

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EPOKSİTLENDİRİLMİŞ SOYA YAĞINDAN TİOGLİKOLİK ASİT VE
TİOGLİKOLİK ASİT METİL ESTERİ İLE HALKA AÇARAK OLUŞAN
POLİOLLERDEN YENİ POLİÜRETAN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yakup ÇALIKOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Kemal KARADENİZ

Mart 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**EPOKSİTLENDİRİLMİŞ SOYA YAĞINDAN TİOGLİKOLİK ASİT VE
TİOGLİKOLİK ASİT METİL ESTERİ İLE HALKA AÇARAK OLUŞAN
POLİOLLERDEN YENİ POLİÜRETAN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yakup ÇALIKOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

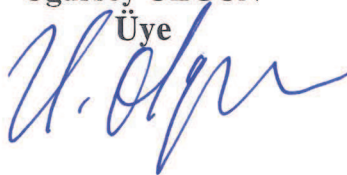
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez .../.../2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

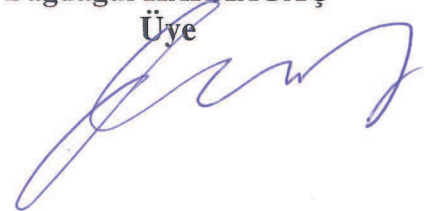
**Yrd.Doç. Dr.
Kemal KARADENİZ
Jüri Başkanı**



**Doç. Dr.
Uğursoy OLGUN
Üye**



**Doç. Dr.
Bağdagül KARAAĞAÇ
Üye**



BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Yakup ÇALIKOĞLU
02.03.2017



TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında ilgi, hoşgörü ve manevi desteğini esirgemeyen beni yönlendiren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Kemal KARADENİZ'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm deneysel çalışmalarım boyunca destek, her türlü malzeme ve madde konularında yardımını esirgemeyen, Arş. Gör. Armağan GÜNSEL, Dr. Barış Seçkin ARSLAN, Dr. Gökay AYDIN ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmalarım sırasında yaşadığım sıkıntı ve zorluklarda yardımını hiçbir zaman esirgemeyen aileme en içten samimiyetimle teşekkür ederim.

İsimlerini sayamadığım ancak tezimin oluşum aşamasında yardımlarına başvurduğum diğer çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu tez Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları Komisyon Başkanlığı tarafından 2015-50-01-023 ve 2013-02-04-054 numaralı projeler ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİ	3
2.1. Polimerler ve Polimer Türlerine Genel Bakış.....	3
2.1.1. Yapılarına göre polimerlerin sınıflandırılması.....	5
2.1.1.1. Homopolimerler	5
2.1.1.2. Kopolimerler.....	5
2.1.2. Polimerlerin meydana geliş şekline göre sınıflandırılması.....	5
2.1.2.1. Kondenzasyon polimerleri.....	5
2.1.2.2. Katılma polimerleri.....	6
2.1.3. Bağ yapılarına göre polimerler	7
2.1.4. Son kullanılış yerlerine göre polimerler.....	7
2.1.5. Fiziksel durumuna göre polimerler	7
2.1.6. İşleme şekli veya çözücülere dayanımlarına göre	7
2.1.6.1. Termoplastikler	7
2.1.6.2. Termoset polimerler.....	8

2.1.7. Kaynaklarına göre polimerler	8
2.1.8. Polimer üretiminde yenilenebilir kaynakların yeri	8
2.1.9. Biyobozunur polimerlerin kullanımı.....	10
2.2. Poliüretanlar	12
2.2.1. Poliüretan polimerizasyon reaksiyonu	14
2.2.2. Gaz çıkışı reaksiyonu ile poliüretan üretimi	15
2.3. Poliüretanların Kullanım Alanları.....	17
2.3.1. Poliüretanların köpük olarak kullanımı	17
2.3.2. Poliüretan fiberlerin kullanımı	17
2.3.3. Poliüretan elastomerlerin kullanımı	17
2.3.4. Poliüretanların kaplama olarak kullanımı	18
2.4. Poliüretan Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	19
2.4.1. İzosiyanatlar	20
2.4.1.1. İzosiyanatların reaksiyonları	21
2.4.2 Polioller.....	24
2.4.2.1. Poliöl çeşitleri	25
2.4.3. Zincir uzatıcılar	26
2.4.4. Köpük yapıcı ajanlar	29
2.4.5. Katalizörler	29
2.5. Epoksitler	31
2.5.1. Bitkisel kökenli yağların epoksitlendirilmesi	32
2.6. Epoksi Halka Açılması.....	34
2.7. Poliüretanların Geri Kazanımları.....	35

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE METOD	38
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar.....	38
3.2. Deneysel Çalışmalar	39
3.2.1. Soya yağının epoksitlendirilmesi.....	39
3.2.2. Tiyoglikolik asit ile açma	40
3.2.3. Glikolik asit ile açma	41
3.2.4. Metil tiyoglikolat ile açma.....	42

3.2.5. Elde edilen polyollerden poliüretan sentezi.....	42
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL BULGULAR	45
4.1. Poliollere ve Poliüretanlara Ait Spektral Veriler.....	45
4.1.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopik verileri	45
4.1.2. Nükleer manyetik rezonans (NMR) verileri	48
4.1.3. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) verileri.....	51
4.1.4. Viskozite ölçümleri	52
4.1.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi	52
4.1.6. Termogravimetrik analiz (TGA) verileri.....	54
4.1.7. X-Ray kırınım analizi (XRD)	55
4.1.8. Taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri.....	56
4.1.9. Poliüretanlara ait mekanik özellikler	57
4.1.10. Kütle spektrumu (Mass).....	57
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	58
KAYNAKLAR.....	59
ÖZGEÇMİŞ	64

