R ²
(20 rpm) (18.6 s ⁻¹)	Doğrusal	-1.015	75.55	-	0.9338
	Üstel	186.18	-0.044	-	0.9994
	Üs	61491	-2.069	-	0.9863
	Logaritmik	-49.17	215.03	-	0.9815
	Polinom	0.0225	-3.265	127.3	0.9980
(30 rpm) (27.9 s ⁻¹)	Doğrusal	-1.0416	78.548	-	0.9322
	Üstel	181.02	-0.042	-	0.9990
	Üs	45218	-1.968	-	0.9885
	Logaritmik	-50.48	221.76	-	0.9806
	Polinom	0.0232	-3.363	131.94	0.9970
(50 rpm) (46.5 s ⁻¹)	Doğrusal	-1.0250	79.182	-	0.9372
	Üstel	165.05	-0.039	-	0.9989
	Üs	26760	-1.812	-	0.9911
	Logaritmik	-49.61	219.87	-	0.9834
	Polinom	0.0220	-3.2264	129.81	0.9978
(60 rpm) (55.8 s ⁻¹)	Doğrusal	-1.0917	84.351	-	0.9478
	Üstel	178.75	-0.039	-	0.9992
	Üs	29613	-1.822	-	0.9874
	Logaritmik	-52.68	233.57	-	0.9884
	Polinom	0.0216	-3.2467	133.92	0.9995
(100 rpm) (93 s ⁻¹)	Doğrusal	-1.1350	88.616	-	0.9614
	Üstel	185.64	-0.038	-	0.9990
	Üs	27165	-1.780	-	0.9802
	Logaritmik	-54.54	242.86	-	0.9943
	Polinom	0.0192	-3.0521	132.71	0.9999

Tablo 5.18. Kanola yağından elde edilen poliöl için model korelasyon katsayıları

Kayma Hızı	Modeller	a	b	c	R ²
(20 rpm) (18.6 s ⁻¹)	Doğrusal	-1.270	110.9	-	0.9955
	Üstel	197.68	-0.030	-	0.9405
	Üs	9039.7	-1.380	-	0.8727
	Logaritmik	-59.06	275.9	-	0.9643
	Polinom	-0.0071	-0.5557	94.471	0.9999
(30 rpm) (27.9 s ⁻¹)	Doğrusal	-1.2598	112.59	-	0.9962
	Üstel	187.21	-0.028	-	0.9578
	Üs	6573.1	-1.283	-	0.8952
	Logaritmik	-58.64	276.49	-	0.9669
	Polinom	-0.0057	-0.6884	99.447	0.9991
(50 rpm) (46.5 s ⁻¹)	Doğrusal	-1.280	115.87	-	0.9962
	Üstel	184.65	-0.027	-	0.9712
	Üs	5625	-1.229	-	0.9164
	Logaritmik	-59.79	283.18	-	0.9735
	Polinom	-0.0026	-1.0186	109.85	0.9968
(60 rpm) (55.8 s ⁻¹)	Doğrusal	-1.2766	118.1	-	0.9966
	Üstel	180.58	-0.025	-	0.9744
	Üs	4583.3	-1.163	-	0.9228
	Logaritmik	-59.71	285.29	-	0.9767
	Polinom	-0.0017	-1.1095	114.25	0.9968
(100 rpm) (93 s ⁻¹)	Doğrusal	-1.314	122.54	-	0.9972
	Üstel	184.1	-0.025	-	0.9786
	Üs	4363.6	-1.137	-	0.9303
	Logaritmik	-61.57	295.04	-	0.9806
	Polinom	-0.0003	-1.2854	121.89	0.9972

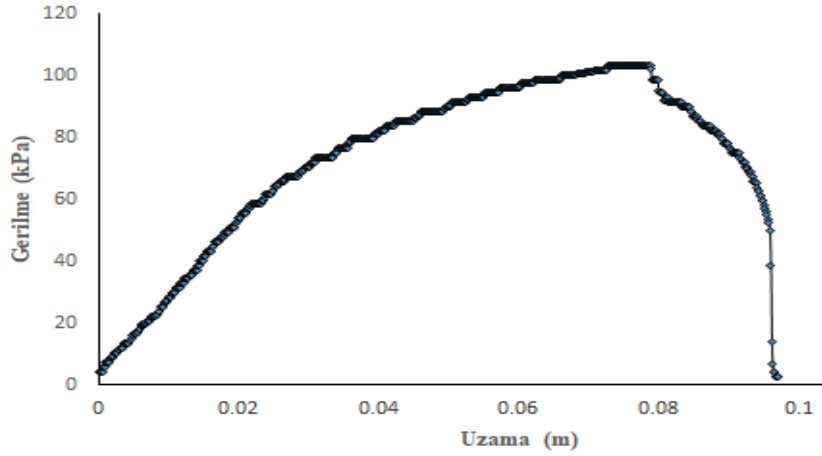
Tablo 5.17 ile 5.18’de polinom modelde bulunan korelasyon katsayılarının deneysel çalışmalara en yakın sonuçlar verdiği görülmüştür.

5.16. Çekme Testi

Poliüretan için standart numuneler hazırlanarak Şekil 5.54’de gösterilen cihaz yardımıyla çekme testleri yapılmıştır. Kesit alanı ($a = 20 \text{ mm}$, $b = 10 \text{ mm}$ ve $A = 200 \text{ mm}^2$) ve uzunluğu ($L = 100 \text{ mm}$) olan standart kalıplarda numuneler hazırlanmıştır. Uygulanan ön yükleme ($F = 5 \text{ N}$), çekme hızı 10 mm/dk ile numunenin ilk boyundaki uzama ($\varepsilon = \text{mm}$), cihaz ve gerilme ($\sigma = \text{N/mm}^2$) tarafından kaydedilmiştir. % 0.2 sistem üzerindeki sistematik ve rastgele hatalar dikkate alınarak maksimum gerilme ve uzama miktarları belirlenmiştir.

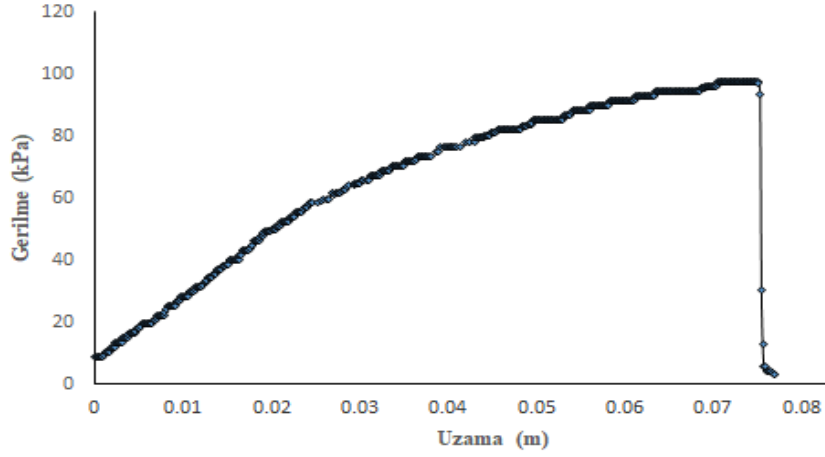


Şekil 5.54. Bitkisel yağ bazlı poliüretan standart numunelerin çekme testi ölçümleri



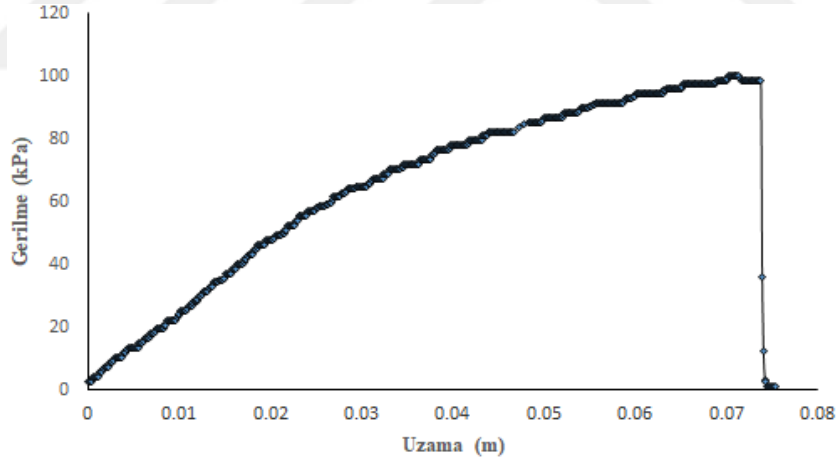
Şekil 5.55. Uygulanan kuvvete bağlı ayçiçek yağı bazlı poliüretanın deformasyonu

Ayçiçek yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretan standart boyutlarda kesilerek çekme testi için hazırlanmıştır. İlk boyu 100 mm, kesit alanı 200 mm^2 (20x10) olan standart numuneye 10 mm/dakika çekme hızı ile kuvvet uygulanmıştır. Maksimum gerilme yaklaşık 102 kPa'a kadar ulaşmıştır. İlk boyuna göre standart numunede yaklaşık % 98 uzama görülmüştür ancak Şekil 5.55'de görüldüğü gibi ortalama % 80 uzamadan sonra boyun verme başlamıştır. Çekme testi 5 N ön yükleme ile başlayıp maksimum kuvvet yaklaşık 20.4 N olarak ölçülmüştür.



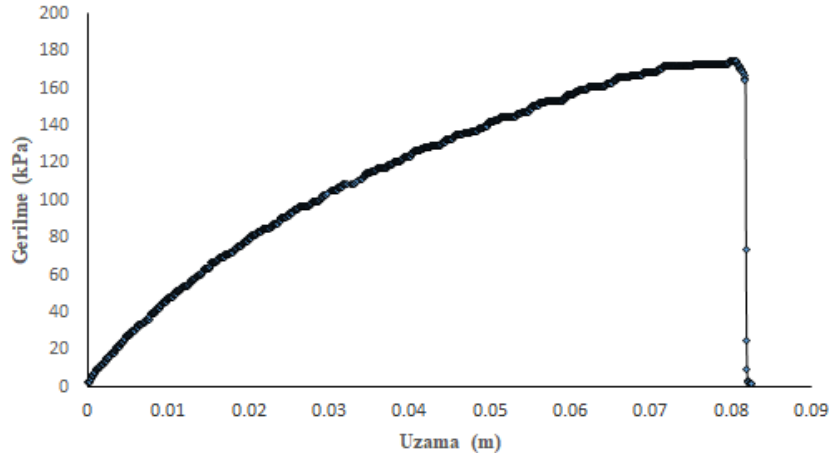
Şekil 5.56. Uygulanan kuvvete bağlı ketencik yağı bazlı poliüretanın deformasyonu

Ketencik yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretan standart boyutlarda kesilerek çekme testi için hazırlanmıştır. İlk boyu 100 mm, kesit alanı 200 mm^2 (20x10) olan standart numuneye 10 mm/dakika çekme hızı ile kuvvet uygulanmıştır. Maksimum gerilme yaklaşık 100 kPa'a kadar ulaşmıştır. Şekil 5.56'da görüldüğü gibi ilk boyuna göre standart numunede yaklaşık % 76 uzama görülmüştür. Çekme testi 5 N ön yükleme ile başlayıp maksimum kuvvet yaklaşık 20 N olarak ölçülmüştür.



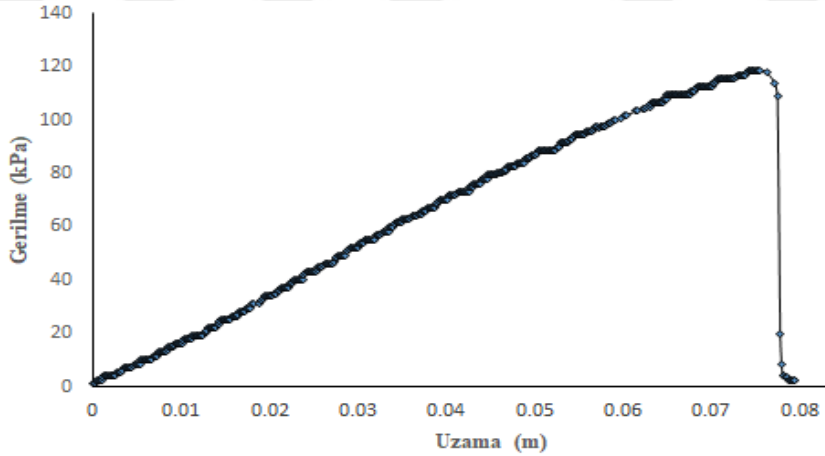
Şekil 5.57. Uygulanan kuvvete bağlı mısır yağı bazlı poliüretanın deformasyonu

Mısır yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretan standart boyutlarda kesilerek çekme testi için hazırlanmıştır. İlk boyu 100 mm, kesit alanı 200 mm^2 (20x10) olan standart numuneye 10 mm/dakika çekme hızı ile kuvvet uygulanmıştır. Maksimum gerilme yaklaşık 100 kPa'a kadar ulaşmıştır. Şekil 5.57'de görüldüğü gibi ilk boyuna göre standart numunede yaklaşık % 75 uzama görülmüştür. Çekme testi 5 N ön yükleme ile başlayıp maksimum kuvvet yaklaşık 20 N olarak ölçülmüştür.



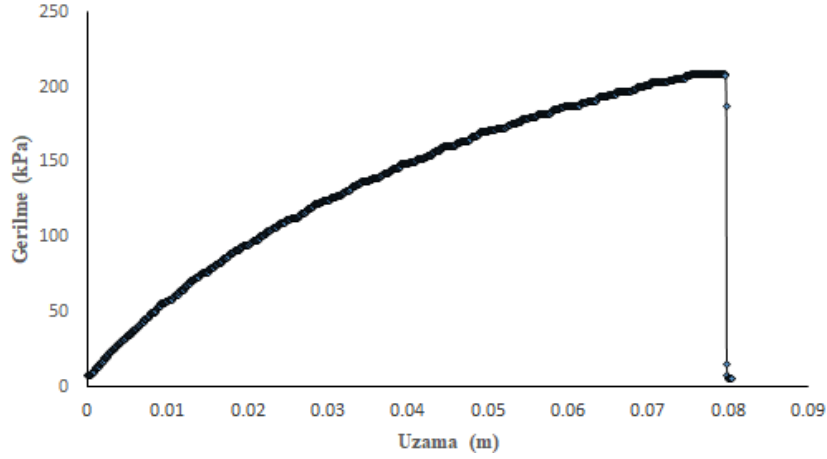
Şekil 5.58. Uygulanan kuvvete bağlı pamuk yağı bazlı poliüretanın deformasyonu

Pamuk yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretan standart boyutlarda kesilerek çekme testi için hazırlanmıştır. İlk boyu 100 mm, kesit alanı 200 mm² (20x10) olan standart numuneye 10 mm/dakika çekme hızı ile kuvvet uygulanmıştır. Maksimum gerilme yaklaşık 170 kPa'a kadar ulaşmıştır. Şekil 5.58'de görüldüğü gibi ilk boyuna göre standart numunede yaklaşık % 80 uzama görülmüştür. Çekme testi 5 N ön yükleme ile başlayıp maksimum kuvvet yaklaşık 34 N olarak ölçülmüştür.



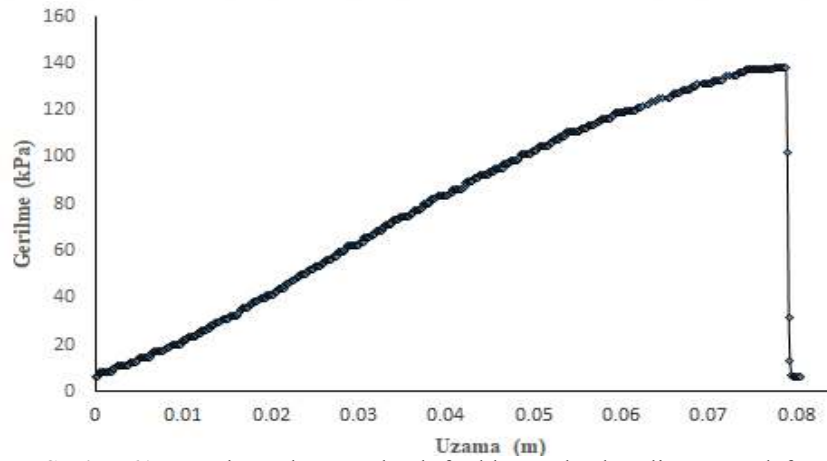
Şekil 5.59. Uygulanan kuvvete bağlı zeytinyağı bazlı poliüretanın deformasyonu

Zeytinyağı bazlı polioldan elde edilen poliüretan standart boyutlarda kesilerek çekme testi için hazırlanmıştır. İlk boyu 100 mm, kesit alanı 200 mm² (20x10) olan standart numuneye 10 mm/dakika çekme hızı ile kuvvet uygulanmıştır. Maksimum gerilme yaklaşık 115 kPa'a kadar ulaşmıştır. Şekil 5.59'da görüldüğü gibi ilk boyuna göre standart numunede yaklaşık % 78 uzama görülmüştür. Çekme testi 5 N ön yükleme ile başlayıp maksimum kuvvet yaklaşık 23 N olarak ölçülmüştür.



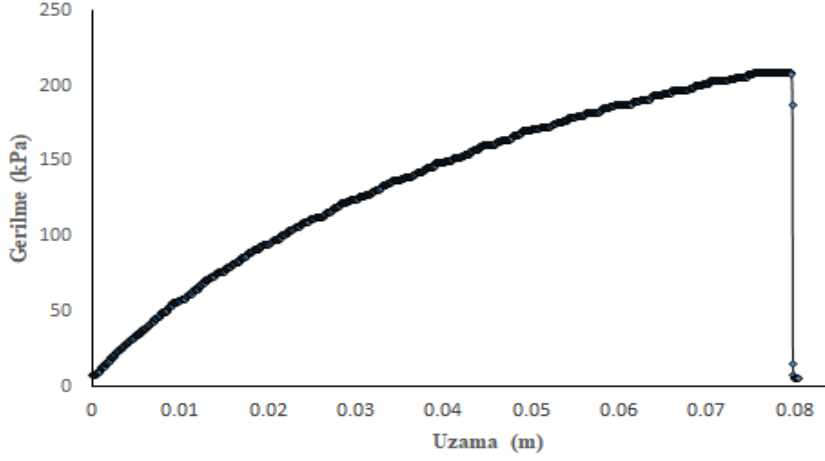
Şekil 5.60. Uygulanan kuvvete bağlı soya yağı bazlı poliüretanın deformasyonu

Soya yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretan standart boyutlarda kesilerek çekme testi için hazırlanmıştır. İlk boyu 100 mm, kesit alanı 200 mm² (20x10) olan standart numuneye 10 mm/dakika çekme hızı ile kuvvet uygulanmıştır. Maksimum gerilme yaklaşık 205 kPa'a kadar ulaşmıştır. Şekil 5.60'da görüldüğü gibi ilk boyuna göre standart numunede yaklaşık % 80 uzama görülmüştür. Çekme testi 5 N ön yükleme ile başlayıp maksimum kuvvet yaklaşık 41 N olarak ölçülmüştür.



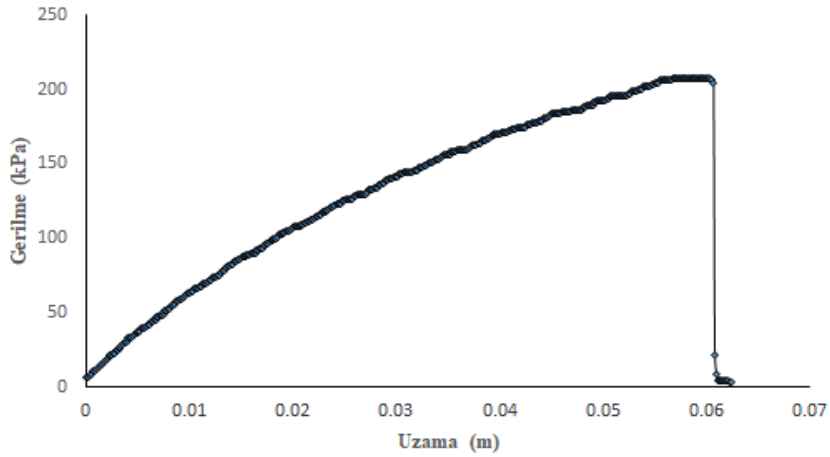
Şekil 5.61. Uygulanan kuvvete bağlı fındık yağı bazlı poliüretanın deformasyonu

Fındık yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretan standart boyutlarda kesilerek çekme testi için hazırlanmıştır. İlk boyu 100 mm, kesit alanı 200 mm² (20x10) olan standart numuneye 10 mm/dakika çekme hızı ile kuvvet uygulanmıştır. Maksimum gerilme yaklaşık 135 kPa'a kadar ulaşmıştır. Şekil 5.61'de görüldüğü gibi ilk boyuna göre standart numunede yaklaşık % 80 uzama görülmüştür. Çekme testi 5 N ön yükleme ile başlayıp maksimum kuvvet yaklaşık 27 N olarak ölçülmüştür.



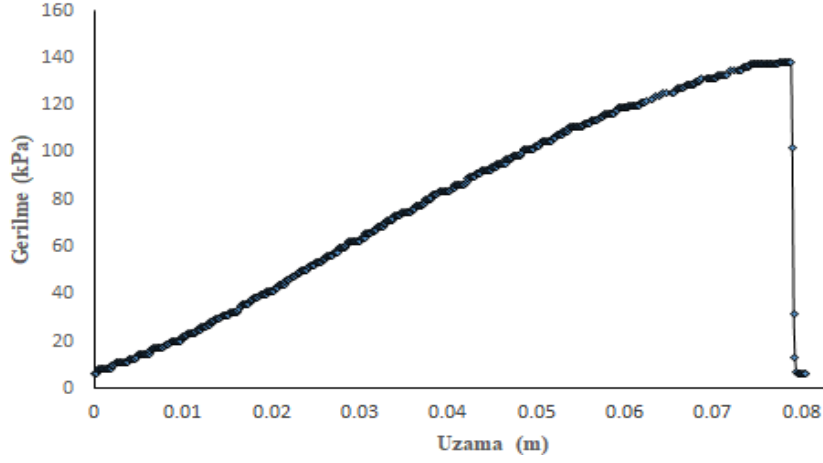
Şekil 5.62. Uygulanan kuvvete bağlı kanola yağı bazlı poliüretanın deformasyonu

Kanola yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretan standart boyutlarda kesilerek çekme testi için hazırlanmıştır. İlk boyu 100 mm, kesit alanı 200 mm² (20x10) olan standart numuneye 10 mm/dakika çekme hızı ile kuvvet uygulanmıştır. Maksimum gerilme yaklaşık 190 kPa'a kadar ulaşmıştır. Şekil 5.62'de görüldüğü gibi ilk boyuna göre standart numunede yaklaşık % 80 uzama görülmüştür. Çekme testi 5 N ön yükleme ile başlayıp maksimum kuvvet yaklaşık 38 N olarak ölçülmüştür.