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angström
°C	: Santigrat derece
CFC-11	: Trikloro floro metan
CFC-22	: Klorodifloro metan
CH ₄	: Metan
cm ⁻¹	: dalga sayısı birimi
¹³ C-NMR	: Karbon-13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
CO ₂	: Karbondioksit
COOH	: Karboksilik Asit
DABCO	: N,N'-Dimetil etanoamin diazabisiklo oktan
DCM	: Diklormetan
dk	: Dakika
DMF	: N,N-dimetil formamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
e.n.	: Erime noktası
ESBO	: Epoxidized soy based oil (epoksitlenmiş soya yağı)
g	: Gram
FA	: Fatty acid (yağ asidi)
FTIR	: Infrared Spektroskopisi
GA	: Glikolik asit
HDI	: Hekzametilendiizosiyanat
H ₁₂ MDI	: 4,4'-disikloheksilmetan diizosiyanat
HFC-245fa	: Pentakloropropan
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
Hz	: Hertz
IPDI	: İzopron diizosiyanat

kJ	: Kilojoule
M	: Molarite
Mg	: Miligram
MDI	: 4,4'-Difenilmetan diizosiyanat
MHz	: Mega Hertz
mL	: Mililitre
μ L	: Mikrolitre
Mmol	: Milimol
N ₂	: Azot gazı
-NCO	: İzosiyanat
NDI	: Naftalen 1,5-diizosiyanat
NH ₂	: Amin
Nm	: Nanometre
OH	: Hidroksil
PHA	: Polihidroksi Alkonatlar
PLA	: Polilaktik Asit
PMDI	: Polimerik metilen difenil diizosiyanat
ppm	: milyonda bir
PTMG	: Poli(tetrametilen eter)glikol
PU	: Poliüretan
SBO	: Soy based oil (soya yağı)
TDI	: Toluen Diizosiyanat
TG	: Trigliserit
TGA	: Tiyoglikolik asit
TGAME	: Tiyoglikolik asit metil esteri
UV	: Ultra viyole
Δ	: Kimyasal kayma
α	: alfa
B	: beta
XDI	: Ksilendiizosiyanat
vb	: ve benzeri

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Stiren ve polistiren yapısı.....	3
Şekil 2.2. Genel poliüretan reaksiyonu	13
Şekil 2.3. Poliüretan reaksiyon mekanizması	13
Şekil 2.4. Üretan sentezi.....	15
Şekil 2.5. Allofanat sentezi.....	15
Şekil 2.6. Gaz üretim prosesi ile poliüretan eldesi.....	16
Şekil 2.7. Poliüretan eldesi.....	18
Şekil 2.8. Alifatik izosiyanatların rezonans hali.....	20
Şekil 2.9. Aromatik izosiyanatların rezonans hali.....	20
Şekil 2.10. İzosiyanatların polyol ile reaksiyonu	21
Şekil 2.11. İzosiyanatların su ile reaksiyonu.....	21
Şekil 2.12. İzosiyanatların aminlerle reaksiyonu	22
Şekil 2.13. İzosiyanatların ikincil reaksiyonları.....	22
Şekil 2.14. İzosiyanatlardan dimer oluşumu	23
Şekil 2.15. Trimer izosiyanat oluşumu.....	23
Şekil 2.16. İzosiyanat reaksiyonu	23
Şekil 2.17. Poliester polyol oluşum reaksiyonu	25
Şekil 2.18. Polieter polyol oluşum reaksiyonu.....	26
Şekil 2.19. Sert segmentte bulunan zincir uzatıcı etilen glikol ile etkileşimi	27
Şekil 2.20. Epoksi grup	32
Şekil 2.21. Triglicerit yapısı	33
Şekil 2.22. Yağ asitleri yapısı	33
Şekil 2.23. Epoksitlendirme reaksiyon mekanizması	34
Şekil 2.24. Epoksi halka açılma reaksiyonu.....	35
Şekil 2.25. Poliüretanların hidroliz reaksiyonu.....	35
Şekil 2.26. Poliüretanların inorganik asitlerle bozunma reaksiyonu.....	36

Şekil 2.27. Poliüretanların organik asitlerle bozunma reaksiyonu.....	36
Şekil 2.28. Poliüretanların bazik ortamda bozunma reaksiyonu.....	37
Şekil 2.29. Poliüretanların aminoliz reaksiyonu	37
Şekil 3.1 Epoksi soya sentezi	40
Şekil 3.2. Tiyoglikolik asit ile halka açılması reaksiyonu.....	41
Şekil 3.3. Glikolik asit ile halka açılması reaksiyonu	42
Şekil 3.4. Metil tiyoglikolat ile halka açılması reaksiyonu	42
Şekil 3.5. Polyol 1'den poliüretan 1 eldesi	43
Şekil 3.6. Polyol 2'den poliüretan 1 eldesi	43
Şekil 3.7. Polyol 3'den poliüretan 3 eldesi	44
Şekil 4.1. ESBO ve poliollere ait FTIR verileri	46
Şekil 4.2. Poliüretanlara ait FTIR verileri	46
Şekil 4.3. Poliöl 1 ve poliüretan 1'e ait FTIR spektrumları.....	47
Şekil 4.4. Poliöl 2 ve poliüretan 2'ye ait FTIR spektrumları	47
Şekil 4.5. Poliöl 3 ve poliüretan 3'e ait FTIR spektrumları	47
Şekil 4.6. SBO, ESBO ve poliollere ait proton NMR verileri	49
Şekil 4.7. SBO, ESBO ve poliollere ait karbon NMR verileri.....	50
Şekil 4.8. ESBO ve poliollere ait GPC verileri.....	51
Şekil 4.9. ESBO ve poliollere ait DSC verileri.....	52
Şekil 4.10. Poliüretanlara ait DSC verileri.....	53
Şekil 4.11. Poliüretanlara ait TGA verileri.....	55
Şekil 4.12. Poliüretanlara ait XRD verileri	56
Şekil 4.13. Poliüretanlara ait SEM görüntüleri	56
Şekil 4.14. Poliöl 3'e ait kütle spektrumu.....	57