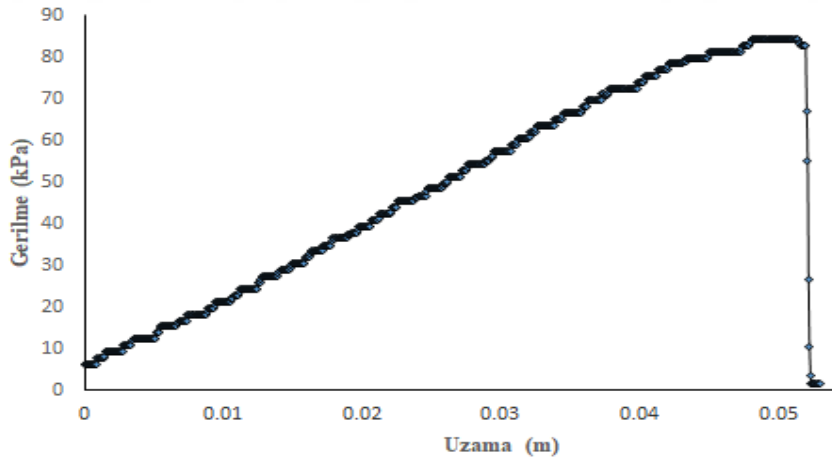
Şekil 5.63. Uygulanan kuvvete bağlı atık kanola yağı bazlı poliüretanın deformasyonu

Atık kanola yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretan standart boyutlarda kesilerek çekme testi için hazırlanmıştır. İlk boyu 100 mm, kesit alanı 200 mm² (20x10) olan standart numuneye 10 mm/dakika çekme hızı ile kuvvet uygulanmıştır. Maksimum gerilme yaklaşık 210 kPa'a kadar ulaşmıştır. Şekil 5.63'de görüldüğü gibi ilk boyuna göre standart numunede yaklaşık % 60 uzama görülmüştür. Çekme testi 5 N ön yükleme ile başlayıp maksimum kuvvet yaklaşık 42 N olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.64. Uygulanan kuvvete bağlı % 20 CaCO₃ içeren kanola yağı bazlı poliüretanın deformasyonu

Kanola yağı bazlı katkılı polioldan elde edilen poliüretan standart boyutlarda kesilerek çekme testi için hazırlanmıştır. İlk boyu 100 mm, kesit alanı 200 mm² (20x10) olan standart numuneye 10 mm/dakika çekme hızı ile kuvvet uygulanmıştır. Maksimum gerilme yaklaşık 135 kPa'a kadar ulaşmıştır. Şekil 5.64'de görüldüğü gibi ilk boyuna göre standart numunede yaklaşık % 78 uzama görülmüştür. Çekme testi 5 N ön yükleme ile başlayıp maksimum kuvvet yaklaşık 27 N olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.65. Uygulanan kuvvete bağlı ticari polioldan elde edilen poliüretanın deformasyonu

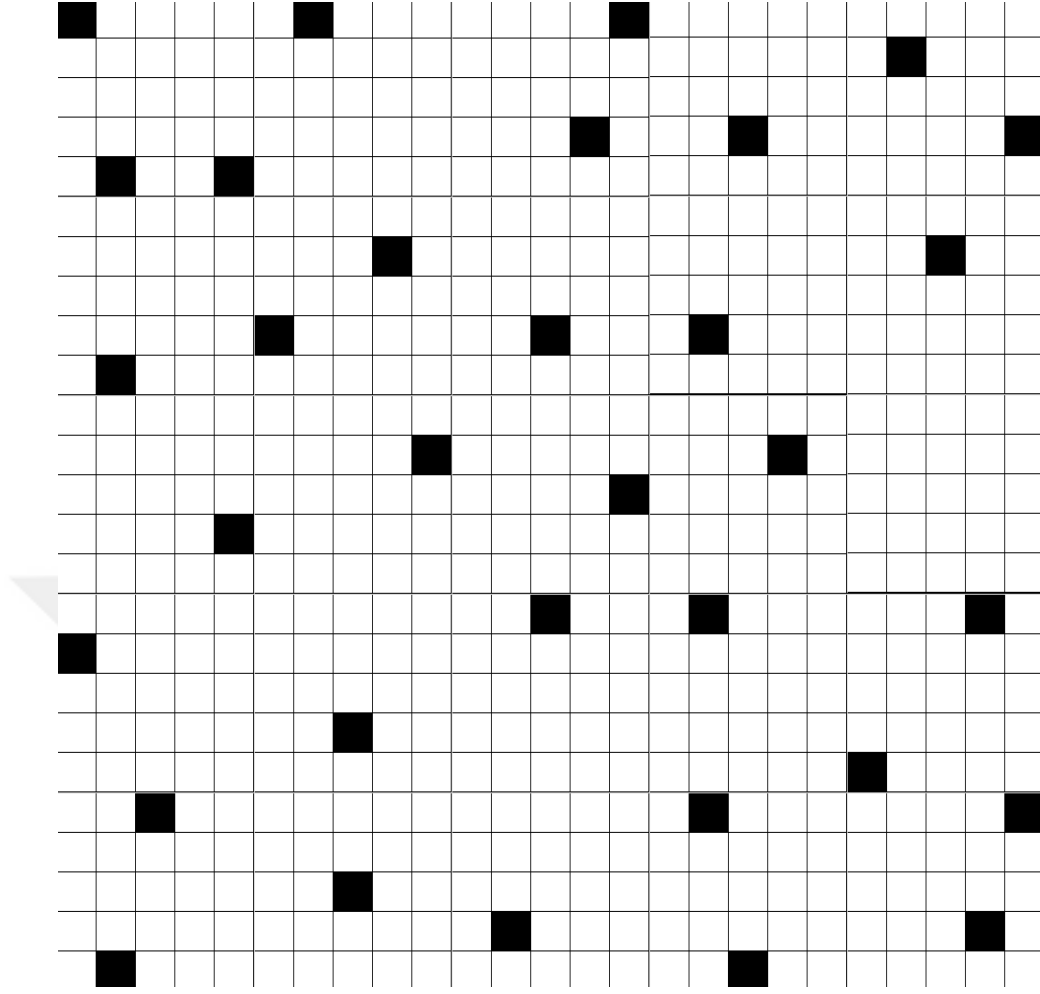
Ticari katkılı polioldan elde edilen poliüretan standart boyutlarda kesilerek çekme testi için hazırlanmıştır. İlk boyu 100 mm, kesit alanı 200 mm² (20x10) olan standart numuneye 10 mm/dakika çekme hızı ile kuvvet uygulanmıştır. Maksimum gerilme yaklaşık 85 kPa'a kadar ulaşmıştır. Şekil 5.65'de görüldüğü gibi ilk boyuna göre standart numunede yaklaşık % 52 uzama görülmüştür. Çekme testi 5 N ön yükleme ile başlayıp maksimum kuvvet yaklaşık 17 N olarak ölçülmüştür. Ticari katkılı ürünlerde üretim maliyetini düşürmek için

kütlece % 5-30 oranlarında kalsiyum karbonat gibi katkıları poliol içerisine ilave edilmektedir. Bu durumda poliüretan sünger daha sert görünümlü, yoğun olmakta ancak esnekliği ve işlenebilirliği azalmaktadır.

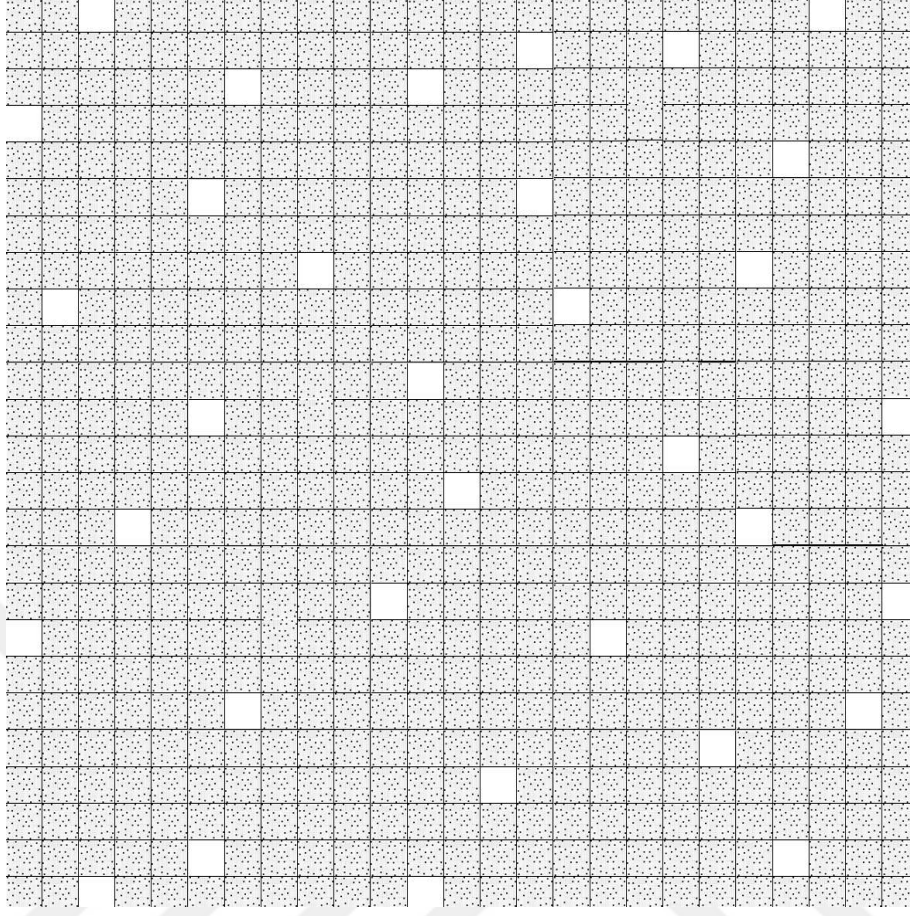
Çekme testlerinde bitkisel yağ bazlı poliollerden elde edilen poliüretanlar; aynı şartlarda, optimum oranlarda katalizör ve başlatıcılar kullanılarak üretilmiştir. Ayçiçek, kanola, pamuk, soya, fındık, zeytinyağı, ketencik ve mısır yağı bazlı poliüretanların yüzde uzama oranları sıralanmaktadır. Poliüretan süngerde uzama oranları ve esneklik çok önemlidir. Uygulanan kuvvetin fazla olması dolayısıyla gerilmenin de fazla olmasına neden olacaktır. Örneğin kalsit katkılı ticari poliüretanda % uzama oranının düşmesi esnekliği negatif etkilemektedir. Bitkisel yağ bazlı poliüretanlarda ilk boyu 10 cm olan numunelere çekme testi ile 18 cm'ye kadar uzamaktadırlar. Uygulanan kuvvet kaldırıldığında yaklaşık % 80 uzamadan sonra % 5 deformasyona (boyun verme) uğradığı görülmektedir. Ticari poliüretanda ise % 50 uzamadan sonra yaklaşık boyun verme % 15 oranlarına kadar çıkabilmektedir. Genel olarak bitkisel yağ bazlı poliüretanlarda standart numunede kopma % 75-80'den sonra başlamakta, ticari poliüretanda ise % 50'den sonra başlamaktadır.

5.17. Gözeneklilik ve Isıl İletkenlik Modeli

Doğadaki gözenekliliği matematiksel model üzerine uyguladığımızda en dış görünüşte karmaşık gibi görünen modeller içten içe aslında düzenli birimlerden oluştuğu günümüzde bilinmektedir [42-43]. Şekil 5.66'daki küçük birim kare; Şekil 5.67'de bulunan (dolu) gözenekli her küçük kare hücresinde bulunmaktadır. Yani Şekil 5.66'da belirtilen birim hücre; Şekil 5.67'deki gözenekli 592 karenin alt birimleridir. Çünkü Şekil 5.67'deki 33 kare boş ve 592 kare gözenekli olmak üzere toplam $25 \times 25 = 625$ rastgele kareler bulunmaktadır.



Şekil 5.66. Esnek süngerin iki boyutlu en küçük birim gözeneklilik modeli



Şekil 5.67. Esnek poliüretan süngerin iki boyutlu gözeneklilik modeli

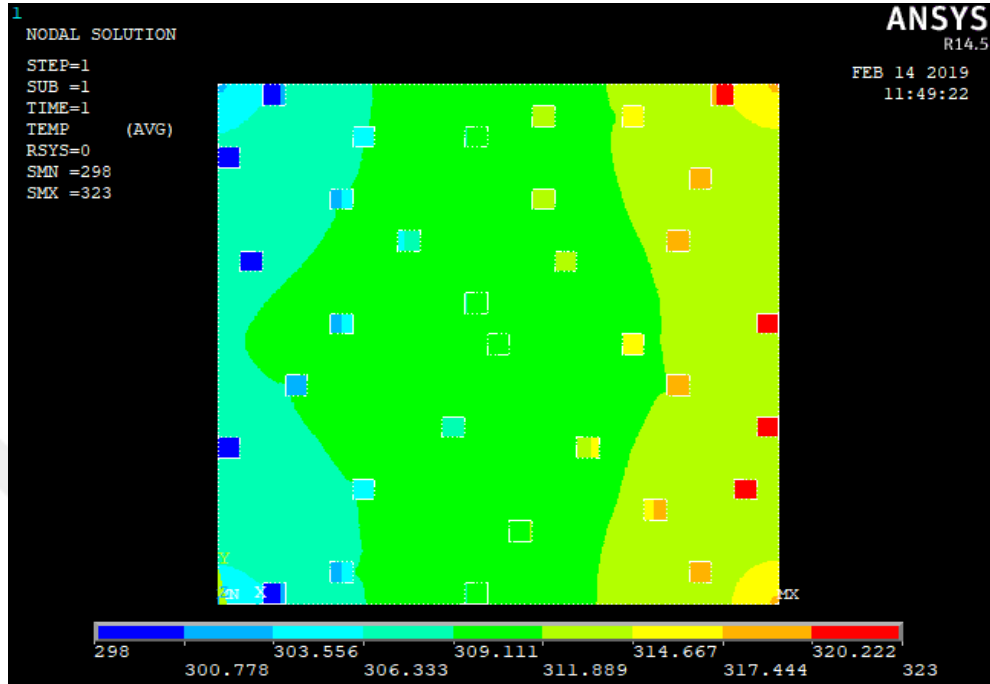
$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{a}{b^2}\right)^n \quad (5.9)$$

Gözeneklilik (ε) teorik olarak belirtilen (5.9) ve gözenekli modeldeki katı oranı (a) ise (5.10) eşitliğine göre hesaplanmaktadır. Diğer katsayılar ise; $0.5 \leq n \leq 1.5$ ve $(b) \times (b)$ modelin birim alanını göstermektedir. En küçük birim karelerdeki boşluk oranlarıyla büyük karelerdeki rastgele boşluk oranları model üzerinde aynıdır.

$$a = \frac{\beta \times (b^2 - \beta)}{b^2} \quad (5.10)$$

Büyük karelerde ve küçük karelerde $b = 25$ birim kare olarak belirlenmiştir. Model üzerinde her küçük birim kare içersinde katı poliüretan parçacık oranı β (33) ile ifade edilmektedir. Yani en küçük birimde bulunan toplam 625 boşluk hacim oranının 33 tanesi katı poliüretan parçacıklarıdır. Bu oran; reaksiyondan önce hesaplanan sıvı karışım miktarına, reaksiyondaki şişme oranına, reaksiyon sonrası sistemden uzaklaşan gaz

miktarına bağılı olarak hesaplanan teorik bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım, poliüretan süngerin yoğunluğu ve kapladığı hacim gözönünde bulundurularak varsayılan kabuldür.



Şekil 5.68. Poliüretanın iki boyutlu ısı iletkenlik modeli

Alt ve üst yüzeyi yalıtılmış, sağ yüzeye 323 K, sol yüzeye 298 K sıcaklık uygulandığında gözenekli modeldeki sıcaklık dağılımı Şekil 5.68’de görülmektedir. Poliüretanın özellikleri, tasarlanan iki boyutlu ısı iletkenlik modelinde ANSYS programına yazılmıştır. Isı iletim katsayısının çok düşük olması ve gözenekli bir yapıya sahip olması sınırlardaki yüksek ve düşük sıcaklıkların iç bölgelere geçişini yavaşlatmıştır.

5.18. Yanmazlık Testi

Şekil 5.69’da yanmazlık test cihazına konulan numuneler ile alev, 45° açı ile hava ortamında yaklaşık 2.5 cm mesafede tutulmuştur. Gerekli olan yanıcı gaz ve hava ortama verilmeye başladıktan sonra kronometre ve termočift yardımıyla veriler kaydedilmektedir. Şekil 5.70’da görüldüğü gibi yanmazlık testleri yapılan numuneler; öncelikle katkısız poliüretan, sonra bitkisel yağ bazlı poliüretan ve en sonunda da yanmazlık katkılı bitkisel yağ bazlı poliüretanlar için yapılmıştır. Yanmazlık katkıları olarak; perlit, kalsit, melamin, fosfatlı ve sülfatlı bileşikler kullanılmıştır. Deneylerde 100 g poliola; sırasıyla 10 g, 20 g ve 30 g katkı maddeleri ilave edilerek optimum şartlarda poliüretan numuneler üretilmiştir.



Şekil 5.70. Yanmazlık test cihazının önden görünüşü

Sonuçlara göre bitkisel yağ bazlı polioldan üretilen poliüretanın ticari olanlara göre yanmazlığının daha iyi olduğu görülmüştür. Katkı maddesi olarak kullanılan fosfatlı bileşikler yüzeyde hava ile teması azaltarak yanmazlık testinde pozitif sonuçlar sağlamışlardır.

Melamin, perlit, ticari Qcel, sülfatlı ve fosfatlı bileşikler farklı oranlarda kullanımda kanola yağı bazlı poliüretana yanmazlık katkısı sağlamıştır. Yoğunluğu düşük olan perlit, Qcel ve kitosan ise 4 g, 8 g ve 12 g olarak poliüretan üretiminde kullanılmıştır. Diğer katkıların az oranda kullanımları poliüretanın yoğunluk, gözenek yapısı, ısı iletim katsayısı ve yanmazlık gibi özelliklerine çok etki etmemiştir. Yanmazlık katkılarının SEM görüntüleri ve EDX verileri ileriki sayfalarda verilmiştir.

Mermer fabrikası atığı (5 μ m tanecik boyutunda) bitkisel yağ bazlı poliola ilave edilerek poliüretan üretiminde kullanılmıştır. Burada hem malzemenin yoğunluğunun hem de yanmazlık özelliğinin iyileştiği görülmüştür. Ancak katkı ve dolgu maddelerinin kütleye 30 gramın üstünde kullanılması, poliüretan malzemelerin esnekliğini, işlenebilirliğini, mekanik mukavemetini ve ısı iletim katsayısını negatif etkilemektedir. Ayrıca yoğunluğun artması poliüretan için bazen istenilen bir durumdur ancak katkı maddelerinden dolayı yapının önemli özelliklerinin negatif etkilenmesi istenmez. Örneğin; 100 g kanola yağı bazlı poliola 30 g kalsiyum karbonat ilave edilerek elde edilen poliüretan malzemenin gözenekleri kapalı, malzeme içe doğru büzülmüş, ısı iletim katsayısı ve yoğunluğu artmış, işlenebilirliği azalmış, jelleşme ve şişme reaksiyonları yavaşlamış standartlara uygun ürün elde edilememiştir. Tablo 5.19 ve Tablo 5.20’de kanola yağı bazlı poliüretanların saf ve katkı maddeleriyle yanmazlık testi sonuçları verilmiştir. Poliüretan test numunelerinin (boyu: 10 cm, yüksekliği: 10 cm ve eni: 5 cm) aynı şartlarda yanma ve tutuşma süreleri ölçülmüştür.

Numuneler ortalama 40 kg/m³ yoğunlukta ve optimum oranlarda kanola yağı bazlı poliollara katkı maddeleri eklenerek üretilmiştir.

Tablo 5.19. Saf ve katkılı poliüretanların yanmazlık verileri

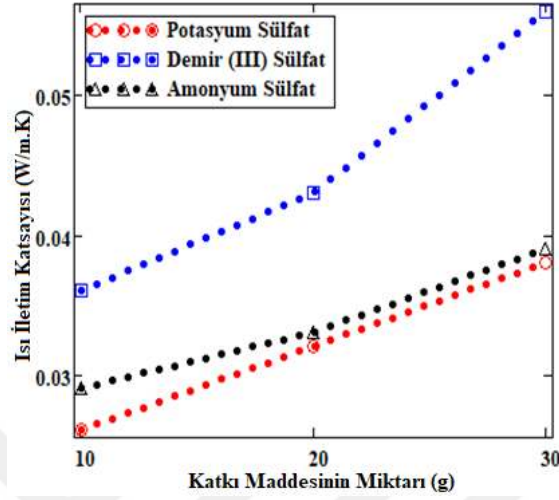
Katkı İlave Edilen Kanola Yağı Bazlı Poliüretanların Yanma Süreleri (s)	Katkı Maddesi Miktarları				Tutuşma Süresi (s)
	0 g	4 g	8 g	12 g	
Saf ticari poliüretan	152				1-2
Saf kanola yağı bazlı poliüretan	178				2-3
Perlit katkılı kanola yağı bazlı poliüretan		206	241	260	3-4
Qcel katkılı kanola yağı bazlı poliüretan		192	235	254	3-4
Kitosan katkılı kanola yağı bazlı poliüretan		183	202	219	2-3

Tablo 5.20. Katkılı kanola yağı bazlı poliüretanların yanmazlık verileri

Katkı İlave Edilen Kanola Yağı Bazlı Poliüretanların Yanma Süreleri (s)	Katkı Maddesi Miktarları			Tutuşma Süreleri (s)
	10 g	20 g	30 g	
Sodyum sülfat katkılı poliüretan	186	219	241	3-4
Magnezyum sülfat katkılı poliüretan	194	226	245	3-4
Potasyum sülfat katkılı poliüretan	192	221	249	3-4
Amonyum sülfat katkılı poliüretan	203	235	263	3-4
Alüminyum amonyum sülfat katkılı poliüretan	196	227	256	3-4
Kalsiyum karbonat katkılı poliüretan	190	225	246	3-4
Mermer atığı katkılı poliüretan	195	232	249	3-4
Melamin katkılı poliüretan	201	238	258	3-4
Sodyum bifosfat katkılı poliüretan	198	229	250	3-4
Kalsiyum bifosfat katkılı poliüretan	202	234	253	3-4
Kalsiyum fosfat katkılı poliüretan	205	242	265	3-4
Amonyum polifosfat katkılı poliüretan	216	259	284	4-5

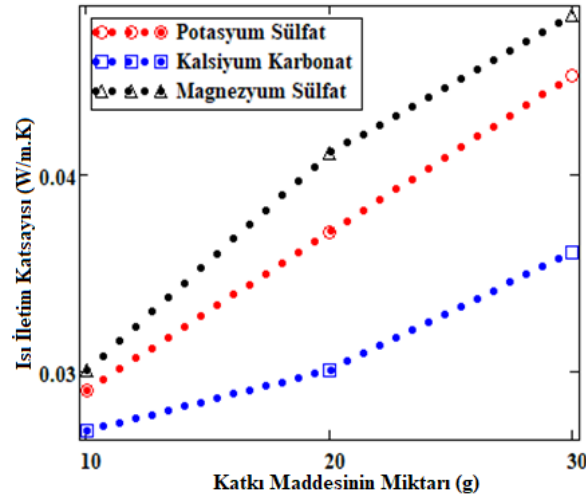
5.19. Poliüretanın Katkı Maddeleri ile Isı İletim Katsayısının Değişimi

Deneylerde, 100 g kanola yağı bazlı poliüretan, 5 μm tanecik boyutundaki katkı maddeleri 10 g, 20 g ve 30 g eklenerek poliüretan numuneler üretilmiştir.

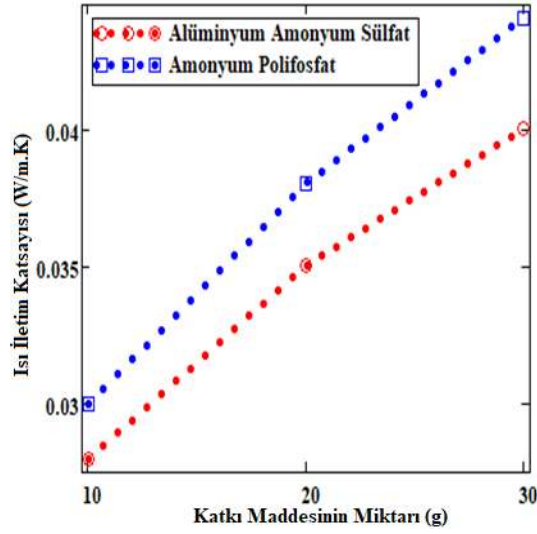


Şekil 5.71. Kanola yağı bazlı poliüretanın farklı katkı maddeleri ile ısı iletim katsayısının değişimi

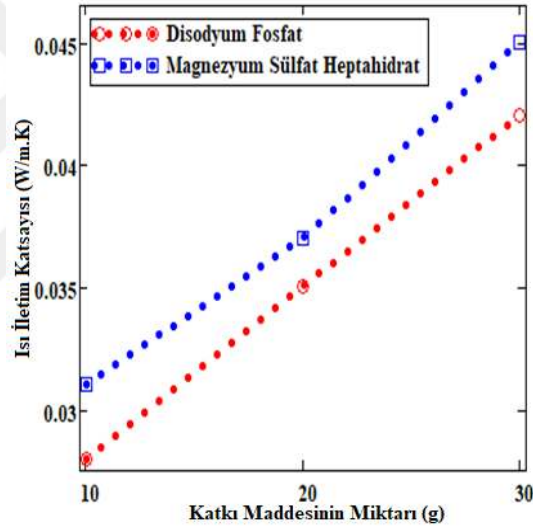
Şekil 5.71’de kanola yağı bazlı poliüretanın ısı iletim katsayısının demir (III) sülfat ile arttığı görülmüştür.



Şekil 5.72. Katkı maddelerinin kanola yağı bazlı poliüretanın ısı iletim katsayısına etkisi

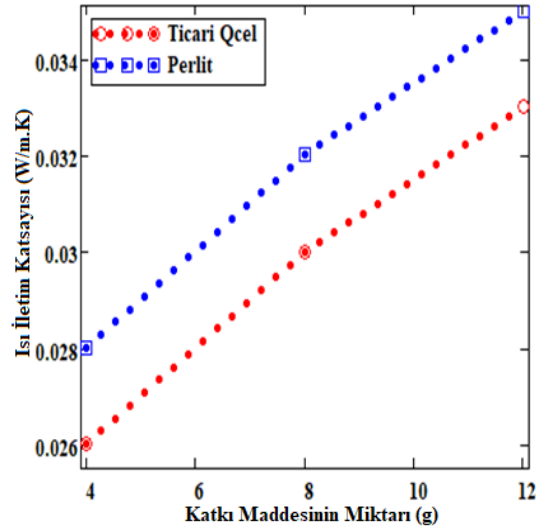


Şekil 5.73. Kanola yağı bazlı poliüretan için katkı maddelerinin ısı iletim katsayısına etkisi

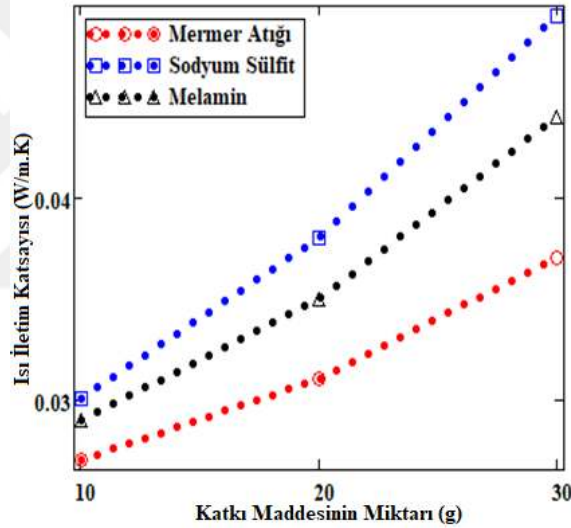


Şekil 5.74. Katkı maddelerinin kanola yağı bazlı poliüretanın ısı iletim katsayısına etkisi

Şekil 5.72 ve Şekil 5.73’de katkı maddelerinin ısı iletim katsayısına etkisinin birbirlerine yakın olduğu görülmüştür. Şekil 5.74, Şekil 5.75 ve Şekil 5.76’da da katkı maddelerinin miktarı arttıkça kanola yağı bazlı poliüretanın ısı iletim katsayısı artırmıştır. Özellikle ticari Qcel ve perlitte ısı iletim katsayısının değerleri diğer katkılara göre daha düşük ölçülmüştür.



Şekil 5.75. Kanola bazlı poliüretanın katkı maddeleri ile ısı iletim katsayısının değişimi

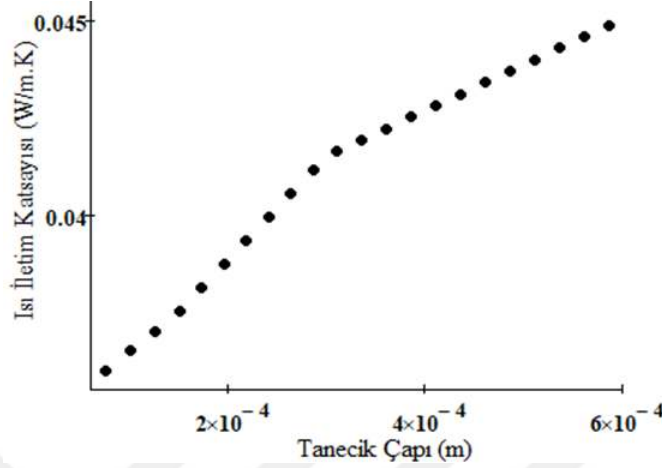


Şekil 5.76. Kanola bazlı poliüretanın katkı maddeleri ile ısı iletim katsayısının değişimi

5.20. Tanecik Boyutunun Isı İletim Katsayısına Etkisi

Farklı tanecik çapında (75, 150, 300 ve 600 μm) geri dönüşüm melamin maddesi öğütülerek 100 g kanola yağı bazlı poliola 20 g ilave edilmiştir. Şekil 5.77’de görüldüğü gibi tanecik çapı arttıkça ısı iletim katsayısı da artmıştır. Öğütülmüş melaminin ısı iletim katsayısı poliüretanın ısı iletim katsayısından büyüktür. Isı büyük taneciklerden kolay ilerlerken poliüretanda ve boşluklarda yavaş ilerlemektedir. Katkı maddesi olarak 20 g kullanılan melaminin tanecik çapı küçüldükçe birim hacimdeki parçacık sayısı artmaktadır. Melamin, poliüretan içerisindeki boşluklara homojen olarak dağılmaktadır. Isı birim

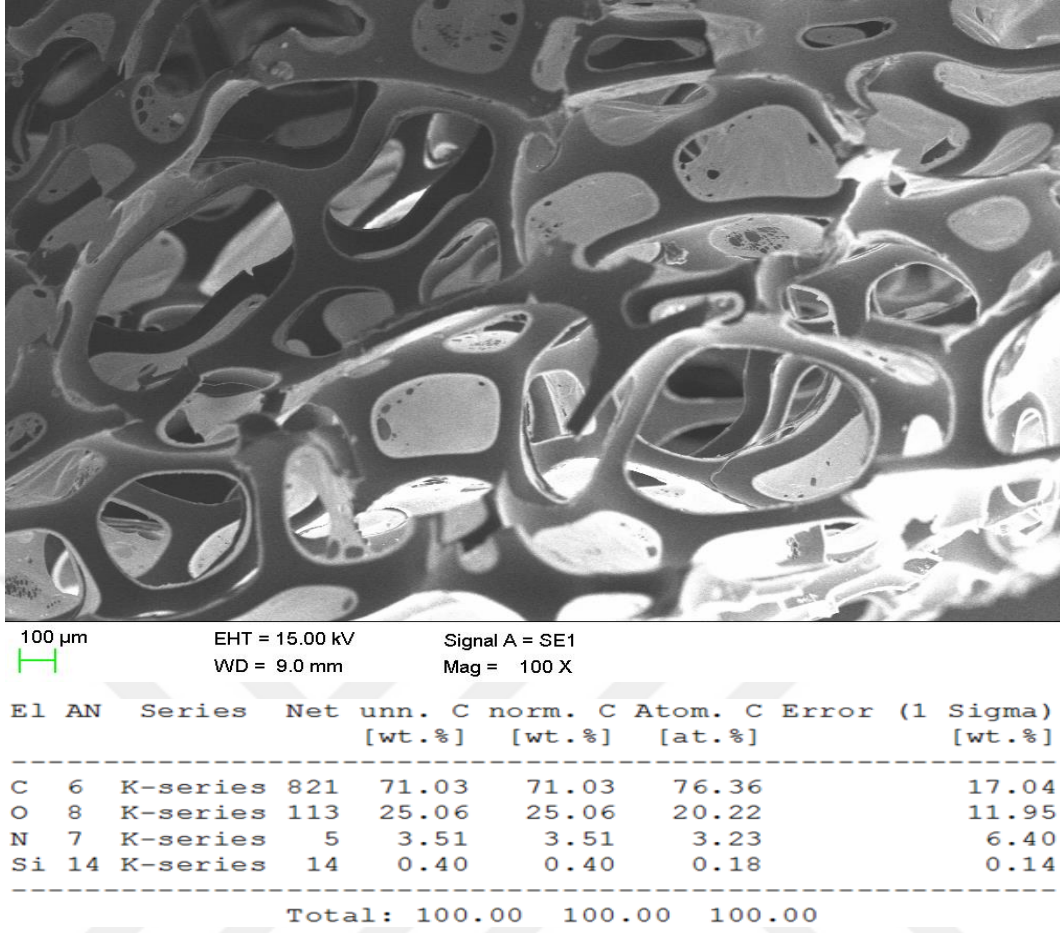
hacimdeki büyük taneciklerde hızlı ilerlerken küçük parçacıklarda yavaş ilerlemektedir. Çünkü her bir küçük parçacığın etrafı poliüretan ve boşluklarla çevrilmiştir.



Şekil 5.77. Katkı maddesinin (melamin) tanecik çapının ısı iletim katsayısına etkisi

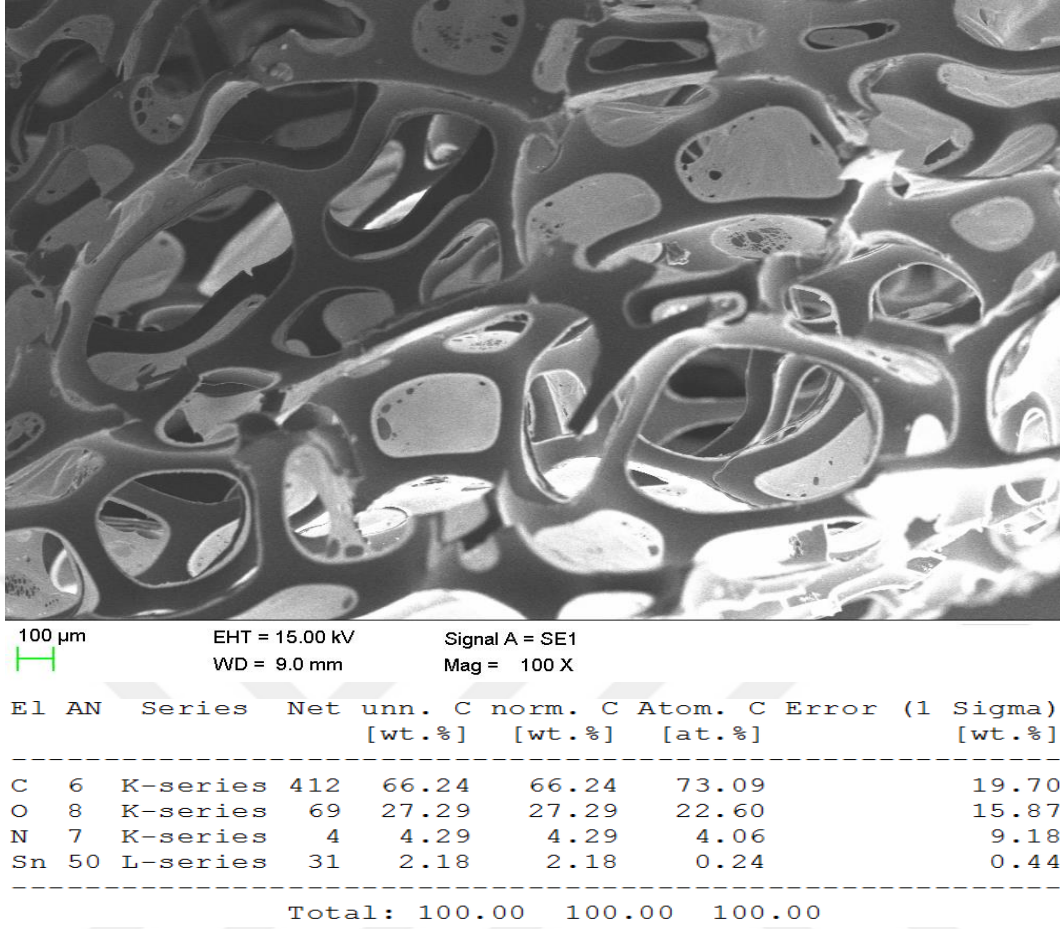
5.21. Poliüretanların SEM Görüntüleri ve EDX Verileri

Kanola yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri Şekil 5.78’de verilmektedir. Deneysel çalışmalarda bitkisel yağ bazlı polioldan, izosiyanat, silikon, amin, su ve kalay katalizörleri belirli oranlarda kullanılmıştır. Bu çalışmada, kanola bitkisel yağ bazlı poliollara katkı maddesi ilave edilmemiştir. Şekil 5.78’de görüldüğü gibi kütlece % 71.03 karbon, % 25.06 oksijen ve % 3.51 azot olduğu görülmektedir. EDX verilerinde ise belirli miktarların altındaki bileşenler çıkmayabilmektedir. Örneğin ortalama 150–200 gramlık karışımın içerisindeki 0.24 gram kullanılan kalay oktoat görülmemektedir. Silikon ise karışımda kütlece % 1 oranında kullanılmasına rağmen EDX verilerinde % 0.40 civarında belirlenmiştir. Silikon, esnekliği sağlayan ve gözenek yapısını düzenleyen katalizör olup poliüretan üretiminde genellikle % 0.5-1.0 oranlarında kullanılabilir. Silikon, yüzey aktif madde (köpük dengeleyici), köpük oluşum anında kararlı olmayan üç boyutlu yapıyı korur. Özellikle çapraz bağ reaksiyonlarında etken rol oynamaktadır. Deney şartlarındaki optimizasyonlar tez çalışmasının sonuç bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.



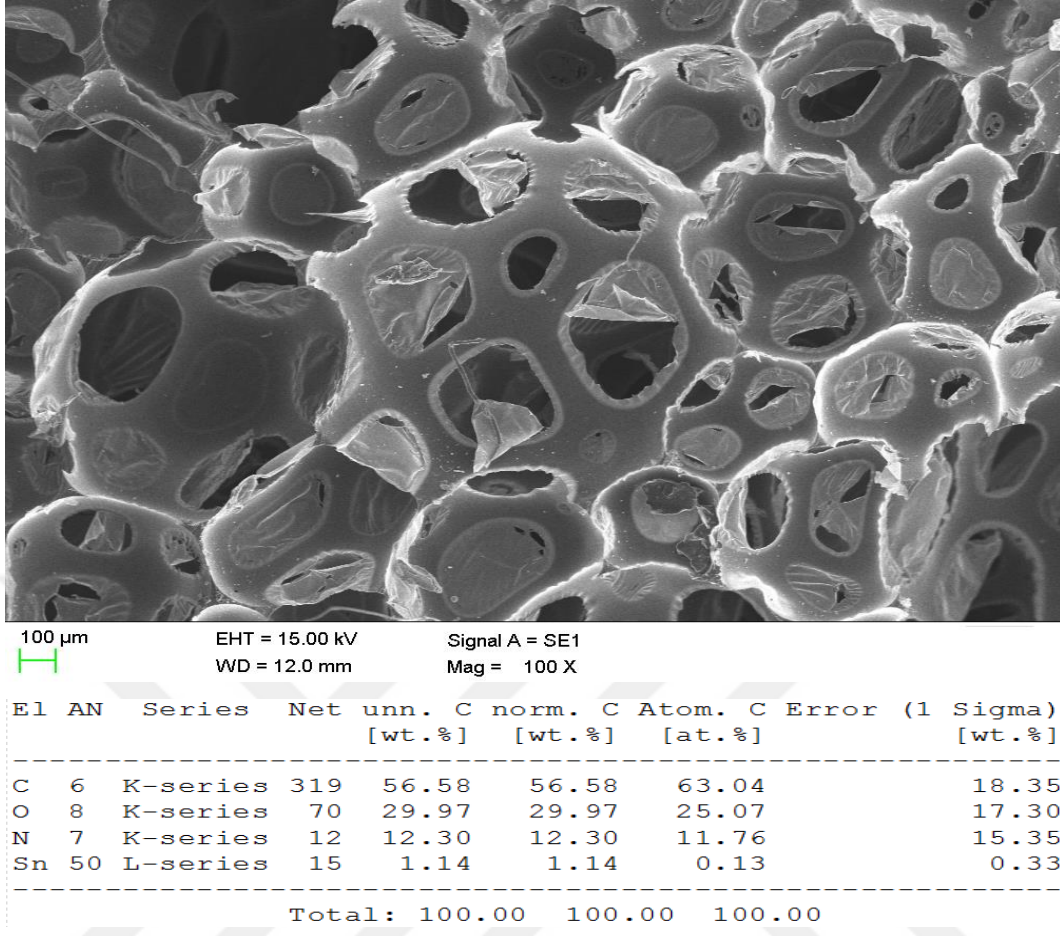
Şekil 5.78. Kanola yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri

Şekil 5.79 Kanola (2. deneme) yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verilerini göstermektedir. Şekil 5.79’da görüldüğü gibi kütlece karbon % 66.24, oksijen % 27.29 ve azot % 4.29 oranında olduğu görülmektedir. Katalizör olarak kullanılan kalay oktoat, çapraz bağ yapısını, yükselme reaksiyonlarını belirleyen en etken maddedir. Şekil 5.78 ve 5.79’da SEM görüntüleri ve EDX verileri karşılaştırıldığında aynı formülasyonda sadece kalay oktoat miktarı artırılmıştır. Yüksek oranda kullanımda poliüretan sünger yapısının içe doğru büzüldüğü ve parladığı gözlenmiştir. Ancak çok düşük oranlarda kullanımda ise poliüretan süngerin yükselme reaksiyonlarında çok büyük olumsuzluklar görülmüştür. Örneğin kalay oktoat ilave edilmediği bir tepkimede poliüretan sünger önce yükselip sonra dibe çökmektedir. Çapraz bağlanma reaksiyonları yeterince olmadığından una benzer bir yapıda çöp olduğu görülmüştür. Opimizasyonlarda önerilen oran, kütlece poliola göre % 0.2 ile % 0.3 aralığında olmasıdır. Bitkisel yağ bazlı polioller ile optimum şartlarda poliüretan üretilirken yoğunluk ortalama $40 \pm 2 \text{ kg/m}^3$ değerlerinde tutulmuştur.