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Kökenlerine göre polimerlerin sınıflandırılması.....	11
Tablo 2.2. Bazı alifatik ve aromatik diizosiyanatların –NCO gruplarının hidroksil gruplarıyla olan reaktiviteleri.....	20
Tablo 2.3. Yaygın kullanılan zincir uzatıcılar	28
Tablo 2.4. Poliüretan üretiminde kullanılan bazı katalizörler.....	30
Tablo 4.1. ESBO, poliol 1, poliol 2 ve poliol 3'ün dinamik viskozitesi.....	52
Tablo 4.2. ESBO, poliol 1, poliol 2 ve poliol 3'e ait donma noktaları.....	53
Tablo 4.3. OH numarası, OH işlevselliği, OH/NCO molar oranları ve PU'ların camsı geçiş sıcaklığı.....	54
Tablo 4.4. Poliüretanların gerilme termogravimetrik analiz sonuçları.....	54
Tablo 4.5. Poliüretanların gerilme özellikleri.....	57

ÖZET

Anahtar kelimeler: Rijit-esnek biyokökenli poliüretan, halka açılması, iki fonksiyonlu bileşikler, glikolik-tiyoglikolik asit, yenilenebilir kaynaklar, bitkisel kökenli poliöl,

Bu çalışmada, epoksitlenmiş soya yağının epoksi halka açılması iki farklı işlevsel gruba sahip olan kimyasallarla yapılarak bio kökenli polioller ve poliüretanların sentezi ilk kez bildirilmiştir. Tiyoglikolik asit (TGA), glikolik asit (GA) ve metil tiyoglikolat (MTGA) ile halka açılması yapılarak bunlar poliüretan sentezinde kullanılmıştır. Hidroksil ve karboksil fonksiyonel gruplarına sahip GA ilk kez epoksi halka açılması için kullanılmıştır. TGA ile elde edilen (poliöl 1), GA ile elde edilen (poliöl2) ve MTGA ile elde edilen (poliöl 3), 4,4'-metilenbis(fenil izosiyanat)(MDI) ile reaksiyona sokularak biyo kökenli poliüretanlar elde edilmiştir. Elde edilen yeni bileşiklerin FT-IR, ¹HNMR, ¹³CNMR ile yapıları belirlendi. SEM, XRD, GPC, DSC, TGA, XRD ölçümleri yapılarak özellikleri belirlenmiştir. Yeni poliüretanların OH/NCO mol oranı 1.85/1'den 2.12/1'e kadar değişen oranlarda hazırlanmış ve bunların esnekten sertliğe doğru gerilme mukavemetleri (3.44-39.7MPa) olarak ölçülmüştür. Aynı poliöl/MDI oranına sahip poliollerden en iyi gerilme özelliklerine sahip olan poliüretanın en yüksek OH işlevselliğine sahip olan poliöl 1 den elde edildiği gözlemlenmiştir.

NEW POLYURETHANE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION FROM EPOXIDIZED SOYBEAN OIL BY RING-OPENING POLYOLS WITH THIOGLYCOLIC ACID AND THIOGLYCOLIC ACID METHYL ESTER

SUMMARY

Keywords: Rigid-flexible biobased polyurethane, Ring opening, Bifunctional compounds, Glycolic-thioglycolic acid, Renewable sources, Biobased polyol.

In this study, polyols of biodegradation type was firstly synthesized from epoxized soybean oil and polyurethanes obtained from epoxy ring opening with chemicals present in two different functional groups. The thioglycolic acid (TGA), glycolic acid (GA) and methyl thioglycolate (MTGA) were used for ring opening reaction and used in polyurethane synthesis. GA having hydroxyl and carboxyl functional groups was used for the first time for epoxy ring opening. Bio-derived polyurethanes were obtained by reacting with 4,4'-methylenabis (phenyl isocyanate) (MDI) by TGA (polyol 1), GA (polyol 2) and MTGA (polyol 3). The new compounds obtained were identified by FT-IR, ¹HNMR, ¹³CNMR, SEM, XRD, GPC, DSC, TGA, XRD combinations. The molar ratio of the new polyurethanes to OH from NCO was prepared from 1.85 / 1 to 2.12 / 1 and their tensile strengths were measured as flexible to hardness (3.44-39.7 MPa). It has been observed that the polyurethane having the best stretch properties of polyols having the same polyol / MDI ratio results in a polyol having the highest OH functionality.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Çevresel endişeler ve artan petrol fiyatları biyo kökenli selüloz, nişasta, doğal yağ, ve şeker gibi yenilenebilir kaynaklardan geliştirilen materyallere olan ilgiyi artırmaktadır [1]. Yenilenebilir kaynaklar ve yenilenebilen kaynaklardan üretilen ürünler hem zararlarının daha az olması hem de çevrenin korunması için tercih sebebi olmaktadır. Bu nedenle yenilenebilir kaynaklar kullanılarak üretilen kimyasallarda tercih sebebi olmaya başlamıştır. Bu kaynaklar kısa sürede yenilenebilme açısından avantajlar sağlamaktadırlar.