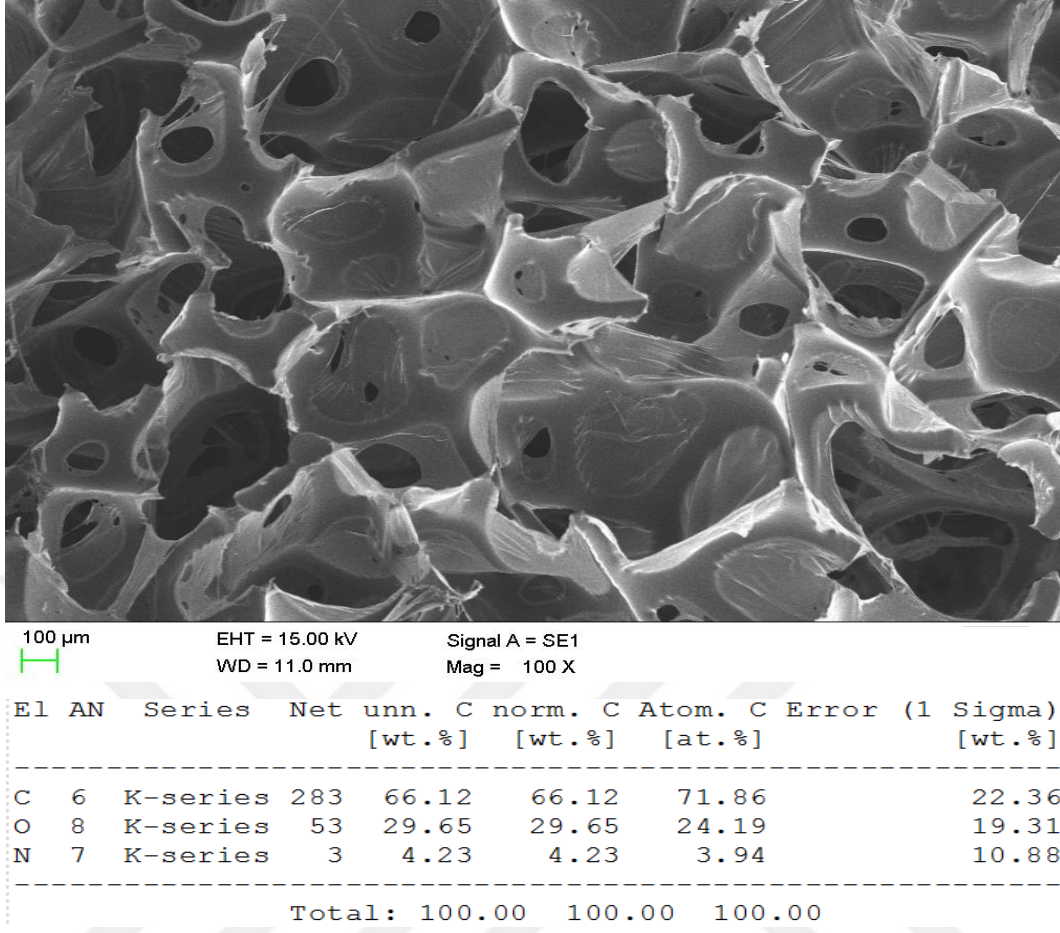
Şekil 5.79. Kanola yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri (2. deneme)

Şekil 5.80; atık kanola yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verilerini göstermektedir. Atık kanola yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri, atık kanola yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın yapısal özelliklerini göstermektedir. Şekil 5.80'de görüldüğü gibi kütlece karbon % 56.58, oksijen % 29.97, azot % 12.30 ve kalay % 1.14 oranındadır. SEM görüntüsünde, atık yağ bazlı poliüretandaki kapalı gözenek yapısının rafine yağ bazlı poliüretana göre arttığı görülmektedir. Çalışmalarda atık yağlardan elde edilen poliollerin hidroksil sayısının rafine bitkisel yağlara göre daha düşük olduğu görülmüştür. Kanola yağından elde edilen polioldan (ortalama hidroksil sayısı 120 mg KOH/g polioldan) ve atık kanola yağından elde edilen polioldan (ortalama 52 mg KOH/g polioldan) karşılaştırıldığında hidroksil sayısındaki düşüş belirgin bir şekilde görülmüştür. Bu da çapraz bağlanma reaksiyonlarını olumsuz etkilediği için mekanik mukavemeti düşürmüştür. İyi bir hücre yapısı olmadığı için ısı iletim katsayısı da artmıştır. Dolayısıyla hem izolasyon özelliği hem de kullanım amacına göre işlenebilirliği azalmıştır.



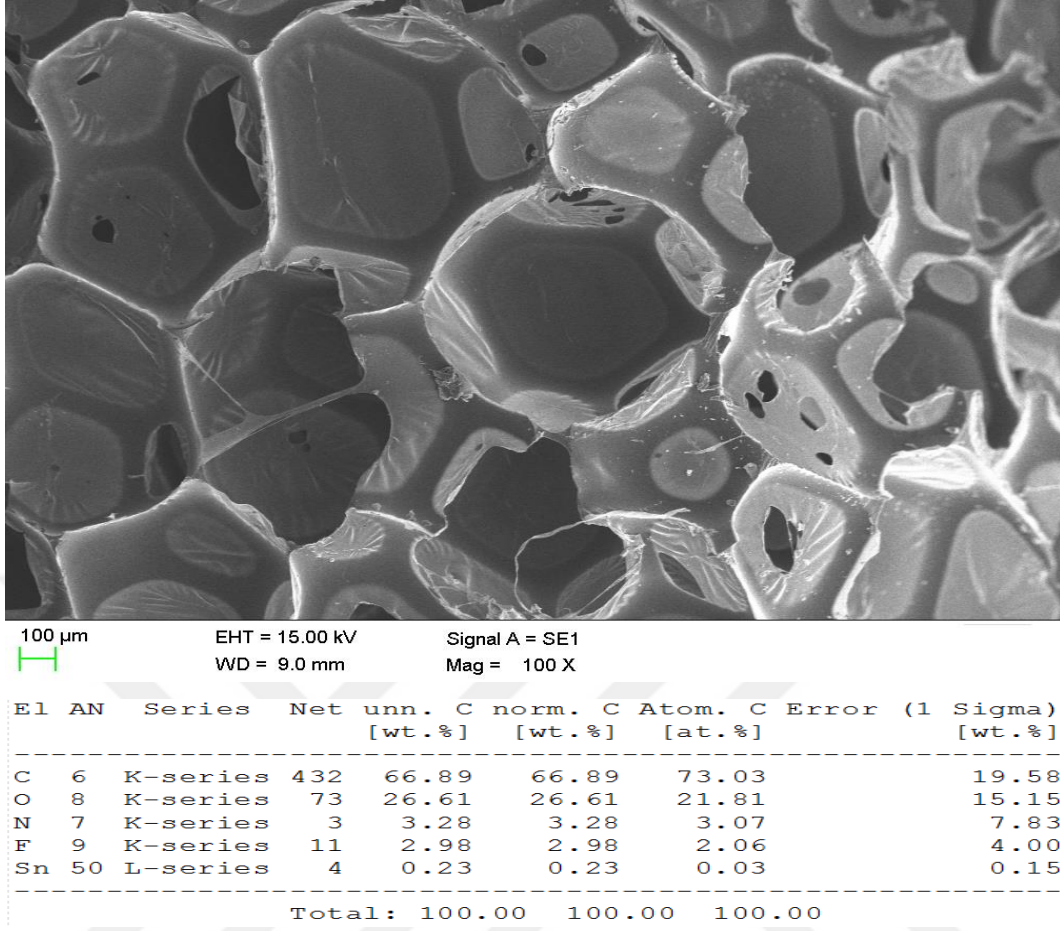
Şekil 5.80. Atık kanola yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri

Zeytinyağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri Şekil 5.81’de verilmektedir. Şekil 5.81’de görüldüğü gibi kütlece karbon % 66.12, oksijen % 26.65 ve azot % 4.23 oranındadır. Bitkisel yağlardan elde edilen polioller aynı koşullarda ve sabit oranlarda bileşenler kullanılarak (katalizörler) formülasyon yapılmıştır. Örneğin hepsinde optimizasyon sonuçlarına göre; amin, silikon ve kalay katalizörleri kullanılmıştır. Kullanılan miktarlar çok düşük olduğu için EDX verilerinde bazı bileşenler çıkmamıştır. Farklı yağlarda elde edilen poliollerin hidroksil sayıları farklı, yapıları ve içerisindeki safsızlıklar da farklı olduğu için poliüretan üretiminde bazı özelliklerde değişimler görülmüştür. Mekanik dayanım, ısı iletim katsayısı, yanmazlık, açık ve kapalı hücre yapısı gibi özellikler değişmektedir.



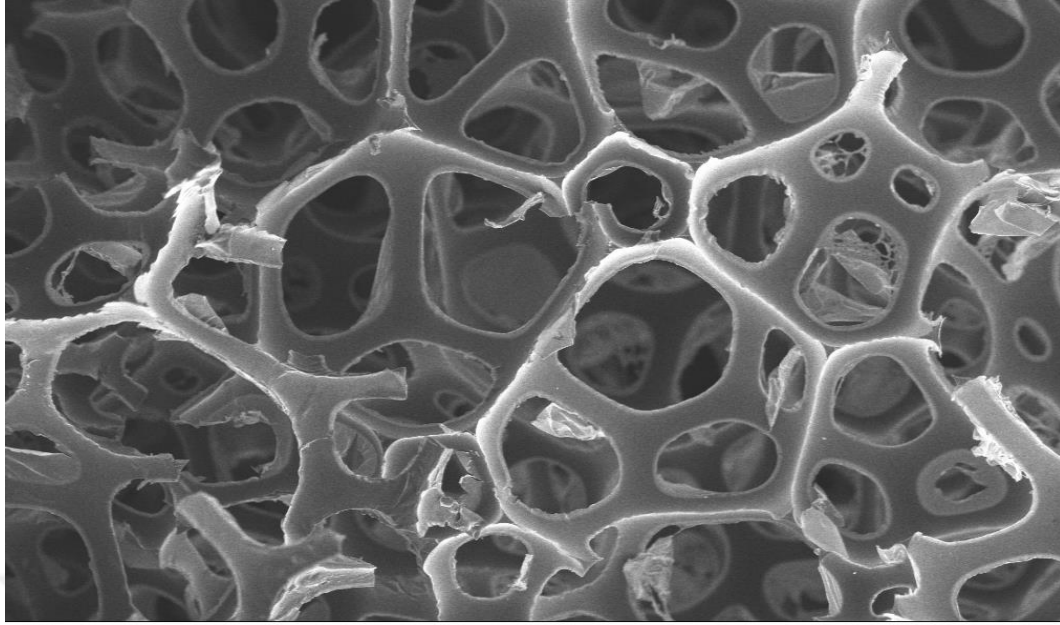
Şekil 5.81. Zeytinyağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri

Mısır yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri Şekil 5.82’de verilmektedir. Burada görüldüğü gibi kütlece karbon % 66.89, oksijen % 26.61, azot % 3.28, flor % 2.98 ve kalay ise % 0.23 oranındadır. EDX verilerinde kullanılan katalizörler az da olsa çıkabilmektedir. Şartlar optime edildikten sonra kullanılan katalizör miktarlarında önemli bir değişiklik olmamaktadır. Dolgu ve katkı maddesi olarak adlandırılan CaF_2 gibi bileşikler, poliüretanın yoğunluğunu, yanmazlık özelliğini ve termal kararlılığını artırmak için kullanılmıştır. Reaksiyondan önce katkı maddelerinin poliöl ile homojen olarak karışması veya karıştırılması gerekmektedir. Katkı maddesinin 100 g bitkisel yağ bazlı poliöl başına 30 gramdan fazla kullanılması; mekanik mukavemete, ısı iletim katsayısına ve gözenek yapısına olumsuz yönde etki etmektedir. Ayrıca katkı maddelerinin yüksek oranda kullanılması kapalı hücre sayısını artırmakta ve hücreler arası nefes almayı zorlaştırmaktadır.



Şekil 5.82. Mısır yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri

Şekil 5.83 ticari polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsünü ve EDX verilerini göstermektedir. Burada görüldüğü gibi kütlece karbon % 72.69, oksijen % 23.46, kalay % 2.60, silikon % 0.67 ve kalsiyum ise % 0.58 oranındadır. Katkı maddesinin etkisini incelemek amacıyla 100 g bitkisel yağ bazlı polioldan temel alınarak eklenen 5 g, 10 g, 15 g, 20 g, 25 g ve 30 g miktarları çalışılmıştır. Yüksek miktarlarda (30 g) kullanılması poliüretan süngerin morfolojik gözenek yapısını olumsuz etkilemiştir. Ayrıca jelleşme ve yükselme reaksiyonlarının da istenilen verimlilikte olmadığı görülmüştür. Katkı maddelerinin düşük miktarlarda (5 g) kullanılması; poliüretan süngerin yanmazlık, yoğunluk ve sertlik gibi özelliklerini düşürmüştür.

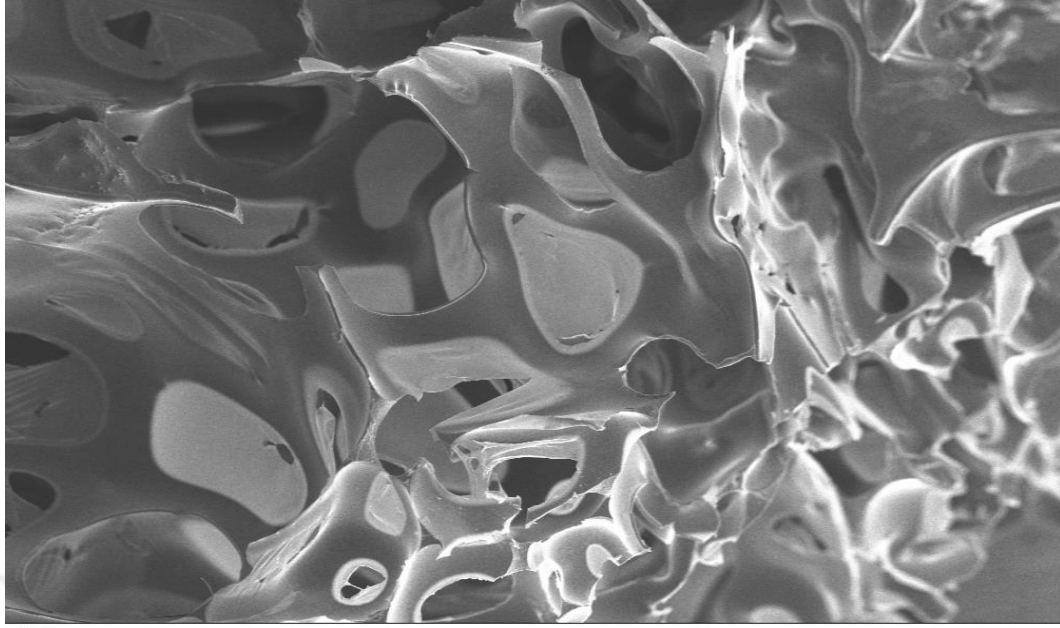


100 μ m EHT = 15.00 kV Signal A = SE1
WD = 9.0 mm Mag = 100 X

El	AN	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
				[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	245	72.69	72.69	79.86	25.87
O	8	K-series	32	23.46	23.46	19.35	18.84
Sn	50	L-series	16	2.60	2.60	0.29	0.71
Si	14	K-series	10	0.67	0.67	0.31	0.25
Ca	20	K-series	5	0.58	0.58	0.19	0.30
Total:				100.00	100.00	100.00	

Şekil 5.83. Ticari polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri

Soya yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX değerleri Şekil 5.84’de verilmektedir. Burada görüldüğü gibi kütlece karbon % 69.10, oksijen % 19.98, azot % 8.71 ve kalay ise % 2.21 oranındadır. Yapılan çalışmalarda kullanılan katalizörler optimum değerlerde kullanılmıştır. EDX verilerinde bazı katalizörlerin çıkmaması; az miktarlarda kullanılmasından ve SEM görüntüsü üzerinden alınan bir noktanın incelenmesinden kaynaklanmaktadır.

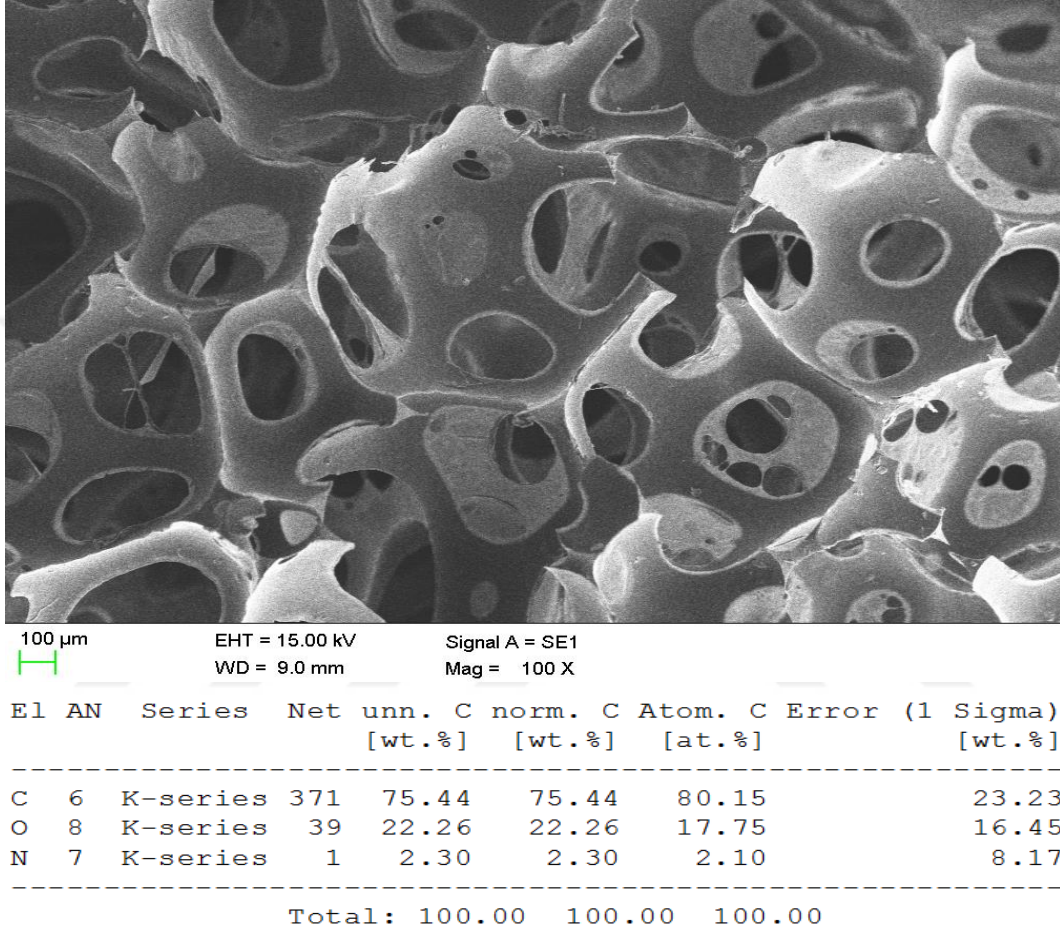


100 μ m EHT = 15.00 kV Signal A = SE1
WD = 9.5 mm Mag = 100 X

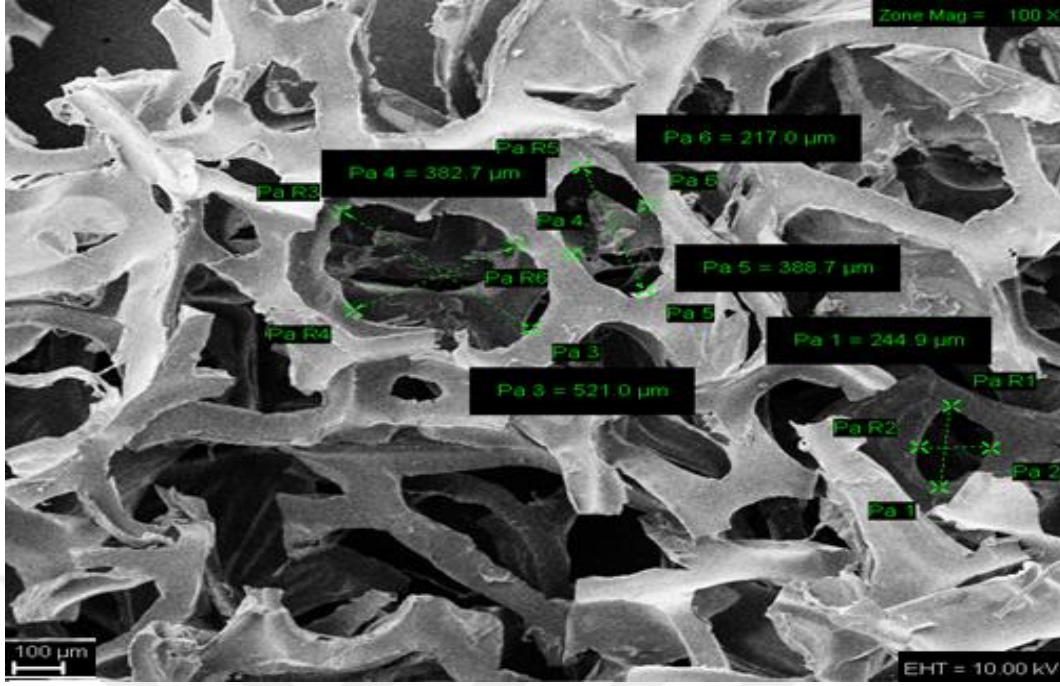
El	AN	Series	Net	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	343	69.10	69.10	75.28	21.86
O	8	K-series	35	19.98	19.98	16.34	15.61
N	7	K-series	6	8.71	8.71	8.14	15.40
Sn	50	L-series	24	2.21	2.21	0.24	0.50
Total:				100.00	100.00	100.00	

Şekil 5.84. Soya yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri

Fındık yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri Şekil 5.85’de gösterilmiştir. Burada görüldüğü gibi kütlece karbon % 75.44, oksijen % 22.26 ve azot ise % 2.30 oranındadır. Aynı şekilde az miktarlarda kullanılan maddeler EDX verilerinde çıkmamıştır.