Bu amaçla bitkisel kökenli kimyasallarla yapılan çalışmalarda sentezlenen pek çok yeni kimyasal mevcuttur. Epoksitlendirilmiş yağlar, polioller ve poliüretanlar bunlardan bazılarıdır. Halka açma, epoksitlendirilmiş yağların bazı ara ürünlere dönüştürülmesinin yollarından biridir. Epoksi halka açılması için mono-fonksiyonel aminler, alkoller, asit anhidritler ve tioller kullanılmaktadır.

Poliüretan kimyası ilk olarak Alman bilim adamı Otto Bayer tarafından 1937 yılında çalışılmıştır. Otto Bayer poliüretanın babası olarak bilinir. O ve arkadaşları poli katılma reaksiyonunu, diizosiyanatın diol ile katalizör varlığında istenmeyen ürünler olmadan tamamen poliüretana dönüştüğü üçüncü bir yol keşfetmişlerdir [2]. İlk olarak toluen diizosiyanat ile dihidrik alkollerin reaksiyonuyla bazı poliüretanlar üretmiştir. 1940'ta ilk poliüretan (PU) elastomer üretilmiştir [2,3]. Poliizosiyanatlar 1952 yılında ticarileşmiştir, poliüretanların ticari ölçüde 2. Dünya Savaşından sonra toluen diizosiyanat (TDI) ve polyester polyolden üretilmiştir. Bunu takiben (1952-1954) yıllarında değişik türde polyester-poliizosiyanat sistemleri Bayer tarafından geliştirilmiştir [4].

Poliüretanlar yapılarında karbamat grupları (-NHCO_2) içeren moleküllerdir. Üretan grubu diizosiyanat ve poliölün reaksiyonuyla üretilir. 1930 ların sonlarında geliştirilen poliüretanlar bina yalıtımları, spor elbiseleri, yüzey kaplama malzemeleri olarak kullanılmıştır [3].

Poliüretanlar polimer ailesine ait bileşiklerdir. Polimerler makro moleküler yapıda olup monomerlerden meydana gelirler. Poliüretanlar içerdikleri karbamat gruplarına (-NHCO_2) göre karakterize edilirler [3].

Yapmış olduğumuz çalışmada yenilenebilir bir kaynak olan bitkisel kökenli soya yağından epoksi soya elde edildi, daha sonra epoksi soya yağının halka açılması iki fonksiyonel gruba sahip tiyoglikolik asit, glikolik asit ve tiyoglikolik asit metil esterini ile sağlandı. Son olarak elde edilen poliollerden MDI yardımı ile poliüretanlar elde edilerek bu poliüretanların özellikleri incelendi.

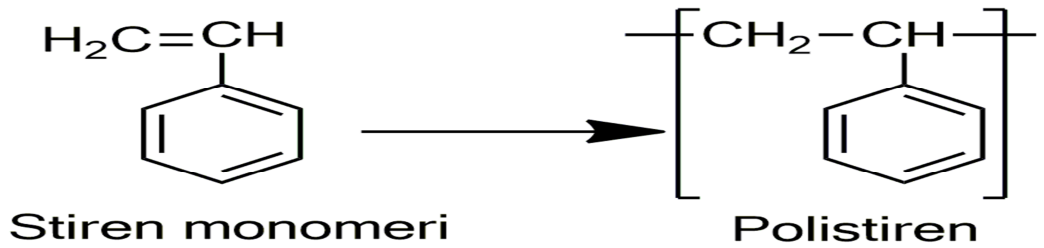
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİ

2.1. Polimerler ve Polimer Türlerine Genel Bakış

Polimer ve monomer terimleri Yunancadan türetilmiştir, poly(çok), mono(tek,bir) ve meros(kısım) anlamına gelmektedir.

Polimerler temelde monomer adı verilen küçük molekülü yapıların birleşerek büyük molekülü yapıları meydana getirmesiyle oluşurlar. Bunlara makro moleküller de denir. Son yıllarda polimerler ve polimer dünyasında pek çok gelişme yaşanmıştır. Aslında polimerler uzun yıllardır hayatımızın içinde olmasına rağmen son yıllarda kullanım alanlarının artması ve sentetik polimerlerin gelişmesiyle polimerlerin günlük hayattaki yeri önem kazanmıştır. Polimerlerin kullanım alanları arttıkça uygun polimerlerin elde edilmesi için gerekli çalışmalar da günden güne artış göstermektedir. Polimerlerin özellikleri şekillerine ve boyutlarına göre farklılık göstermektedir.

Polistiren yaygın olarak kullanılan polimerlerden birisidir. Stiren molekülü çift bağlar içerir. Kimyagerler bu çift bağları açacak metotlar türeterek binlerce stiren molekülünü birbirine bağlamışlardır. Sonuç olarak polistiren molekülünü elde etmişlerdir [5].



Şekil 2.1. Stiren ve polistiren yapısı

Polimerizasyon monomerlerin arka arkaya gelmesiyle oluşur, art arda gelen tekrarlayan birimler polimerleri oluşturur. Bu monomerlerin reaksiyona girerek dimer oluşturması, başka monomerlerin de trimerlere dönüşmesi şeklinde devam eder. Reaksiyonlar dimerler, trimerler veya herhangi bir molekül parçalarının reaksiyon karışımında sürekli olarak reaksiyona girerek daha geniş molekülleri oluşturması şeklinde devam eder. Her iki durumda da, tekrarlayan birimler arasında bir seri bağ oluşur ve elde edilen polimer molekülü polimer zinciri olarak isimlendirilir, bu zincirdeki bağların fiziksel benzerliğini vurgular. Düşük molekül ağırlıklı polimerizasyon ürünleri dimerler, trimerler, tetramerler, vb. oligomerler olarak ifade edilirler. Bunlar genellikle istenmeyen termal ve mekanik özelliklere sahiptirler. Normal bir malzemenin polimer olarak tarif edilebilmesi için yüksek derece polimerizasyonla yararlı özelliklerin gelişmesi gereklidir [5].

1920 lerden önce kimyagerler birkaç binden daha fazla molekül ağırlığına sahip moleküllerin olduğundan şüphe duyuyorlardı. Bu sınırlayıcı bakışa Alman kimyager Hermann Staudinger'in selüloz ve kauçuk gibi doğal bileşiklerle çalışmaları alternatif oldu. Staudinger kauçuk için tekrarlayan izopren yapılarından oluşan bir polimerik yapı formülü elde etti. Staudinger'in bu makalesi 1953 te Nobel ödülü almıştır.

Pek çok doğal materyali tanımak sentetik benzerlerinin özelliklerinin çeşitlendirilmesine olanak sağlamıştır. Aslında bu materyallerin lif, esnek filmler, yapıştırıcılar, boyaya karşı direnç ve sert fakat hafif katı materyallere dönüştürülmesi gibi uygulamaları olmuştur [6].

Polimerler isimlendirilirken en basit tekrar eden birimin yani polimeri oluşturan temel monomerin adına göre isimlendirilir. Polimerler ile polimeri oluşturan monomerin fiziksel ve kimyasal özellikleri de birbirinden farklılık gösterir [6].

2.1.1. Yapılarına göre polimerlerin sınıflandırılması

2.1.1.1. Homopolimerler

Polimer türünün en basit şeklidir ve tek çeşit tekrarlayan birim vardır. Genel olarak yapıları $X(A)_nY$ şeklinde gösterilebilir. X ve Y polimerin başlangıç kısmındaki ve bitiş kısmındaki tekrarlanan birimden farklı olan kısmı gösterir [6].

2.1.1.2. Kopolimerler

Bu polimerlerde tekrarlayan grup sayısı iki veya daha fazladır. Genel yapısı $X(A)_n(B)_mY$ şeklinde gösterilir. Bunlarda aralarında doğrusal ve doğrusal olmayan kopolimerler olarak adlandırılırlar [6].

Doğrusal kopolimerlerde, kopolimeri oluşturan birimlerin dizilişine göre; artarda kopolimerler, blok kopolimerler, rastgele kopolimerler olarak adlandırılırlar [6].

Doğrusal olmayan kopolimerler ise; dallanmış kopolimerler, aşı (graft)kopolimerleri, çapraz bağlı ve üç boyutlu ağ yapıdaki kopolimerler olarak adlandırılırlar [6].

2.1.2. Polimerlerin meydana geliş şekline göre sınıflandırılması

Polimerler meydana geliş şekillerine göre basamaklı (kondenzasyon) ve katılma polimerleri olarak ikiye ayrılırlar.

2.1.2.1. Kondenzasyon polimerleri

Bu polimerlere yoğunlaşma polimerleri de denir. Bu polimerler oluşurken basamaklı ve yavaş şekilde tepkimeler meydana gelir. Bu polimerler reaksiyon mekanizmalarına göre üç grupta incelenir [6].

İki Farklı Molekülün Polimerleşmesi Şeklinde; iki veya daha fazla işlevsel grubun bir araya gelmesiyle daha büyük moleküller meydana gelir. Bu esnada su, alkol, hidrojen klorür gibi küçük moleküller açığa çıkar [6].

Bir Molekülün Polimerleşmesi Şeklinde; iki işlevsel grup içeren molekülün birbiriyle polimerleşmesi ile meydana gelirler [6].

Halka Açılması Şeklinde Polimerleşme; Eterler, amitler ve esterlerin halkalı bileşiklerinin halkalarının bir başlatıcı yardımıyla halkanın açılarak birbirlerine bağlanması şeklinde oluşan polimerlerdir [6].

2.1.2.2. Katılma polimerleri

Katılma polimerleri genellikle çifte bağ içeren moleküllerin reaksiyonuyla oluşurlar. Mekanizmalarına göre ikiye ayrılırlar [6].

Radikalik polimerleşme; radikal oluşturucular kullanılarak tepkime başlatılır. Polimer zinciri bu oluşan radikaller üzerinden genişler [6].

İyonik polimerleşme; iyonik başlatıcılar katyon veya anyon oluşturacak şekilde bu başlatıcılarla reaksiyona girerler [6].

Katyonik polimerleşmede başlatıcı olarak Lewis asitleri (AlCl_3 , CdCl_2 , ZnCl_2 , BF_3 , TiBr_4 , FeCl_3 , SnCl_4 , gibi), protonlu asitler (HCl , H_2SO_4) veya karbokasyon tuzları ($\text{C}_7\text{H}_7^+[\text{PF}_6]^-$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+[\text{SbCl}_6]^-$) kullanılır [6].

Anyonik polimerleşme ise kuvvetli bazlar (RLi , NaNH_2) veya Grignard bileşikleri (RMgX) gibi bileşiklerin tekrarlayan birime katılarak bir anyon (karboanyon) oluşturur ve tepkime bu karboanyon üzerinden yürür. Diğer bir yöntemde ise Sodyum metali gibi bir elektron verici molekülden bir elektronun tekrarlanan birimin çift bağına aktarılması ile radikal anyon oluşur ve polimerleşme meydana gelir [6].

2.1.3. Bağ yapılarına göre polimerler

Bağ yapılarına göre polimerlere genel bir sıralama yapmak gerekirse doğrusal polimerler, dallanmış polimerler ve çapraz bağlı polimerler olarak sınıflandırabiliriz.