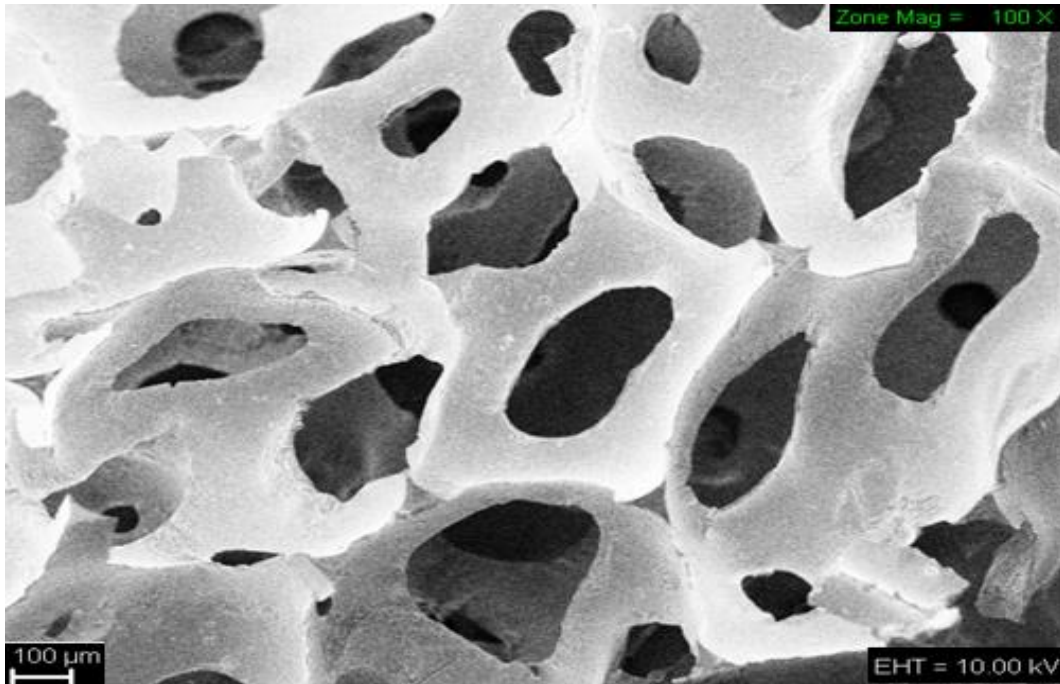


Şekil 5.85. Fındık yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri

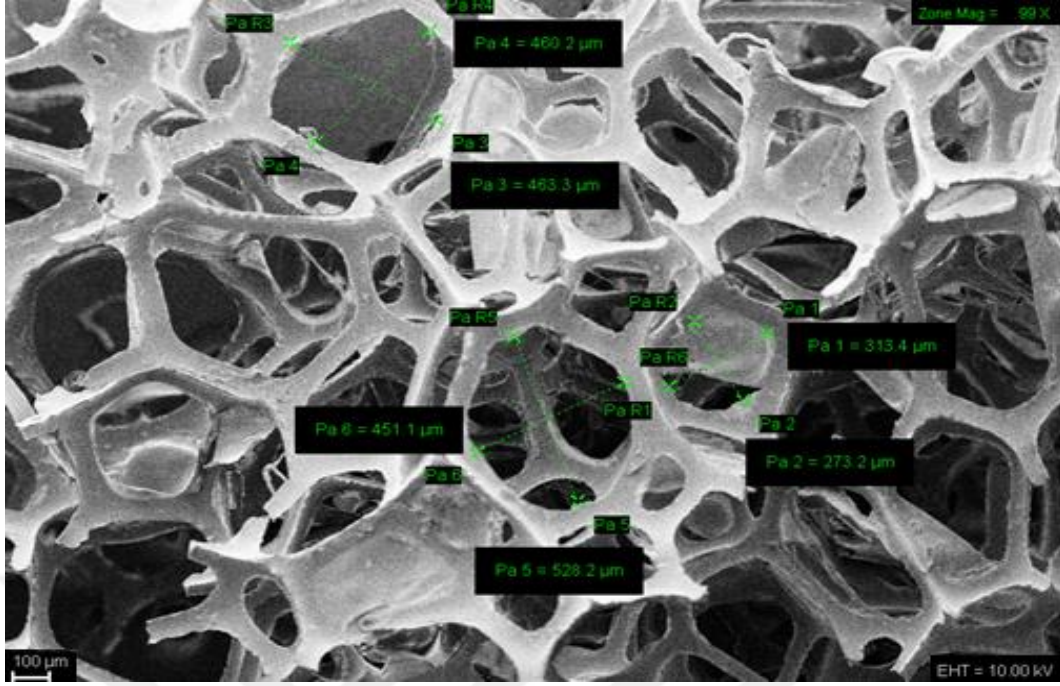


Şekil 5.86. Ketencik yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü

Şekil 5.86’da görüldüğü gibi ortalama gözenek çapları; 217, 245, 383, 389 ve 521 μm olarak ölçülmüştür. Şekil 5.86 ve Şekil 5.87’de kullanılan formülasyon aynı ancak rafine ve atık yağlardan elde edilen polioller farklıdır. Buradan görüldüğü gibi atık yağların kullanılması kapalı gözenek yapısını artırmıştır.

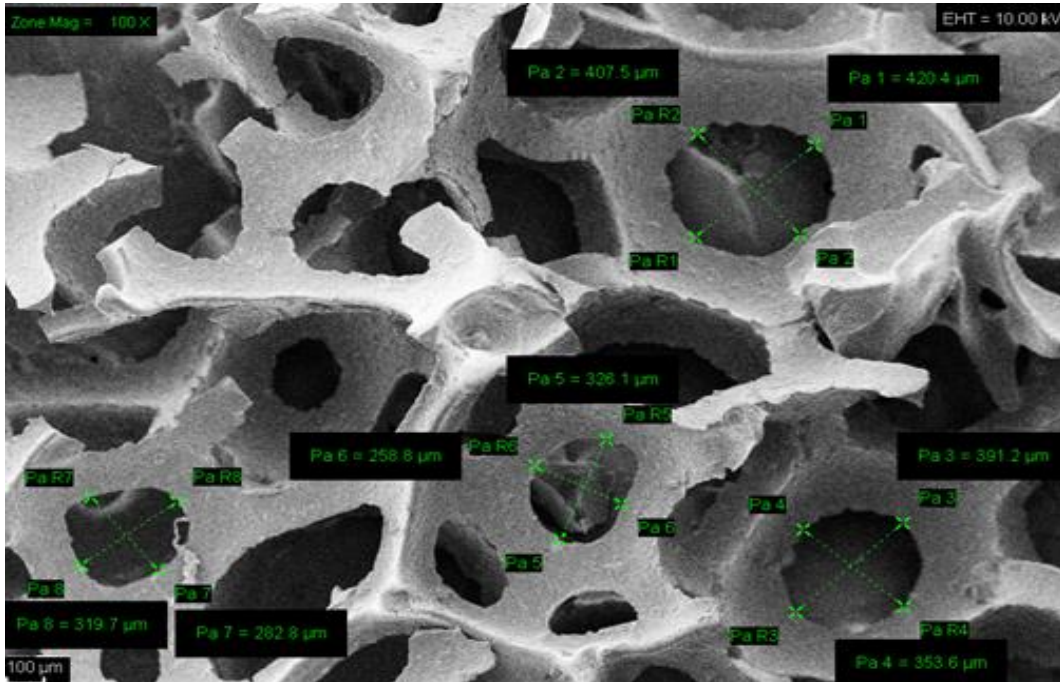


Şekil 5.87. Atık ketencik yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü



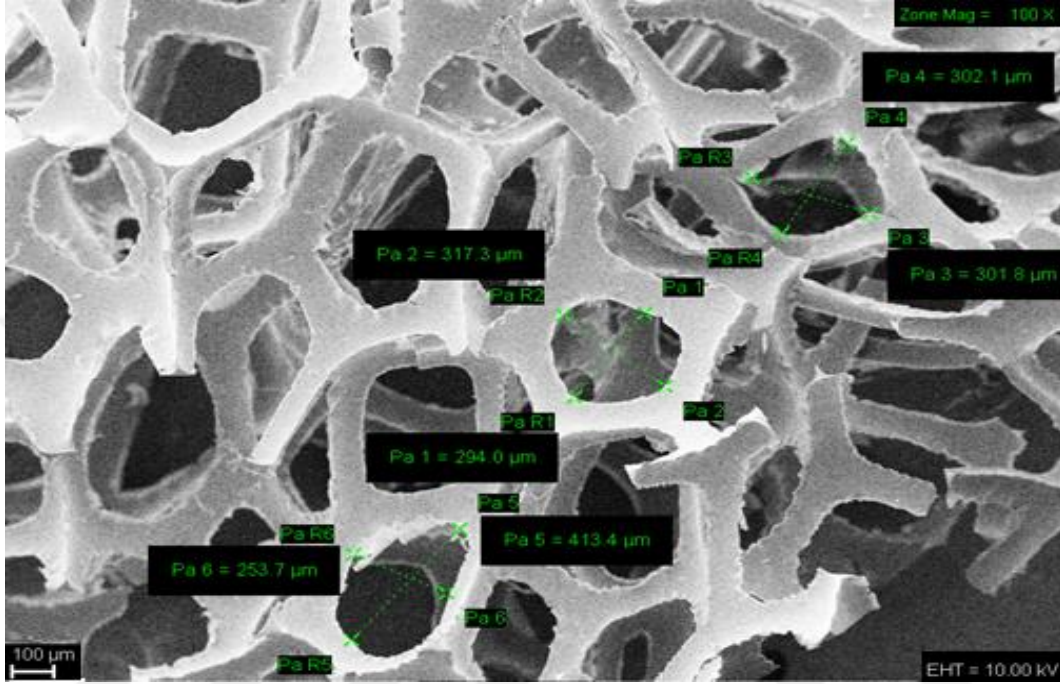
Şekil 5.88. Ayçiçek yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü

Şekil 5.88 Ayçiçek yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretan ile Şekil 5.89 atık ayçiçek yağı bazlı poliüretanı karşılaştırdığımızda kapalı gözenek yapısının atıklarda arttığı ve gözenek çapının ise azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.89. Atık ayçiçek yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü

Şekil 5.90’da pamuk yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü görülmektedir. Gözenek çaplarının büyük olması ve gözenekler arasındaki boşluklar hücreler arası nefes almayı kolaylaştırmaktadır. Bu özellik poliüretan esnek sünger için istenilen esnekliği ve kullanım rahatlığını vermektedir.

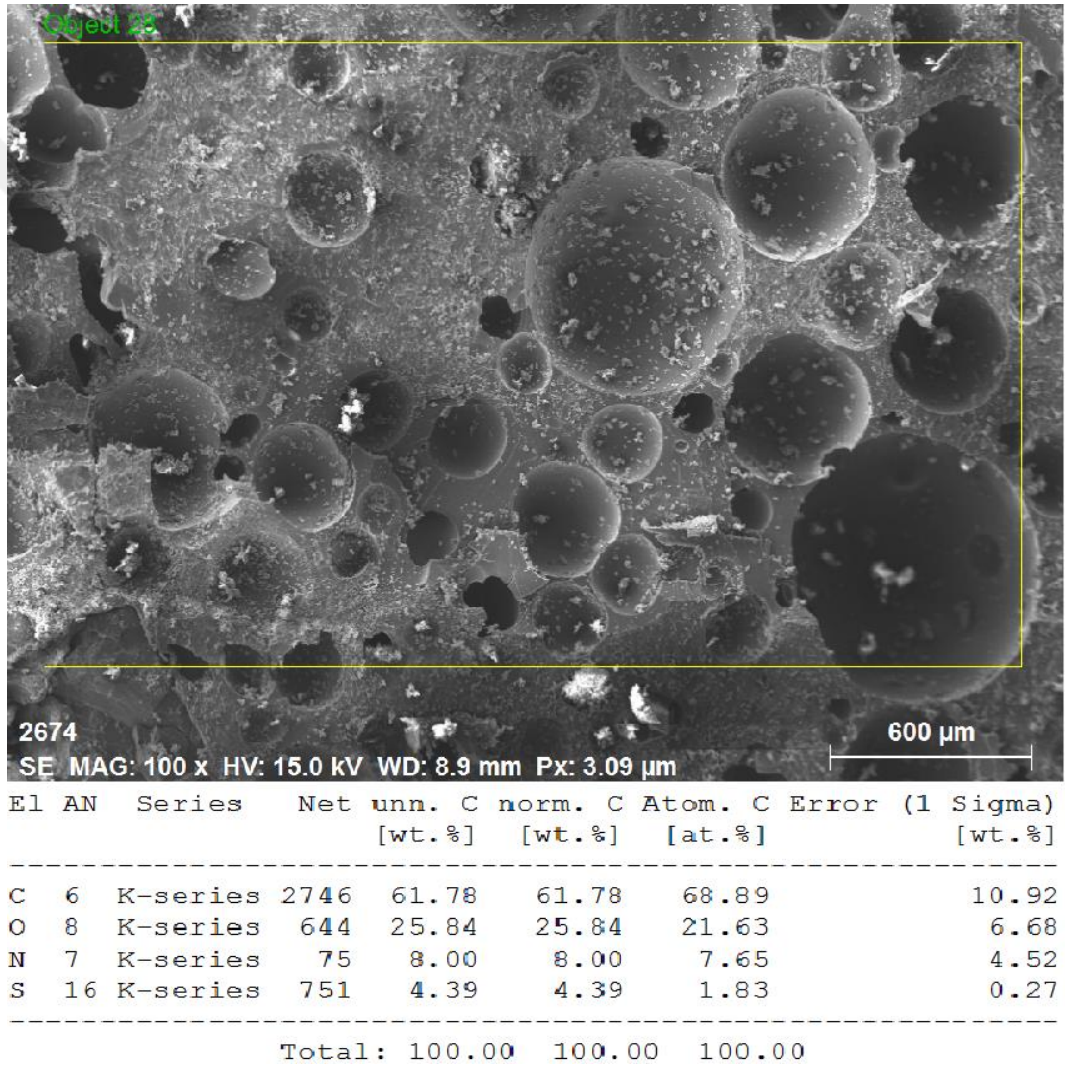


Şekil 5.90. Pamuk yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın SEM görüntüsü

Yukarıdaki SEM görüntüleri verilen şekillerde formülasyon, kullanılan katalizörler ve katkı maddeleri aynıdır. Atık ve rafine yağlardan elde edilen polioller ile poliüretan (sünger) üretilmiştir. Bilindiği gibi atık yağların içerisindeki safsızlıklar, doymuşluk oranları ve dolayısıyla hidroksil sayıları farklıdır. Örneğin kanola yağından elde edilen poliollerin ortalama hidroksil sayısı 120 mg KOH/g polioller, atık kanola yağlarından elde edilen poliollerin ise ortalama hidroksil sayısı 52 mg KOH/g polioller olarak ölçülmüştür. Bu gibi değişkenler ve safsızlıkların etkisiyle üretilen poliüretanın mekanik özellikleri zayıflamış, gözenek dağılımı olumsuz etkilenmiştir. Ayrıca kapalı gözenek sayısı artmıştır.

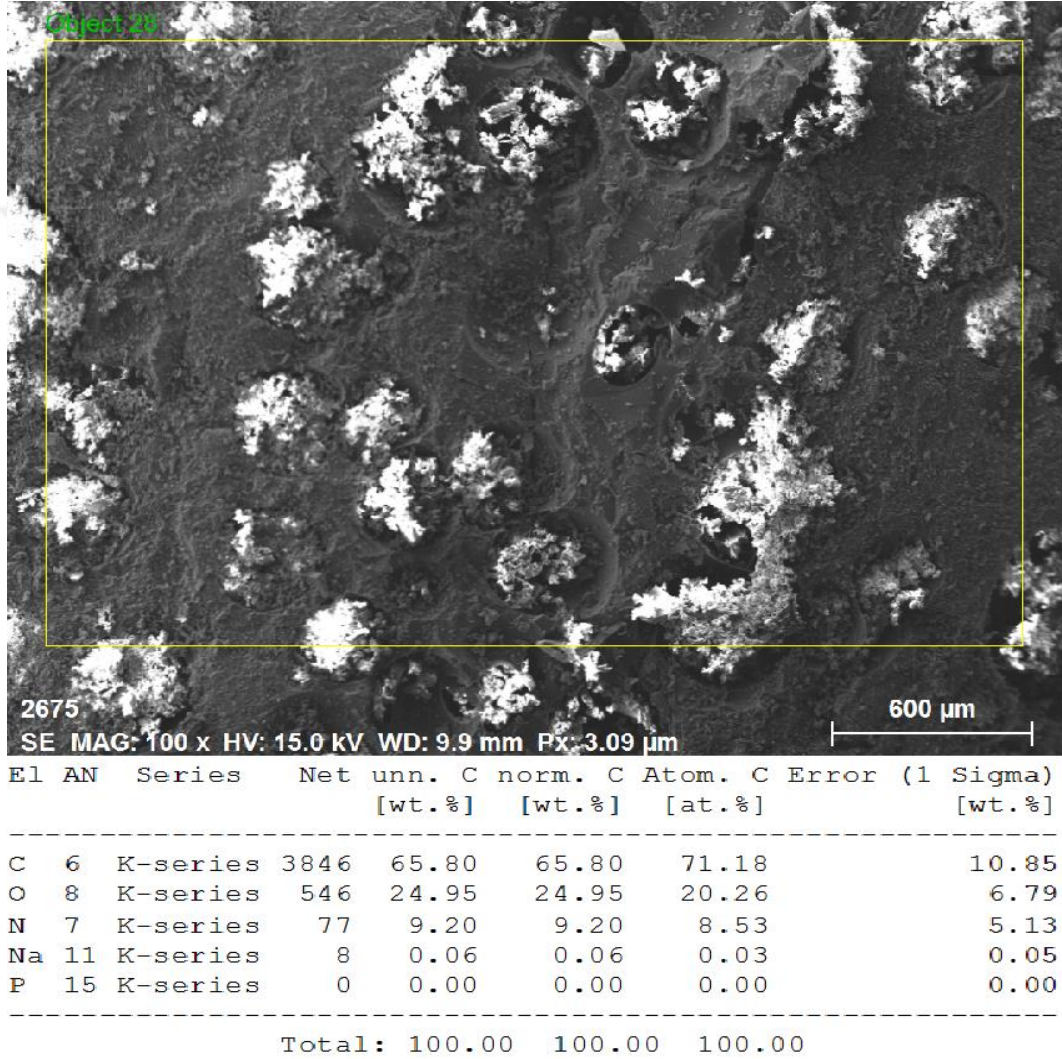
5. 22. Katkı Maddelerinin Poliüretanın Hücre Yapısına Etkileri

Alüminyum amonyum sülfat katkılı kanola yağı bazlı poliöl ile üretilen poliüretanın SEM yüzey görüntüsü Şekil 5.91’de görülmektedir. Katkı maddesinin ortalama tanecik çapı 5 µm olup 100 g kanola yağı bazlı poliola 30 g alüminyum amonyum sülfat ilave edilerek homojen karıştırılmıştır. Ortalama hidroksil sayısı 120 mg KOH/g kanola yağı bazlı poliöl ile katkılı poliüretan üretilmiştir. Elde edilen poliüretanın ısı iletim katsayısı 0.040 W/m·K olarak ölçülmüştür.