2.1.4. Son kullanım yerlerine göre polimerler

Polimer malzemeler gündelik hayatta çok geniş kullanım alanlarına sahiptirler bunları; Plastikler, kauçuklar, fiber malzemeler, kaplama malzemeleri, yapıştırıcılar şeklinde sıralayabiliriz. Hemen hemen hayatımızın her alanına girmiş olan polimer malzemelerin kullanım alanları her geçen gün artış göstermektedir.

2.1.5. Fiziksel durumuna göre polimerler

Fiziksel durumlarına göre polimerleri amorf, kristalin ve yarı kristalin olarak sınıflandırabiliriz.

2.1.6. İşleme şekli veya çözücülere karşı dayanımlarına göre

İşleme şekillerine göre bakıldığında polimerleri termoplastikler ve termoset plastikler olarak sınıflandırabiliriz.

2.1.6.1. Termoplastikler

Termoplastik polimerlere bakıldığında çoğunlukla lineer polimerler olduğu görülmektedir. Bu plastikler ısıtıldıklarında yumuşarlar ve soğutulduklarında sertleşirler. Bu esnada bağlarda herhangi bir kopma meydana gelmez. Bu sayede ısıtılarak şekil verilebilirler. Tekrar ısıtıldıklarında yumuşayıp şekil verilebilir hale gelebilirler [7].

2.1.6.2. Termoset polimerler

Termoset plastikler ısıtıldıklarında şekil verilebilir ve soğutulurlar. Fakat termoplastiklerden farklı olarak tekrar ısıtıldıklarında (çok yüksek sıcaklıklar hariç) yumuşamaz ve şekil verilemezler [7].

2.1.7. Kaynaklarına göre polimerler

Polimerlere kökenleri açısından baktığımızda doğal, yarı sentetik ve sentetik polimerler olarak sınıflandırmak mümkündür. Doğal polimerler canlı varlıkların yapılarında oluşurlar kauçuk, nişasta, protein gibi doğada hazır halde bulunan maddeler örnek olarak verilebilir. Yarı sentetik polimer ise doğal polimerin yapılarının değiştirilmesi elde edilen polimerlerdir. Sentetik polimerler ise polimer sentez yöntemleri ile elde edilmiş polimerlerdir. Sentetik polimerlerin çoğunun kaynağı petrol ürünleridir.

İlk sentetik polimer 1909 yılında “Bakalit” adıyla Leo Beakeland tarafından üretilmiştir. Daha sonra farklı bilim adamlarının çalışmaları ile ilk sentetik fiber olan Rayon elde edilmiştir. Polistiren, naylon, sodyum poliakrilat, poliüretanlar ve pek çok sentetik polimer ilerleyen yıllarda sentezlenmiştir [8].

Doğal polimerler pek çok formda bulunabilirler, hayvan boynuzları, kaplumbağa kabuğu, ağaç reçineleri, asfalt ve zift organik materyallerin destilasyonları ile elde edilir. En kullanışlı doğal polimer hevea ağacının öz suyundan elde edilen kauçuktur.

2.1.8. Polimer üretiminde yenilenebilir kaynakların yeri

Polimer sentezinde kullanılan önemli ticari kimyasalların büyük çoğunluğu petrolden elde edilen aromatik bileşiklerdir. Fakat son yıllarda artan çevresel kaygılar nedeni ile yenilenebilir kaynaklardan polimerler elde edilmeye başlanmıştır. Son zamanlarda epoksi reçineler, fenol reçineler, doymamış polyesterler ve kompozitler gibi biyo kökenli termoset reçineler üzerine yoğunlaşmaya başlanmıştır [9].

Pek çok endüstriyel temel kimyasal tedarikçisi sürdürülebilir alternatif kaynak arayışı içerisinde. Poliüretan endüstrisinde, poliol tedarikçileri hammadde olarak petrokimyasal hammaddelerle birlikte doğal kaynakların değerlendirilmesine çalışmışlardır. Son yıllarda petrol kökenli kimyasallar yerine yenilenebilir kaynak kullanımına doğru büyük bir değişim yaşanmıştır. Yenilenebilir kaynaklar olarak soya yağı, kanola yağı ve ayçiçek yağı gibi bitkilerin tohumlarından elde edilen trigliseritler temel alınmıştır [10].

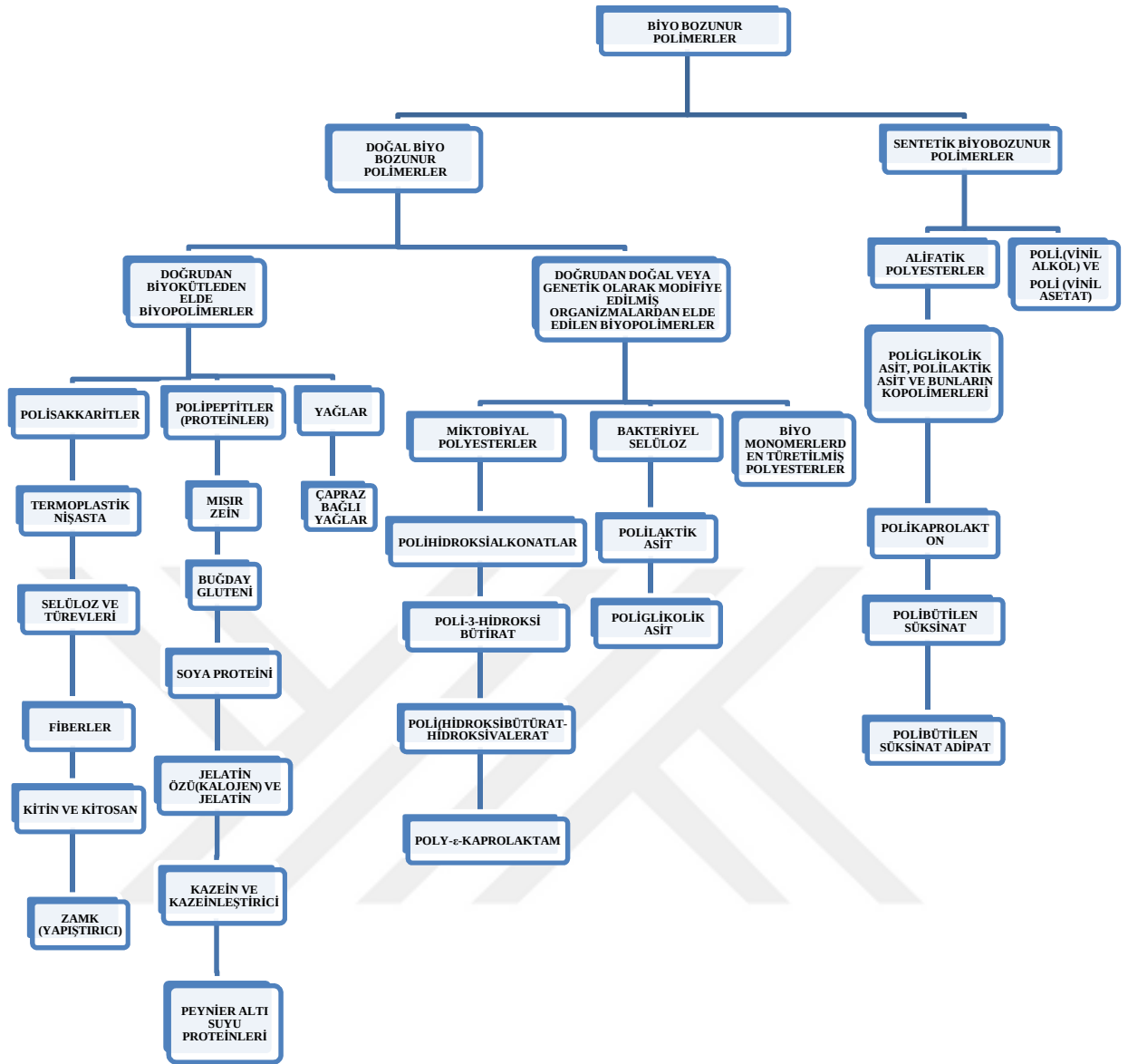
Biyo polimerler şuanda polimer pazarında küçük bir yer tutsa da giderek büyümektedir. Bu materyallerden bazıları onları sentetik polimerlere karşı üstün kılacak eşsiz özelliklere sahiptir, özellikle tıpta biyo-uyumluluk ve biyo bozunurluk açısından güçlüdürler. Genel olarak yenilenebilir biyo materyallerin kullanımında üç ana strateji vardır. Birincisi biyokütle olarak kullanmak (odun, saman, mantar) veya biyokütle bileşenleri (fiberler, doğal kauçuk, selüloz, şeker, yağ, nişasta) olarak kullanma. İkinci seçenek olarak bu kaynakları fermentasyon içeren endüstriyel biyoteknolojiyle (beyaz teknoloji) veya kimyasal metotlarla yeni bileşiklere çevrilmesidir. Örneğin polihidroksi alkanolatlar (PHA), biyoselüloz, ksantan, ipek ve politiyo esterler yeniden bağlayıcılar veya yabani tip mikroorganizmalarla bitkilerden elde edilen karbonhidratlarla fermentasyon yardımı ile, polilaktik asit (PLA), polikaprolakton, politrimetilen tereftalat ve polibütilen süksinat gibi polyesterler ile kimyasal polimerizasyon kullanılarak üretilen kısmen yenilenebilir ve fermante edilebilir. Üçüncü seçenek olarakta biyopolimer veya polimerlerin yapıtaşlarının transgenik (genetiği değiştirilmiş) bitkilerden elde edilmesidir [11].

Sentetik polimerlerin ortaya çıkardığı bir başka sorun ise plastiklerin geri dönüşümlerinin artmasına rağmen bunların parçalanamayan maddelerinin ciddi tehlikeler ve kirlilikler ortaya çıkarmasıdır. Bu açıdan bakıldığında atılmaya devam eden plastik atıklarının depolanması sorunundan dolayı biyo bozunur olmayan polimerik malzemeler yerine biyo bozunur malzemelerin kullanımı ihtiyacını ortaya çıkarır [12].

2.1.9. Biyobozunur polimerlerin kullanımı

Biyobozunur polimerler bozunabilen ve katabolize olan polimerler olarak tanımlanır, zamanla bunlar bakteri, mantar ve algler gibi doğal mikroorganizmalar tarafından karbondioksit ve suya kadar bozunurlar. Ayrıca bu polimerler bozunduklarında çevre için zararlı herhangi bir madde meydana getirmezler. Genellikle, doğal materyaller (polisakkaritler, proteinler ve bakteriyel polyesterler) veya yapısında hidrolize olan bağlar içeren poliamitler, poliüretanlar, poliüreler, polieterler, polianhidritler, polipeptitler (ve eş kopolimerler) gibi sentetik polimerler biyo bozunurluk için ilgi çeken birer adaydırlar [12]. Çeşitli biyobozunur polimerler ailesi içinde alifatik polyesterler hidrolitik ve/veya enzimatik halka ayrılması ile çoğu zaman hidroksi karboksilik asit verirler. Bakterilerle ayrışabilen polimerler köken ve sentez metodu, bileşenleri, işleme yöntemi, ekonomik önemi, uygulama alanına göre sınıflandırılabilir. Kökenlerine göre bakterilerle, ayrışabilen polimerleri doğal kaynaklardan elde edilen doğal polimerler ve yağlardan elde edilen sentetik polimerler olarak ikiye ayrılırlar [13].