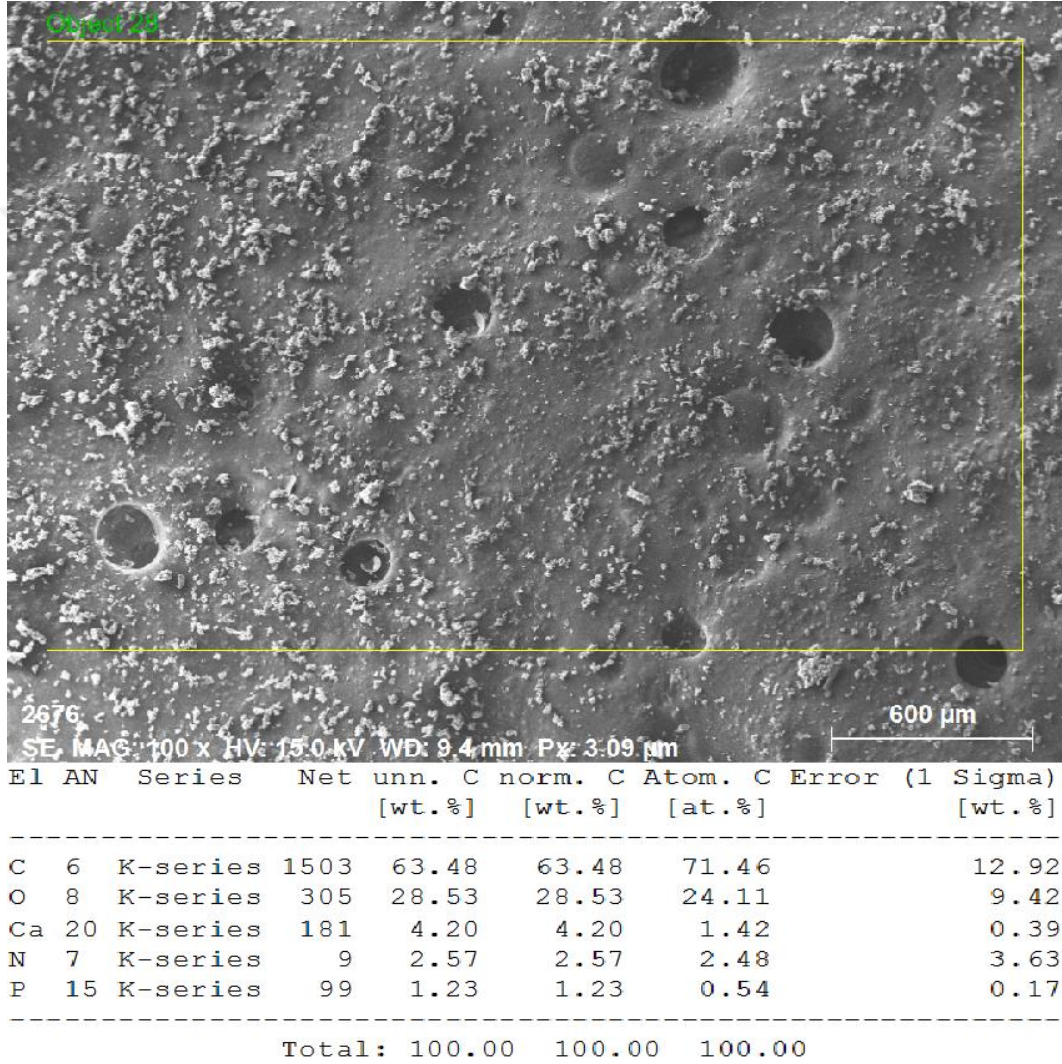
Şekil 5.91. Alüminyum amonyum sülfat katkılı kanola yağı bazlı poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri

Sodyum bifosfat katkılı kanola yağı bazlı poliöl ile üretilen poliüretanın SEM yüzey görüntüsü Şekil 5.92’de görölmektedir. Katkı maddesinin ortalama tanecik çapı 5 µm olup 100 g kanola yağı bazlı poliöl 30 g sodyum bifosfat eklenerek homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Ortalama hidroksil sayısı 120 mg KOH/g kanola yağı bazlı poliöl ile katkılı poliüretan üretilmiştir. Elde edilen poliüretanın ısı iletim katsayısı 0.042 W/m·K olarak ölçölmüştür.



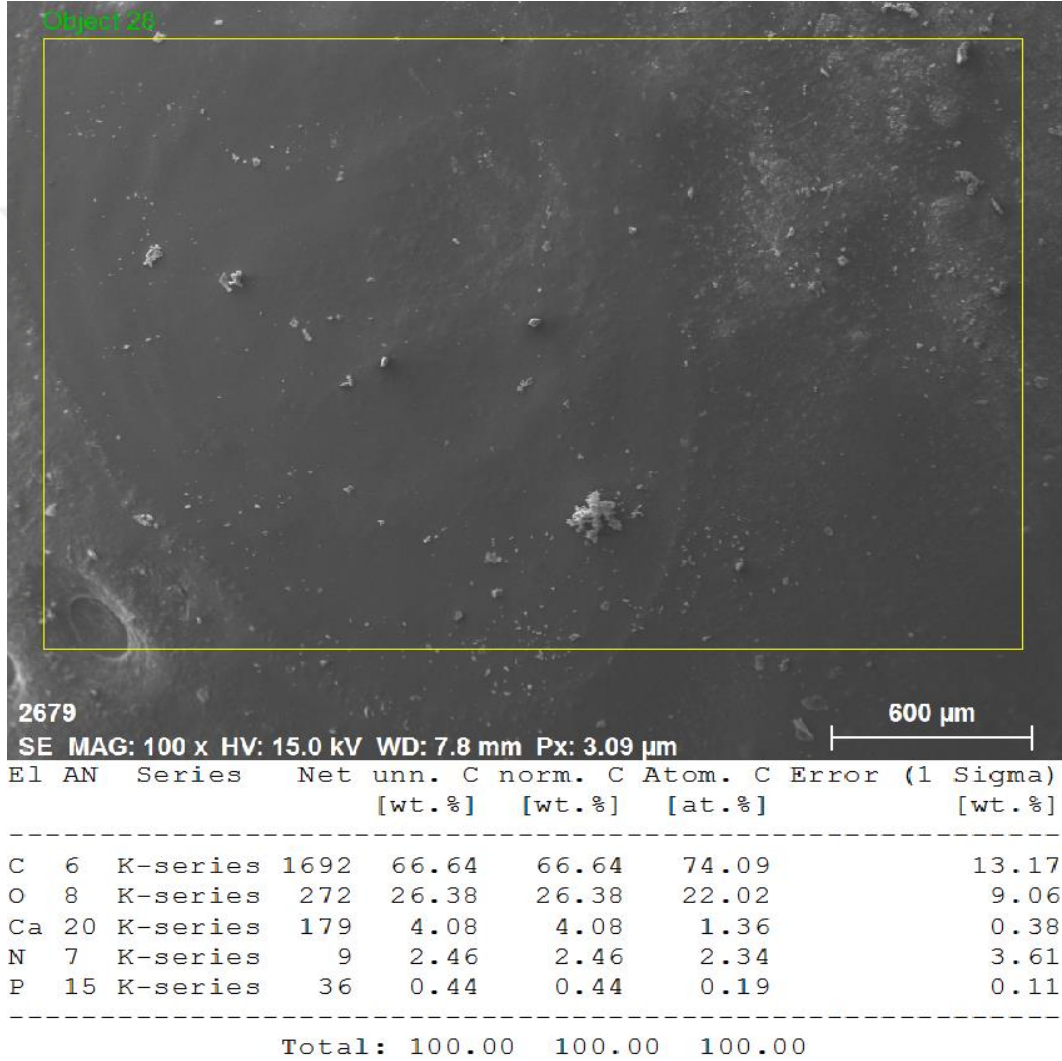
Şekil 5.92. Sodyum bifosfat katkılı kanola yağı bazlı poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri

Kalsiyum bifosfat katkılı kanola yağı bazlı poliöl ile üretilen poliüretanın SEM yüzey görüntüsü Şekil 5.93’de görölmektedir. Katkı maddesinin ortalama tanecik çapı 5 µm olup 100 g kanola yağ bazlı poliöla 30 g kalsiyum bifosfat eklenerek homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Ortalama hidroksil sayısı 120 mg KOH/g kanola yağı bazlı poliöl ile katkılı poliüretan üretilmiştir. Elde edilen poliüretanın ısı iletim katsayısı 0.046 W/m·K olarak ölçölmüştür.



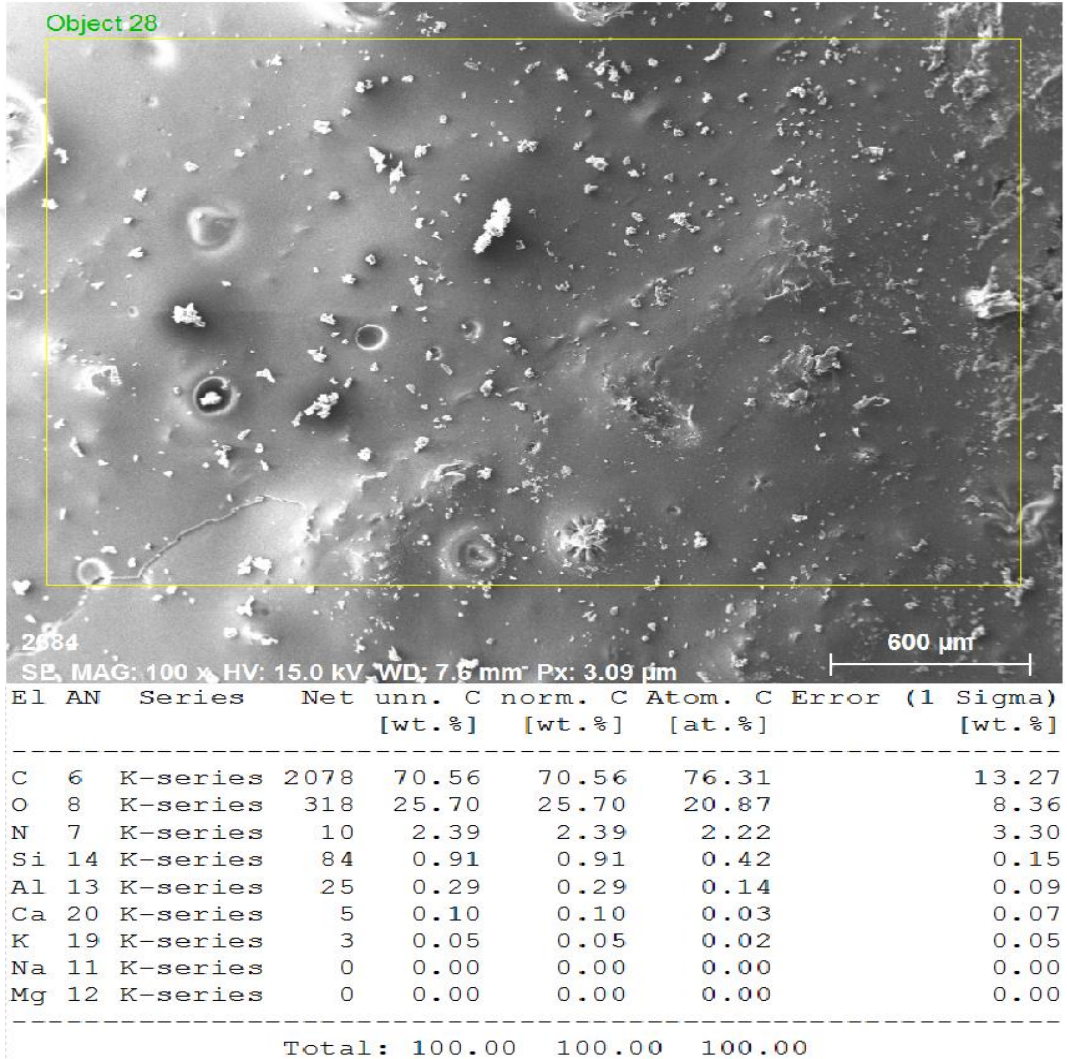
Şekil 5.93. Kalsiyum bifosfat katkılı kanola yağı bazlı poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri

Kalsiyum fosfat katkılı kanola yağı bazlı poliöl ile üretilen poliüretanın SEM yüzey görüntüsü Şekil 5.94’de görölmektedir. Katkı maddesinin ortalama tanecik çapı 5 µm olup 100 g kanola yağı bazlı poliöl 30 g kalsiyum fosfat eklenerek homojen biçimde karıştırılmıştır. Ortalama hidroksil sayısı 120 mg KOH/g kanola yağı bazlı poliöl ile katkıli poliüretan üretilmiştir. Elde edilen poliüretanın ısı iletim katsayısı 0.038 W/m·K olarak ölçölmüştür.



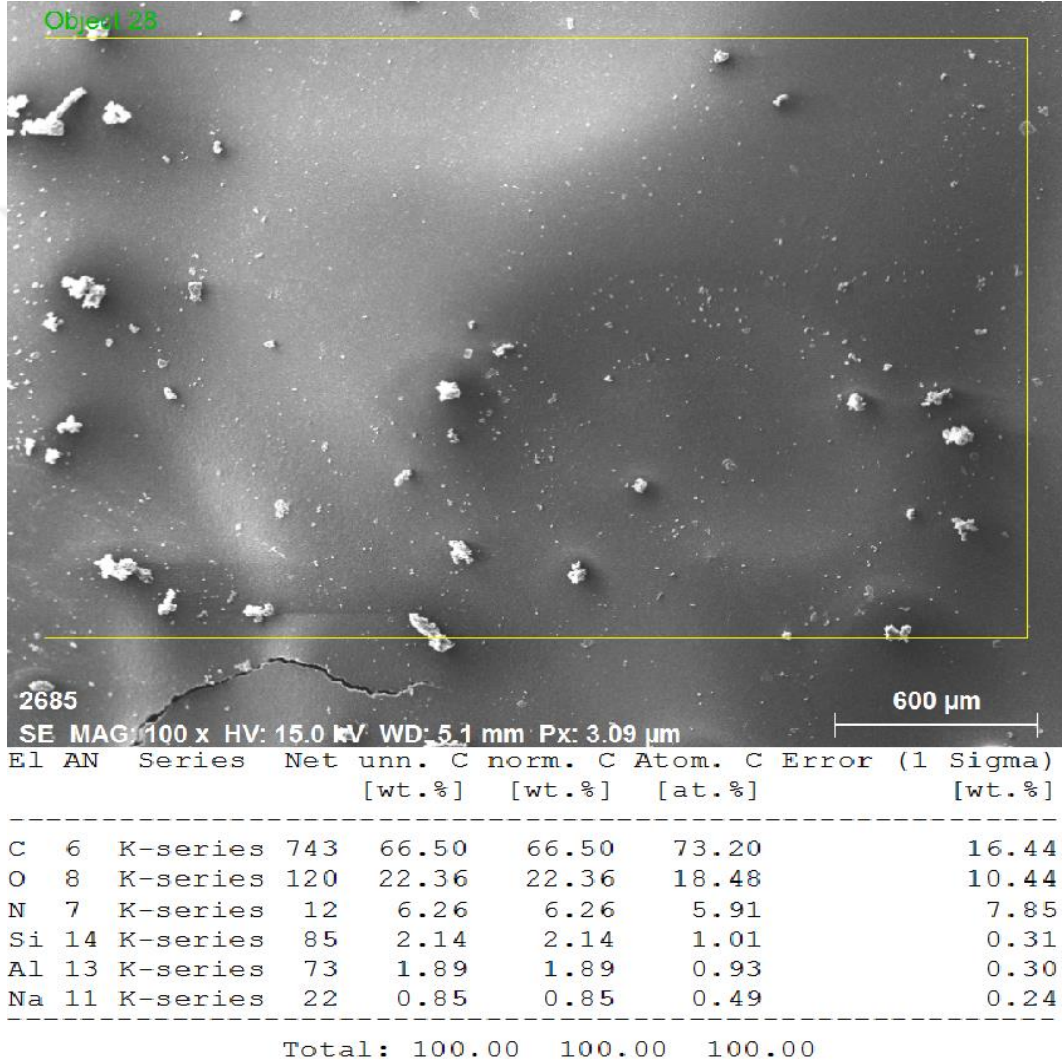
Şekil 5.94. Kalsiyum fosfat katkıli kanola yağı bazli poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri

Perlit katkılı kanola yağı bazlı poliöl ile üretilen poliüretanın SEM yüzey görüntüsü Şekil 5.95’de görölmektedir. Perlitin yoğunluğu ortalama 180 kg/m^3 olduğundan dolayı kütlece az miktarda kullanılmıştır. Katkı maddesinin ortalama tanecik çapı $5 \text{ } \mu\text{m}$ olup 100 g kanola yağı bazlı poliöl 12 g perlit eklenerek homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Ortalama hidroksil sayısı 120 mg KOH/g kanola yağı bazlı poliöl ile katkılı poliüretan üretilmiştir. Elde edilen poliüretanın ısı iletim katsayısı $0.035 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ olarak ölçölmüştür.



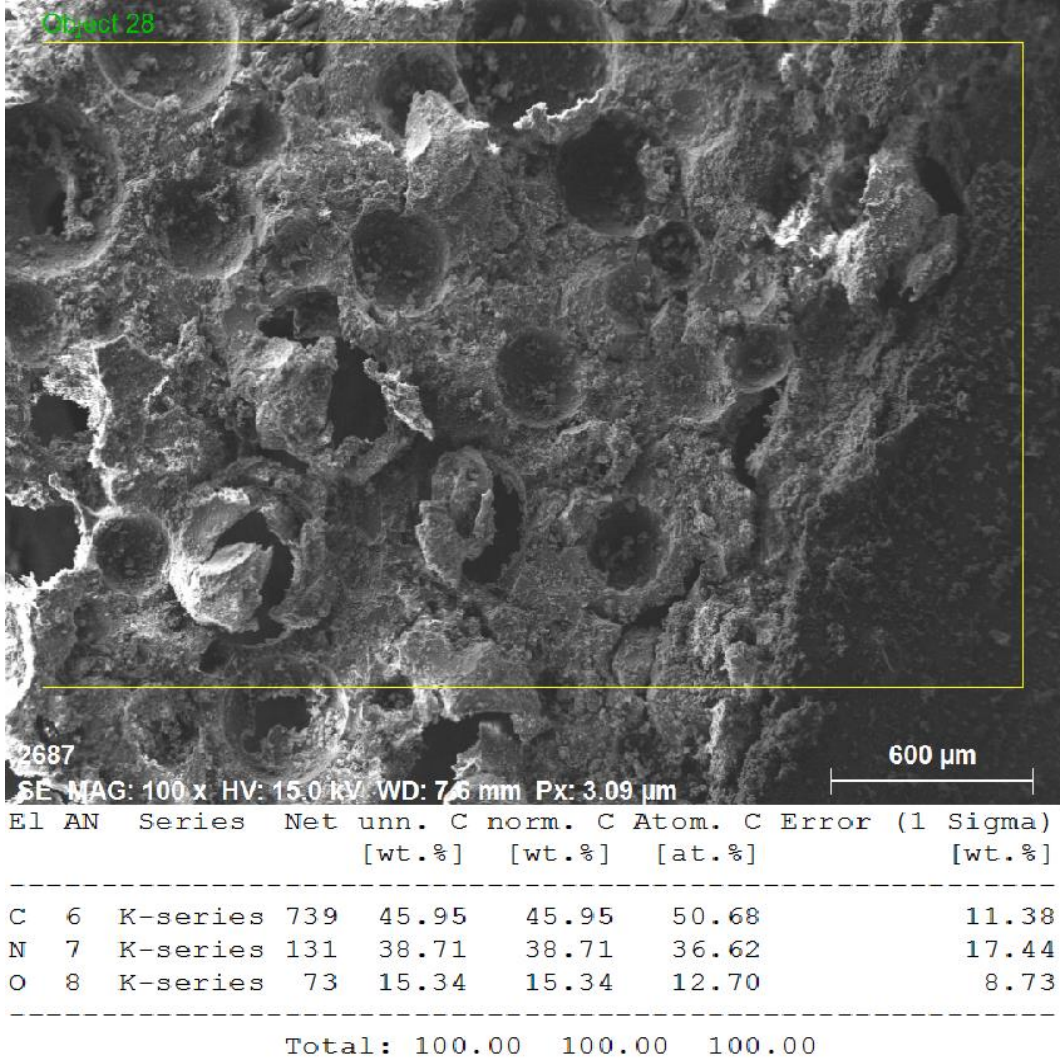
Şekil 5.95. Perlit katkılı kanola yağı bazlı poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri

Mermer fabrikası atığı katkı kanola yağı bazlı poliöl ile üretilen poliüretanın SEM yüzey görüntüsü Şekil 5.96’da görölmektedir. Katkı maddesinin ortalama tanecik çapı 5 µm olup 100 g kanola yağı bazlı poliöla 30 g mermer atığı eklenerek homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Ortalama hidroksil sayısı 120 mg KOH/g kanola yağı bazlı poliöl ile katkı poliüretan üretilmiştir. Elde edilen poliüretanın ısı iletim katsayısı 0.037 W/m·K olarak ölçölmüştür.



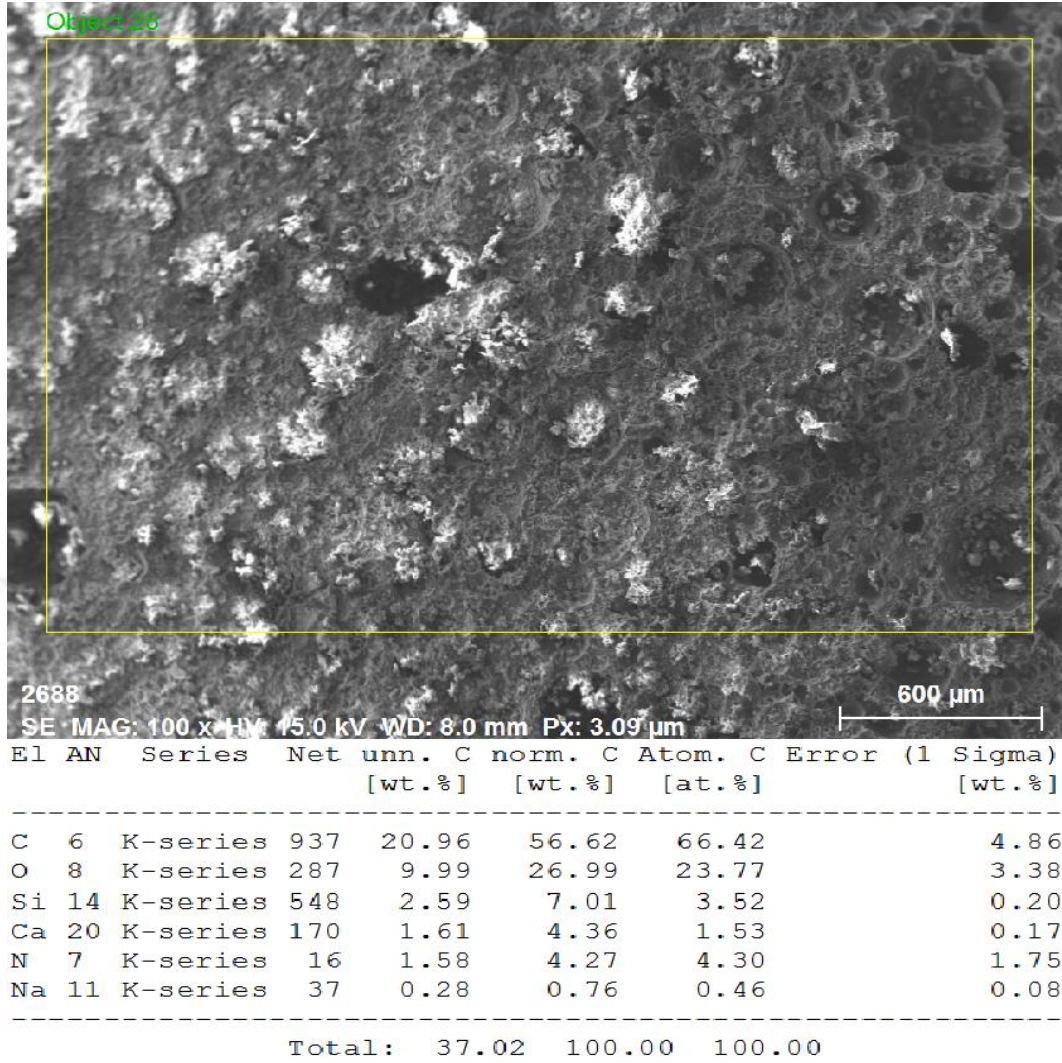
Şekil 5.96. Mermer fabrikası atığı katkı kanola yağı bazlı poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri

Melamin katkı kanola yağı bazlı poliöl ile üretilen poliüretanın SEM yüzey görüntüsü Şekil 5.97’de görölmektedir. Katkı maddesinin ortalama tanecik çapı 5 µm olup 100 g kanola yağı bazlı poliöla 30 g melamin eklenerek homojen biçimde karıştırılmıştır. Ortalama hidroksil sayısı 120 mg KOH/g kanola yağı bazlı poliöl ile katkı poliüretan üretilmiştir. Elde edilen poliüretanın ısı iletim katsayısı 0.044 W/m·K olarak ölçölmüştür.



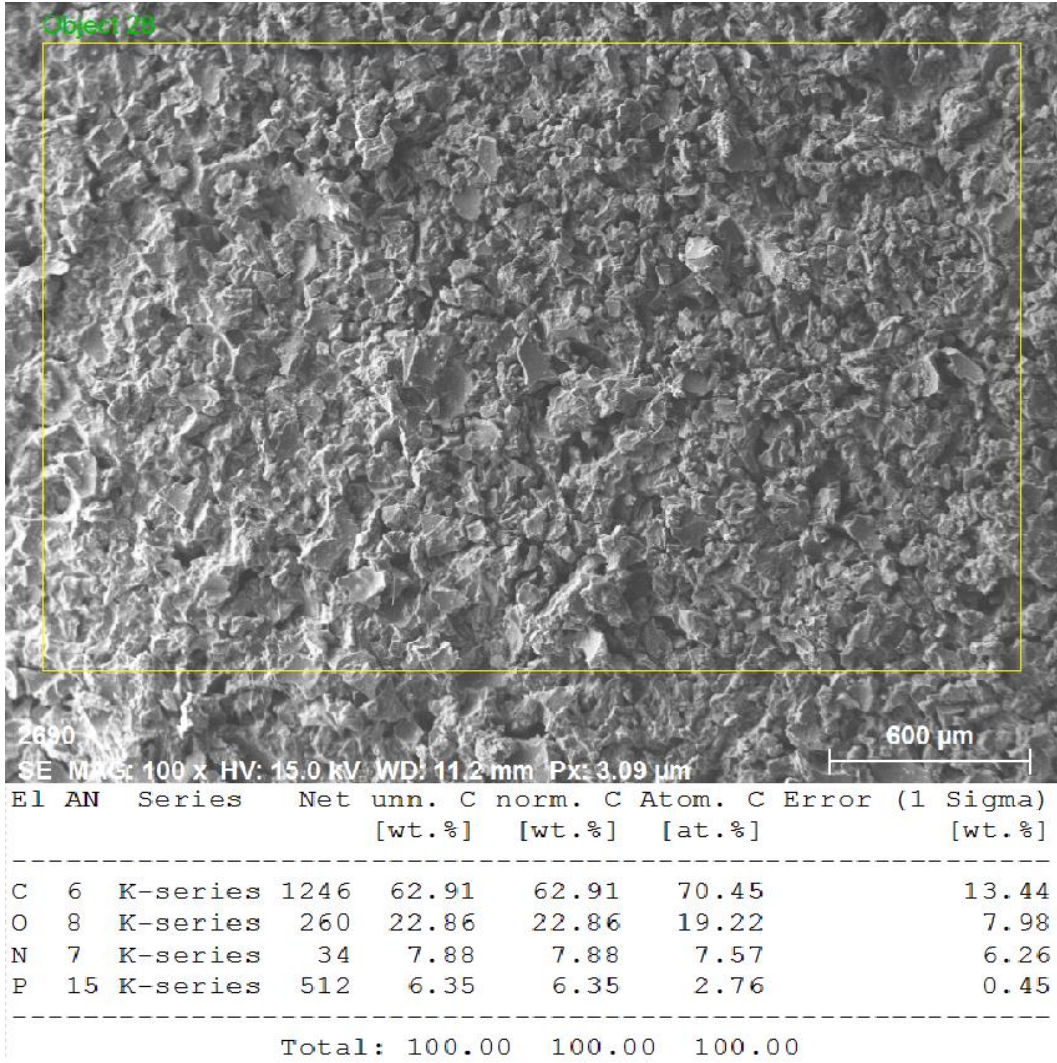
Şekil 5.97. Melamin katkılı kanola yağı bazlı poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri

Ticari Qcel katkılı kanola yağı bazlı poliöl ile üretilen poliüretanın SEM yüzey görüntüsü Şekil 5.98’de görölmektedir. Qcel katkısının yoğunluğu ortalama 110 kg/m³ olduğundan dolayı 12 g kullanılmıştır. Katkı maddesinin ortalama tanecik çapı 5 μ m olup bitkisel yağ bazlı poliöl ile homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Ortalama hidroksil sayısı 120 mg KOH/g kanola yağı bazlı poliöl ile katkılı poliüretan üretilmiştir. Elde edilen poliüretanın ısı iletim katsayısı 0.033 W/m·K olarak ölçölmüştür.



Şekil 5.98. Ticari Qcel katkılı kanola yağı bazlı poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri

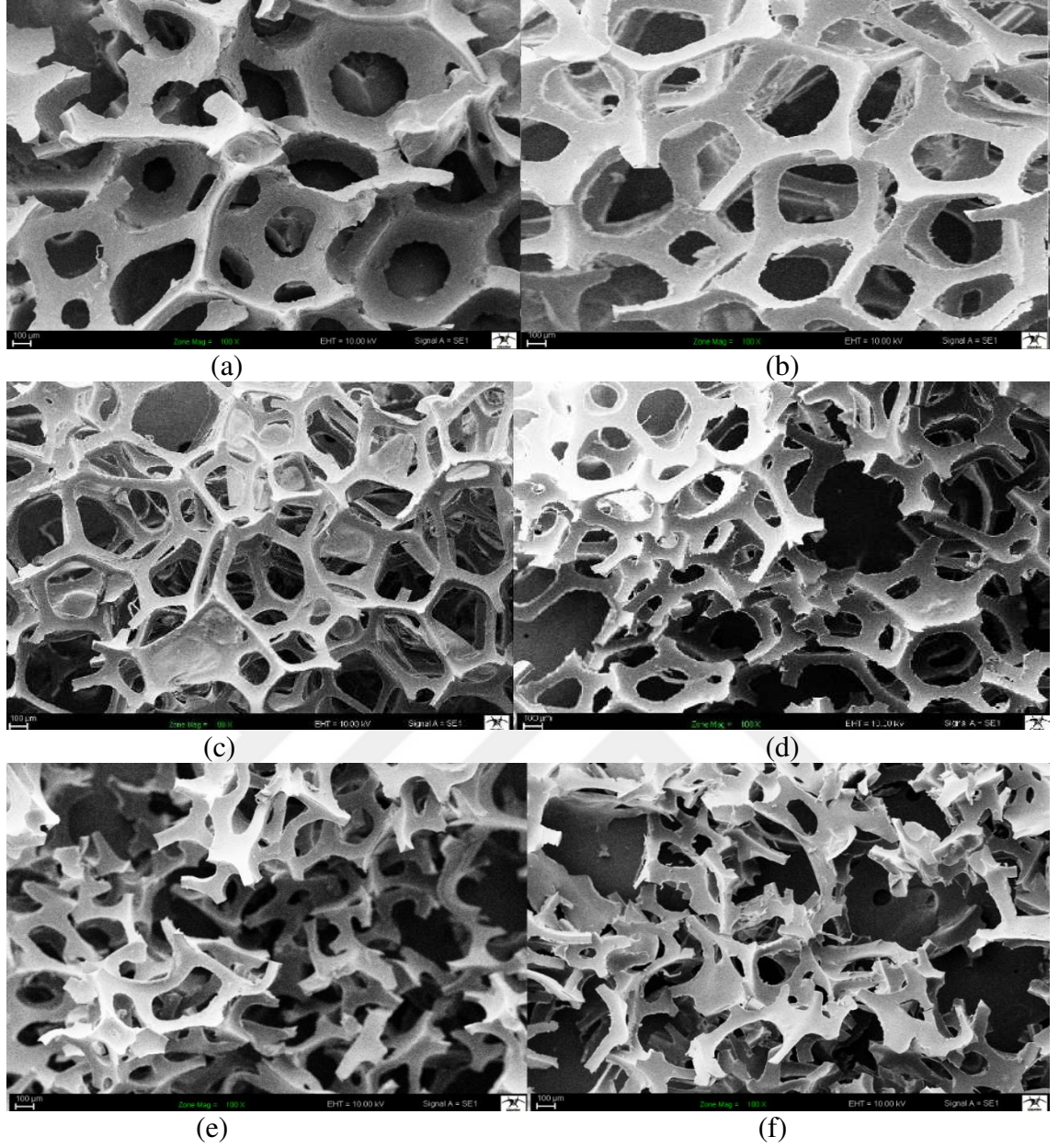
Amonyum polifosfat katkılı kanola yağı bazlı poliöl ile üretilen poliüretanın SEM yüzey görüntüsü Şekil 5.99’da görölmektedir. Katkı maddesinin ortalama tanecik çapı 5 μ m olup 100 g kanola yağı bazlı poliöl 30 g amonyum polifosfat eklenerek homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Ortalama hidroksil sayısı 120 mg KOH/g kanola yağı bazlı poliöl ile katkılı poliüretan üretilmiştir. Elde edilen poliüretanın ısı iletim katsayısı 0.044 W/m·K olarak ölçölmüştür.



Şekil.5.99. Amonyum polifosfat katkılı kanola yağı bazlı poliüretanın SEM görüntüsü ve EDX verileri

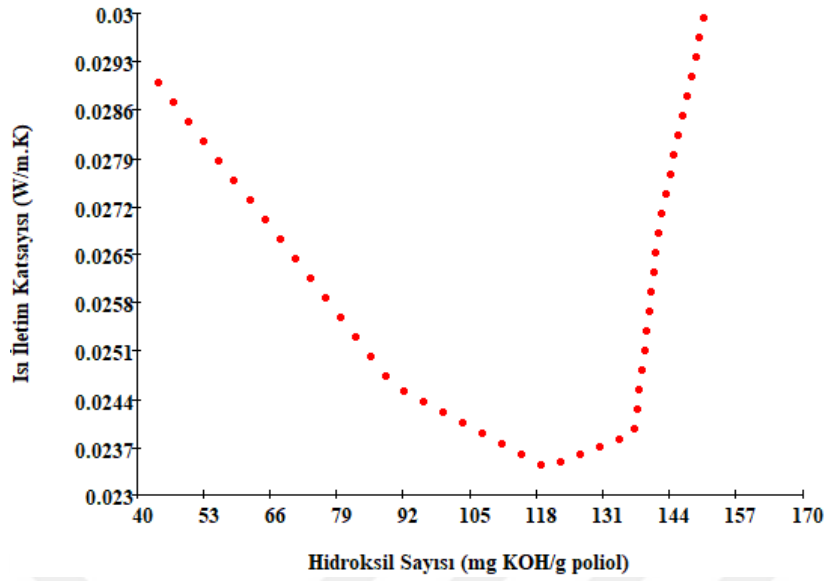
5. 23. Farklı Hidroksil Sayılı Poliüretanın SEM Görüntüleri ve Isı İletim Katsayıları

Şekil 5.100’de farklı hidroksil sayılı kanola bazlı polioldan elde edilen poliüretanların SEM görüntüleri verilmiştir. Polioldaki hidroksil sayısının poliüretan malzeme üzerindeki etkisini araştırmak maksadıyla tüm diğer etkin parametreler sabit tutularak poliollerin hidroksil sayıları değiştirilmiştir. Sırasıyla hidroksil sayıları; 44 mg KOH/g polioli (a), 90 mg KOH/g polioli (b), 120 mg KOH/g polioli (c), 137 mg KOH/g polioli (d), 142 mg KOH/g polioli (e) ve 151 mg KOH/g polioli (f) olan kanola bazlı polioldan poliüretan elde edilmiştir. Sonuçlara göre düşük hidroksil sayılı üretimlerde gözenekler kapalı, orta hidroksil sayılı poliüretanlarda gözenek sayısı fazla, homojen ve güçlü çapraz bağlı poliüretanlar elde edilmiştir. Hidroksil sayısı arttıkça kırılgenlik artmış ve mekanik dayanım düşmüştür.



Şekil 5.100. Farklı hidroksil sayılı kanola bazlı poliollerin SEM görüntüleri: (a) 44 mg KOH/g poliöl, (b) 90 mg KOH/g poliöl, (c) 120 mg KOH/g poliöl, (d) 137 mg KOH/g poliöl, (e) 142 mg KOH/g poliöl ve (f) 151 mg KOH/g poliöl

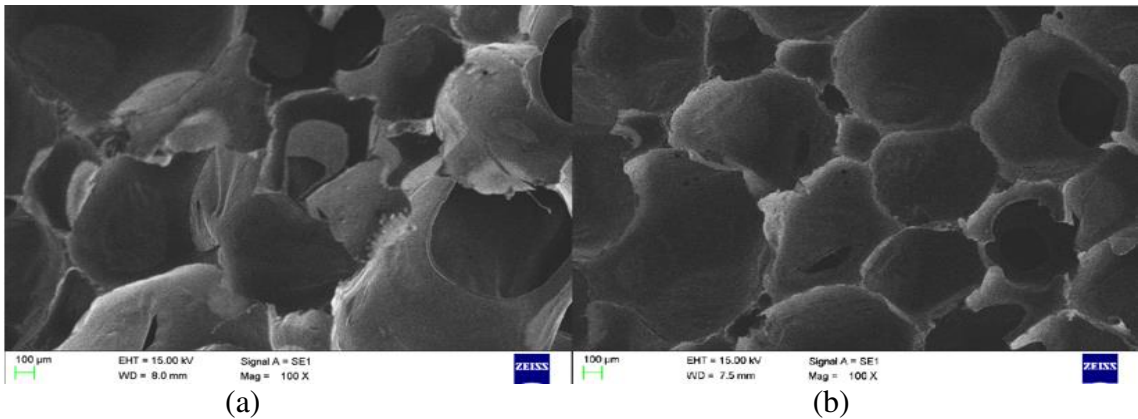
Kanola yağından elde edilen poliöl ile poliüretan üretildiğinde hidroksil sayısının ısı iletim katsayısına etkisi Şekil 5.101’de görülmektedir.

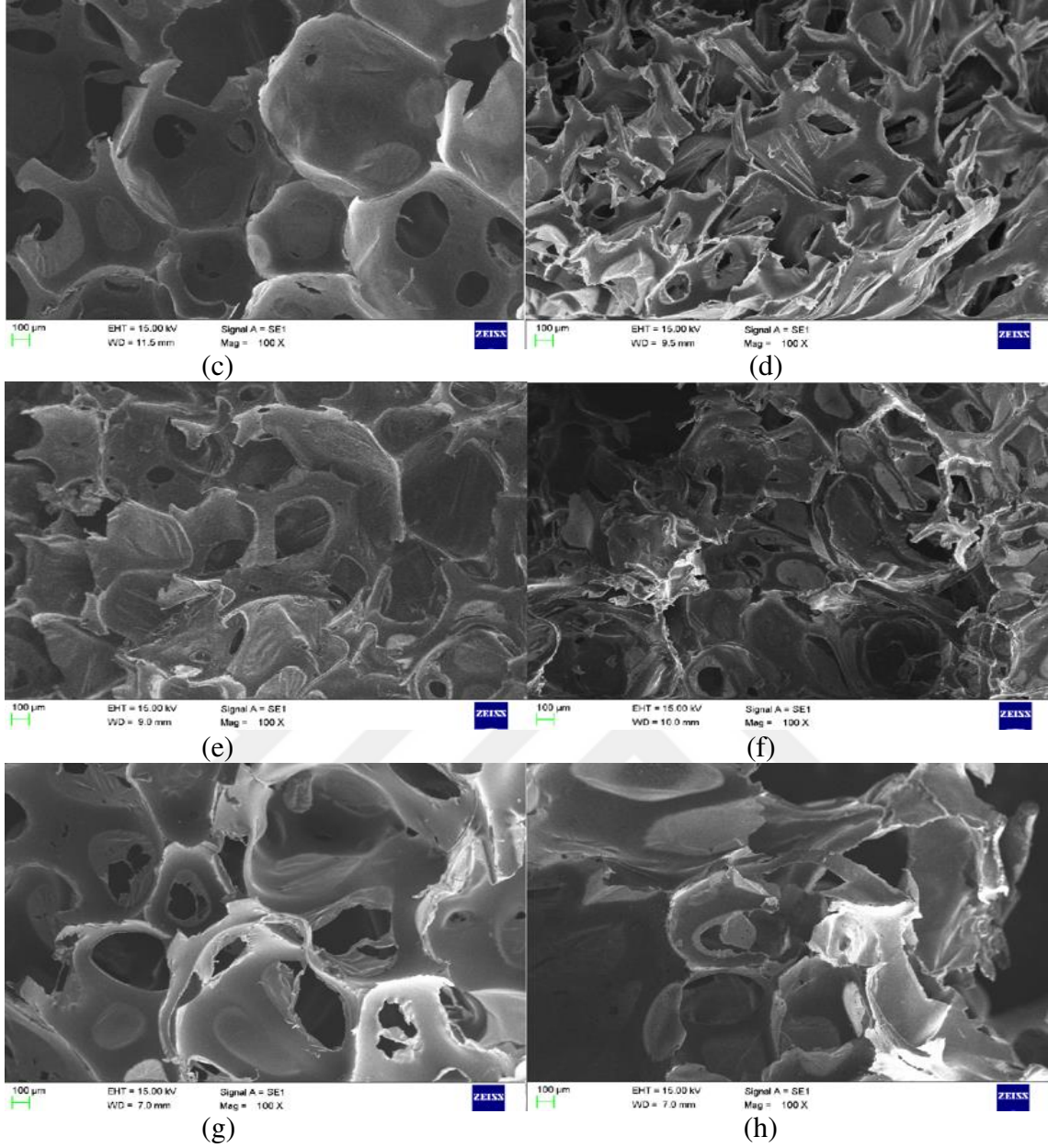


Şekil 5.101. Kanola yağı bazlı polioldan elde edilen poliüretanın hidroksil sayısı ile ısı iletim katsayısının değişimi

5. 24. Yağ Cinsinin Poliüretan Malzeme Üzerindeki Etkisi

Şekil 5.102’de verilen SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi yaklaşık aynı hidroksil sayısına sahip bitkisel yağ bazlı polioller kullanılarak yağ cinsinin poliüretan malzeme üzerinde etkisi araştırılmıştır. Deney şartları sabit tutularak bileşenler ve katalizörler optimum oranlarda kullanılmıştır. Bitkisel yağ bazlı poliollerin hidroksil sayıları da ortalama 120 ± 10 mg KOH/g poliöl arasında alınarak yağ çeşitinin poliüretan malzeme yapısına etkisi incelenmiştir. Şekil 5.102’deki SEM görüntülerinde; (a) ayçiçek yağı bazlı poliöl, (b) pamuk yağı bazlı poliöl, (c) soya yağı bazlı poliöl, (d) ketencik yağı bazlı poliöl, (e) fındık yağı bazlı poliöl, (f) zeytinyağı bazlı poliöl, (g) kanola yağı bazlı poliöl ve (h) mısır yağı bazlı polioldan üretilen poliüretanlar gösterilmiştir.





Şekil 5.102. Yağ cinsinin poliüretan yapısı üzerindeki etkisi: (a) ayçiçek yağı bazlı poliöl, (b) pamuk yağı bazlı poliöl, (c) soya yağı bazlı poliöl, (d) ketencik yağı bazlı poliöl, (e) fındık yağı bazlı poliöl, (f) zeytinyağı bazlı poliöl, (g) kanola yağı bazlı poliöl, (h) mısır yağı bazlı poliöl

Şekil 5.102’de verilen şekiller karşılaştırıldığında kapalı, açık hücreler ve kırılğan yapılar SEM görüntülerinde görülmektedir. Buradaki yapılarda mekanik özellikler en iyiden en düşüğe doğru sıralandığında; (g) kanola yağı bazlı poliöl, (c) soya yağı bazlı poliöl, (a) ayçiçek yağı bazlı poliöl, (b) pamuk yağı bazlı poliöl, (h) mısır yağı bazlı poliöl, (e) fındık yağı bazlı poliöl, (d) ketencik yağı bazlı poliöl ve (f) zeytinyağı bazlı poliölden üretilen poliüretanlar olduğu görülmektedir. Zeytinyağı ve ketencik yağı bazlı poliölden elde edilen poliüretanların gözenek yapısı ve mekanik özelliklerinin zayıf olduğu belirlenmiştir.

Tablo 5.21. Bitkisel yağ bazlı poliüretanların farklı yoğunlukta ısı iletim katsayıları

Bitkisel Poliüretan	Yoğunluk (kg/m ³)	Isı İletim (W/m·K)	Isıl Direnç (m·K/W)
Kanola yağı 1	40	0.023	42.74
Kanola yağı 2	45	0.024	41.84
Kanola yağı 3	50	0.025	40.65
Zeytinyağı 1	40	0.028	35.84
Zeytinyağı 2	45	0.029	34.84
Zeytinyağı 3	50	0.030	33.56
Mısır yağı 1	40	0.025	39.53
Mısır yağı 2	45	0.026	37.88
Mısır yağı 3	50	0.027	36.90
Fındık yağı 1	40	0.026	38.61
Fındık yağı 2	45	0.027	37.31
Fındık yağı 3	50	0.028	36.36
Ayçiçek yağı 1	40	0.025	39.68
Ayçiçek yağı 2	45	0.026	38.46
Ayçiçek yağı 3	50	0.027	37.18
Soya yağı 1	40	0.025	39.50
Soya yağı 2	45	0.026	38.40
Soya yağı 3	50	0.027	37.51
Ketencik yağı 1	40	0.026	38.46
Ketencik yağı 2	45	0.027	37.45
Ketencik yağı 3	50	0.027	36.63
Pamuk yağı 1	40	0.025	40.32
Pamuk yağı 2	45	0.026	38.61
Pamuk yağı 3	50	0.027	37.45

Tablo 5.21’de farklı bitkisel yağ bazlı polioller ile üretilen poliüretanın ısı iletim katsayısı, ısı direnci ve yoğunluğu verilmiştir. Yoğunluklara bakıldığında 40 kg/m³’te ısı iletim katsayısının en düşük değerlere ulaştığı görülmektedir. Her farklı bitkisel yağ bazlı poliüretanda da ısı iletim katsayısının değerleri değişiklik göstermektedir. Genel olarak ısı iletim katsayısının 0.030 W/m·K değerinin altında olması standartlara göre poliüretanın iyi bir yalıtım malzemesi olduğunu göstermektedir. Farklı bitkisel yağ bazlı poliollerin poliüretan üretiminde gözenek yapısına, açık veya kapalı hücre oluşumuna etkileri nedeniyle ısı iletim katsayısı değişmektedir. Poliüretan üretimi için her bir bitkisel yağ bazlı poliolda (aynı hidroksil sayılı) üç farklı yoğunluklu numuneler üretilmiştir. Yoğunluk farkı, köpürtme ajanı (su) ile yapılmıştır. Farklı yoğunluklarda üretilen poliüretan malzemelerdeki gözenek yapısı, açık veya kapalı hücre sayısı ısı iletimini doğrudan etkilemektedir. Ayrıca gözeneklerin büyüklüğü ve istiflenmesine göre içerisinde bulunan gazların (N₂, O₂, CO₂ gibi) hacmi de önemlidir.

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, sekiz farklı bitkisel yağdan poliöl üretilip, elde edilen polioller poliüretan üretiminde kullanılmıştır. Bitkisel yağ bazlı poliöl ve poliüretan üretimindeki basamaklarda, etkin olan parametreler optimize edilerek maksimum verim elde edilmeye çalışılmıştır.

Bitkisel yağ bazlı polioller elde etmek için çalışılan bitkisel yağın özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Poliöl üretimi için bitkisel yağın, doymamışlık oranının yüksek olması ve içerisindeki safsızlıklardan arındırılmış olması gerekir. Bitkisel yağların FTIR spektrumlarında görüldüğü gibi bağ yapılarında benzerlikler söz konusudur. Ancak içerisindeki safsızlıklar ve doymamış yağ oranlarından dolayı poliöl üretiminde verimlilikleri farklıdır. Bitkisel yağdan epoksilleme ve hidroksilleme yapıldıktan sonra yapıdaki değişim FTIR spektrumlarında görülmektedir. Bunun yanında poliollerin moleköl ağırlıklarının ve zincir büyüklüklerinin artmasıyla viskozitelerin bitkisel yağa göre artması reolojik çalışmalarda anlaşılmaktadır. Farklı sıcaklıklarda bitkisel yağların reolojik ölçümleri yapılmıştır. Viskozitenin ve kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi incelenmiştir. Bitkisel yağ ve poliölün sıcaklıkla viskozitesinin değişimi, model korelasyon katsayılarıyla belirlenmiştir. Örneğin aynı şartlarda, bitkisel yağın viskozitesi ile poliölün viskozite değerleri birbirinden farklıdır. Bitkisel yağların viskozitelerinin bitkisel yağ bazlı poliollardan düşük olması ve farklı reolojik davranış göstermeleri moleköl ağırlıkları ile ilişkilidir. Poliollardaki moleköl ağırlığı oluşacak polimerin zincir yapısını etkilemektedir. Yüksel moleköl ağırlıklı poliollardan daha sert poliüretan üretilirken düşük moleköl ağırlıklarında daha yumuşak yapılar elde edilir.

Bu çalışmadaki esas amaç, bitkisel yağlardan elde edilen polioller ve onlardan üretilen poliüretanın karakterizasyonunu yapmaktır. Farklı bitkisel yağlardan epoksilleme, hidroksilleme ve saflaştırma basamaklarından sonra poliöl elde edilmiştir. Bitkisel yağ bazlı poliölün reolojik özellikleri, hidroksil sayısı, yoğunluğu, bağ yapısı, viskozitesi gibi özellikleri incelenerek poliüretan üretimi için hazırlanmıştır. Bitkisel yağ bazlı poliollara uygun katalizör, başlatıcı, katkı ve dolgu maddeleri ilave edilerek poliüretan için gerekli formülasyonlar hazırlanmıştır. Optimize edilmiş şartlarda üretilen poliüretanın; ısı iletim katsayısı, mekanik mukavemeti, yanmazlığı, yoğunluğu, gözenek yapısı, çapraz bağ yapısı gibi özellikleri karakterize edilmiştir.

Bitkisel yağların içerisindeki safsızlıklar, yapılarındaki doymamış bağlar, epoksillenme ve hidroksillenme verimleri elde edilen bitkisel yağ bazlı polioller doğrudan

etkilemektedir. Poliöl üretiminde her bitkisel yağ farklı davranış gösterebilmektedir. Kanola yağı bazlı poliöl, poliüretan üretiminde standartlara daha uyumlu olmasına rağmen zeytinyağı bazlı poliollardan elde edilen poliüretanın çapraz bağ yapısı, mekanik dayanımı, ısı iletim katsayısı ve hücre yapısı gibi özelliklerinin zayıfladığı görülmektedir.

Bitkisel yağ bazlı poliollardan poliüretan üretilirken; ham madde, katkı maddeleri, katalizörler, başlatıcılar, karıştırma hızı, karıştırma süresi, basınç sıcaklık, nem gibi parametrelerin oldukça önemli olduğu görülmüştür. Bu parametrelerin optimumu saptanarak en uygun değerlerde sabit tutulmalarının gerekli olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun yanında, bileşenlerin bitkisel yağdan elde edilen poliola ilave edilme sırası ve zamanı dahi çok önemlidir. İlk olarak bitkisel yağ bazlı poliola, ortalama oda sıcaklığında homojen karışım sağlanarak katkı ve dolgu maddeleri ilave edilmiştir. Karışımın homojen olması için ilave edilen katkı maddelerinin boyutu (5 µm) önemlidir. Su, silikon ve amin katalizörleri optime edilmiş oranlarda ayrı bir kapta karıştırılıp hazırlanmıştır. Fiziksel şişirme ajanları (metilen klorür gibi) tez çalışmamızda kullanılmamıştır. İzosiyanat ve kalay oktoat miktarı, optime edilmiş oranlarda karışım için hazırlanmıştır. Bitkisel yağ bazlı poliola (ortalama 1000 devir/dakika hızda karıştırılırken) sırasıyla; katkı ve dolgu maddeleri, su, silikon amin karışımı, kalay oktoat ve izosiyanat bileşeni ilave edilmiştir. Ortalama 5 saniye sonra karışım hazırlanan kalıba dökülmüştür. Yaklaşık ilk 5-20 saniye aralığında jelleşme reaksiyonu görülmüştür. Daha sonraki zamanlarda, 120 saniyeye kadar olan bölümde şişme reaksiyonu gözlemlenmiştir. Reaksiyonun son aşamasında poliüretanın üst yüzeyinde karbondioksit çıkışı gözlemlenmiştir. İzosiyanatın zehirli olması ve buhar basıncının yüksek olması nedeniyle çalışma ortamının iyi havalandırılması gerekmektedir. Kalıptan en az 5 dakika sonra çıkarılan poliüretanın gözenek yapısının tam olarak kararlı hale gelmesi için 12 saat beklenilmiştir. Uygun ölçülerde kesilen poliüretanın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bakılarak karakterizasyonu yapılmıştır.

Bitkisel yağ bazlı poliüretanın mekanik özellikleri kullanılacak sektörlere göre değişmektedir. Poliüretan numunelerin mekanik mukavemeti, gözenekliliği, yoğunluğu, fiziksel görünüşü, kokusu gibi özellikleri esnek sünger imalatı yapan sektörlerde öne çıkarken, yalıtım sektöründe ise yoğunluğu, gözenek yapısı, su geçirgenliği, yanmazlığı ve ısı iletim katsayısı gibi özellikleri ön plana çıkmaktadır.

Tez çalışmasında, esnek poliüretan süngerin iki boyutlu gözenek yapısı modellenerek sıcaklık dağılımı ANSYS programında gösterilmiştir. Elde edilen bitkisel yağ bazlı poliüretanların, mekanik testleri yapılarak kuvvet karşısında deformasyonu incelenmiştir.

Farklı bitkisel yağ bazlı polioldan elde edilen poliüretanlar, çekme testi sonuçlarına göre karşılaştırılmıştır. Bitkisel yağ bazlı poliüretanların uygulanan kuvvet karşısında deformasyonu, yüzde uzama miktarı ve oluşan gerilme belirlenmiştir.

Bitkisel yağlardaki hidroksil sayısının zamanla değişimi aynı koşullarda incelenmiştir. Farklı bitkisel yağların hidroksillenmesinin zamanla değişimi incelenmiştir. Yaklaşık 8 saat içerisinde maksimum verim aralığında elde edilmiştir. Aynı koşullarda farklı bitkisel yağların hidroksil sayılarının da farklı olduğu görülmüştür. Ayrıca aynı hidroksil sayısına sahip bitkisel yağ bazlı polioller kullanılarak yağ cinsinin poliüretan malzeme üzerinde etkisi araştırılmıştır. Burada, zeytinyağından ve ketencik yağından elde edilen polioller ile sentezlenen poliüretanlarda; zayıf mekanik dayanım, düşük çapraz bağ ve yüksek kapalı hücre sayısı görülmüştür. Deneylerde tüm etkin parametreler sabit tutularak yağ cinsinin poliüretan malzeme üzerinde etkisi araştırılmıştır.

Kanola yağı bazlı poliollerin hidroksil sayısı değiştirilerek elde edilen poliüretanların gözenek morfolojisi, bağ yapısı ve mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır. Hidroksil sayısının poliüretan malzeme üzerindeki etkisini araştırmak için aynı koşullarda farklı hidroksil sayılı bitkisel yağ bazlı polioller ile elde edilen poliüretanlar karşılaştırılmıştır. Düşük hidroksil sayılı polioller ile üretilen poliüretanların SEM görüntülerinde; gözenek çapları dar, kapalı hücre sayısı yüksek ve gözenekler arası geçişin kapalı olduğu görülmektedir. Hidroksil sayısında maksimum verim alınan üretimlerde poliüretanın karakteristik özelliklerinin iyileştiği görülmüştür.

Katkı maddesinin etkisini araştırmak için 5 g, 10 g, 15 g, 20 g, 25 g ve 30 g katkıları 100 g kanola yağı bazlı poliolla ilave edilerek çalışılmıştır. Katkı maddesinin tanecik çapı arttıkça, elde edilen poliüretanın ısı iletim katsayısının da arttığı belirlenmiştir. Kullanılan katkı maddelerinin ortalama tanecik çapı 5 mikron olup bitkisel yağ bazlı polioller ile homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Katkı maddesinin miktarı arttıkça poliüretanın sertliği, yoğunluğu ve ısı iletim katsayısı artmıştır. Katkı maddesinin 5 g poliolla ilave edildiği durumda; poliüretanın yoğunluğunun, sertliğinin ve alev geciktirme özelliğinin istenilen etkide olmadığı görülmüştür. Katkı maddesinin 30 g poliolla eklenildiği durumda elde edilen poliüretan süngerin gözenekleri kapanmış ve ısı iletim katsayısı düşmüştür. Ayrıca jelleşme ve şişme reaksiyonlarının da istenilen verimlilikte olmadığı görülmüştür. Katkı maddeleri (özellikle fosfatlı inorganik bileşikler) poliüretana yanmazlık özelliği vermiştir.

Gelecekte önerilen çalışmalarda; şeker fabrikası atıkları poliöl üretiminde kullanılabilir.

Bitkisel bazlı poliöl üretiminde iyi verim elde etmek için hidroksil sayısı ile molekül ağırlığının orantılı olabilmesi için zincir uzatıcılar kullanılabilir.

Ticari poliüretan firmalarının üretimle ilgili karşılaştıkları problemleri çözmeye yönelik ekonomik yöntemler geliştirilebilir.

Poliüretanın yoğunluğu, sertliği, gözenekliliği, yanmazlığı, mekanik özellikleri, yalıtımı gibi özellikleri farklı endüstriyel fabrika atıkları ile geliştirilebilir.

Bitkisel yağlardan elde edilen poliüretanların bakteriyel bozunmaları incelenerek sağlık sektöründe kullanımına yönelik çalışmalar yapılabilir.

Yüksek basınçlı reaktörler kullanılarak daha homojen gözenek yapılı poliüretanlar elde edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Saçak, M., 2010, Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi Yayınları, 5:1-473.
- [2] Aasen, A. J., Hofstetter, H. H., Ijengar, B. T. R. and Holman, R. T., 1971, Lipids, 6:1-507.
- [3] Abbot, G. G., Gunstone, F. D and Honey, S. D., 1970, Chem. Pheys. Lipids, 4:1-366.
- [4] Çiftçi, Y., 2006, Bitkisel ve hayvansal katı ve sıvı yağlar (lipitler), Nadirkitap Yayınları 2:1-630.
- [5] Karel, Y., 2010, Bitkisel Yağ Bazlı Polyol Üretimi ve Esnek Poliüretan Sünger Üretiminde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [6] Michel, F. S., Chazeau, L. and Cavaillé, J.Y., 2006, Mechanical properties of high density polyurethane foams: II effect of the filler size, Composites Science and Technology, 66:2709-2718.
- [7] Liu, K., Liang, W., Ren F., Ren, J., Wang, F. and Ding, H., 2019, The study on compressive mechanical properties of rigid polyurethane grout materials with different densities, Construction and Building Materials, 206: 270-278.
- [8] Guo A., Cho Y. and Petrović Z. S., 2000, Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols, Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, 38:21-39.
- [9] Mosiewicki, M. A., Dell'Arciprete, G. A., Aranguren, M. I. and Marcovich, N. E., 2009, Polyurethane foams obtained from castor oil-based polyol and filled with wood flour, Journal of Composite Materials, 0:1-16.
- [10] Thirumal, M., Dipak, K., Singha, N. K., Manjunath, B. S., and Naik, Y.P., 2009, Effect of a nanoclay on the mechanical, thermal and flame retardant properties of rigid polyurethane foam, Journal of Macromolecular Science, 46:704-712.
- [11] Das, S., Dave, M., Wilkes, G. L., 2009, Characterization of flexible polyurethane foams based on soybean-based polyols, Journal of Applied Polymer Science, 112:299-308.
- [12] Karimi, M. B., Khanbabaei, G., Sadeghi, G. M. M., 2017, Vegetable oil-based polyurethane membrane for gas separation, Journal of Membrane Science, 527:198-206.
- [13] Yazıcı, T., Çelebi, M., 2016, Synthesis and characterization of bio-based polyester polyol, Journal of the Turkish Chemical Society, 3:721-730.
- [14] Lonescu, M., 2005, Chemistry and technology of polyols for polyurethanes, Shawbury, United Kingdom, 1-586.
- [15] Yıldız, B., 2016, New functional polyols for polyurethanes, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- [16] Mutlu, H. B., 2008, Hint yağı temelli poliüretan hidrojel sentezlenmesi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] Aranguren, M. I., Gonzalez, J. F. And Mosiewicki, M. A., 2012, Biodegradation of a vegetable oil based polyurethane and wood flour composites, Polymer Testing, 31:7-15.
- [18] Alagi, P., Choi, Y. J. And Hong, S. C., 2016, Preparation of vegetable oil-based polyols with controlled hydroxyl functionalities for thermoplastic polyurethane, European Polymer Journal, 78; 46-60.

- [19] Li, S., Bouzidi, L. and Narine, S. S., 2017, Polyols from self-metathesis-generated oligomers of soybean oil and their polyurethane foams, *European Polymer Journal*, 93: 232-245.
- [20] Kong, X., Liu, G., Qi H. and Curtis, J. M., 2013, Preparation and characterization of high-solid polyurethane coating systems based on vegetable oil derived polyols, *Progress in Organic Coatings*, 76: 1151-1160.
- [21] Ionescu, M., Radojcic, D., Wan, X., Shrestha, M. L., Petrovic, Z. S. And Upshaw, T. A., 2016, Highly functional polyols from castor oil for rigid polyurethanes, *European Polymer Journal*, 84: 736-749.
- [22] Marcovich, N. E., Kuranska, M., Prociak, A., Malewska, E. and Kulpa, K., 2017, Open cell semi-rigid polyurethana foams synthesized using palm oil-based bio-polyol, *Industrial Crops and Products*, 102: 88-96.
- [23] Kuranska, M. and Prociak, A., 2016, The influence of rapeseed oil-based polyols on the foaming process of rigid polyurethana foams, *Industrial Crops and Products*, 89:182-187.
- [24] Zieleniewska, M., 2015, Preparation and characterisation of rigid polyurethane foams using a rapeseed oil-based polyol, *Industrial Crops and Products*, 74: 887-897.
- [25] Oluwasola, O., 2017, Synthesis of lignin-based polyurethane/graphene oxide foam and its application as an absorbent for oil spill clean-ups and recovery, *Chemical Engineering Journal*, 323: 191-202.
- [26] Jomaa, G., Goblet, P., Coquelet, C. and Morlot, V., 2015, Kinetic modeling of polyurethane pyrolysis using non-isothermal thermogravimetric analysis, *Thermochimica Acta*, 612: 10-18.
- [27] Carriço, C. S., Fraga, T. and Pasa, V.M.D., 2016, Production and characterization of polyurethane foams from a simple mixture of castor oil, crude glycerol and untreated lignin as bio-based polyols, *European Polymer Journal*, 85: 53-61.
- [28] Dave, V. J. and Patel, H.S., 2017, Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks from transesterified castor oil based polyurethane and polystyrene, *Journal of Saudi Chemical Society*, 21:18-14.
- [29] Ferrer, M. C. C., Babb, D. and Ryan, A. J., 2008, Characterisation of polyurethane networks based on vegetable derived polyol, *Polymer*, 49: 3279-3287.
- [30] Piszczyk, L., 2014, Rigid polyurethane foams from a polyglycerol-based polyol, *European Polymer Journal*, 57: 143-150.
- [31] Hakim, A. A. A., Nassar, M., Emam, A. and Sultan, M., 2011, Preparation and characterization of rigid polyurethane foam prepared from sugar-cane bagasse polyol, *Materials Chemistry and Physics*, 129: 301-307.
- [32] Zhang, L., 2007, Substituting soybean oil-based polyol into polyurethane flexible foams, *Polymer*, 48: 6656-6667.
- [33] Hazmi, A. S. A., 2013, Producing Jatropha oil-based polyol via epoxidation and ring opening, *Industrial Crops and Products*, 50: 563-567.
- [34] Septevani, A. A., Evans, D. A.C., Chaleat, C., Martin, D. J. and 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.
- [35] Aung, M. M., Yaakob, Z., Kamarudin, S. and Abdullah, L. C., 2014, Synthesis and characterization of Jatropha oil – based polyurethane wood adhesive, *Industrial Crops and Products*, 60: 177 – 185.
- [36] Zhang, M., Zhang, J., Chen, S. and Zhou, Y., 2014, Synthesis and fire properties of rigid polyurethane foams made from a polyol derived from melamine and cardanol, *Polymer Degradation and Stability*, 110: 27-34.

- [37] Aydoğmuş, E. and Kamışlı, F., 2018, Characterization of polyurethane produced by vegetable oil based polyols, Academic Works in the Fields of Science, Culture and Art, Gece Kitaplığı, 1: 51-55.
- [38] Zlatanić, A., Petrović, Z. S., and Dusek, K., 2002, Structure and properties of triolein-based polyurethane networks, Biomacromolecules, **3**: 1040-1056
- [39] Mahmoud, A. A., Nasr, E. A. A. and Maamoun, A. A. H., 2017, The influence of polyurethane foam on the insulation characteristics of mortar pastes, Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 5: 49-61.
- [40] Aydoğmuş, E. and Kamışlı, F., 2018, Modeling of rheological behavior of vegetable oils and vegetable oil-based polyols, Academic Works in the Fields of Science, Culture and Art, Gece Kitaplığı, 1: 57-65.
- [41] Aydoğmuş, E. and Kamışlı, F., 2017, The production of polyurethane from waste vegetable oil-based polyols and modelling of rheological properties, Periodicals of Engineering and Natural Sciences, 5: 81-86.
- [42] Kamışlı, F. and Aydoğmuş, E., 2016, Generating of new types of fractal structures and developing of formula for the effective thermal conductivity of fractal porous media, International Journal of Modern Communication Technologies and Research, 4:1-8.
- [43] Aydoğmuş, E., 2012, Gözenekli ortamdaki ısı transferinin fraktal yapılarla modellenmesi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Konya'nın Çeltik ilçesine bağlı Büyükhasan köyünde doğdum. İlkokulu burada, ortaokulu Yunak ilçesinde bitirdim. Lise eğitimini ise Konya'nın Akşehir ilçesinde tamamladım. Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünü 2004 yılında kazandım. Burada 2007 yılında mezun olduktan sonra veteriner ilaç üretimi ve poliüretan imalatı yapan firmalarda birer yıl çalıştım. 2009 yılında Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandım. Yüksek Lisans eğitimine 2009 yılında Kimya Mühendisliği, Temel İşlemler ve Termodinamik bilim dalında başladım. 2012 yılında yüksek lisansı bitirdikten sonra aynı bilim dalında Doktora programına başlayıp 2019 yılında mezun oldum.