Genel olarak polimerlerin bozulması termal aktivasyon uyarılması, oksidasyon, fotoliz, radyoliz ve hidroliz vasıtasıyla ana zincirin veya yan zincirlerin açılmasıyla meydana gelir [14]. Ayrıca biyolojik olarak polimerler hücre içi ve dışı olmak üzere iki şekilde bozunmaya uğrarlar. Hücre dışı parçalanmalarda endo ve ekzo enzimler yardımıyla aerobik veya anaerobik koşullarda biyokimyasal bozunmalar meydana gelir. Endo enzimler polimerin iç kısımlarını parçalayarak molekül ağırlığını düşür, ekzo enzimler ise polimerin uç kısmında bulunan birimleri parçalarlar bu işlem endo parçalanmaya oranla daha yavaş gerçekleşir. Parçalamayı gerçekleştiren enzimler karboksilik asit (COOH), amin (NH₂) ve hidroksil (OH) gibi hidrofilik gruplar taşıyan molekül ağırlıkları yüksek proteinlerdir. Burada enzimlerin etkisi ile hidrolizlenme ya da yükseltgenme mekanizması ile polimerler parçalanır. Bozunma esnasında nem, oksijen ve minerallerin organizmaya göre sıcaklığı 20-60°C, pH ise 5-8 arasında olmalıdır. İkinci aşamada hücre içine girebilecek kadar küçülmüş olan oligomerler mineralizasyon ile enerji kazanır bu esnada CO₂, CH₄, N₂ gibi gazlar, tuzlar, H₂O, mineraller ve organik atıklar açığa çıkar [15]. Biyobozunur olmayan



Tablo 2.1. Kökenlerine göre polimerlerin sınıflandırılması

polimerlerin neden olduğu “beyaz kirlilik” ve bunların özellikle biyomedikal alanındaki kullanımlarının neden olduğu endişelere karşı alifatik polyesterlere olan ilgi giderek artmaktadır [16].

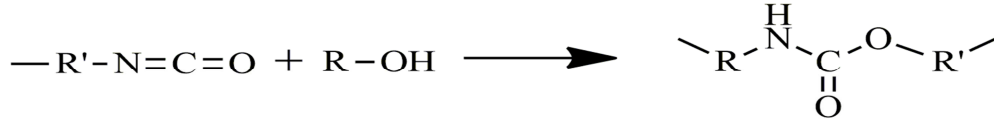
2.2. Poliüretanlar

Poliüretan ilk defa 1937 yılında Otto Bayer ve arkadaşları tarafından Almanya Leverkusen'deki I.G. Farben laboratuvarında keşfedilmiştir. İlk çalışmalar alifatik diizosiyanat ve diaminin poliüre olarak şekillendirilmesi üzerineydi, bu çalışmalar alifatik diizosiyanat ile glikolden ilginç özelliklere sahip poliüretan elde edene kadar sürdü. 1952 de poliizosiyanatlar ticari olarak uygun hale geldi, daha sonra (2.Dünya Savaşı) polyester polyoller ve toluen diizosiyanat (TDI) karışımından elde edilen poliüretanlar ticari olarak kullanıldı. 1952-1954 yıllarında ise farklı polyester-diizosiyanat karışımlarının Bayer tarafından geliştirilmesi bunu takip etti [17].

Daha sonraları düşük maliyetleri, hidrolitik stabilite, kullanım kolaylığı gibi nedenlerden dolayı polyester polyoller yerini polieter polyollere bırakmaya başladı. 1956 yılında Poli(tetrametilen eter)glikol (PTMG) ile tetrahidrofuranın polimerizasyonu Du Pont tarafından gerçekleştirilerek ilk ticari polieter poliölün üretimi yapıldı. 1957 yılında ise Dow Chemical ve BASF polialkilene polyolleri üretti. PTMG, 4,4'-difenilmetandiizosiyanat (MDI) ve etilen diamin karışımından likra adı verilen elastan, Du Pont tarafından üretildi. Sonraki yıllarda esnek poliüretan köpükler, katı poliüretan köpükler (poliizosiyanurat), şişirme maddeleri, polieter polyoller, polimerik metilen difenil diizosiyanat (PMDI) gibi polimerik izosiyanatlar bunları takip etti. PMDI içeren poliüretanların (PU) termal direnç ve alev geciktirme özelliklerinin olduğu anlaşıldı [17].

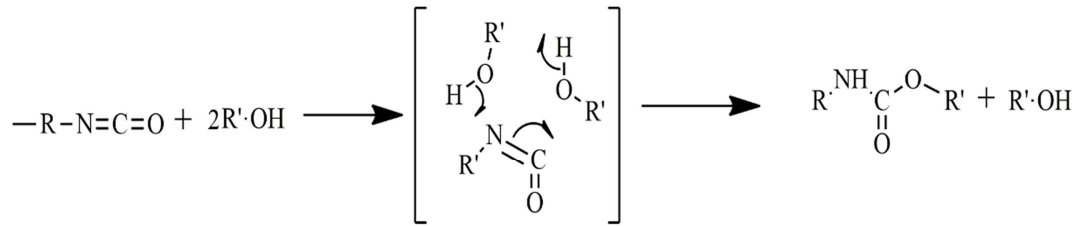
Poliüretan malzemeler yıllık 12 milyon tonluk üretim kapasitesine sahiptir (2007). Poliüretanlar bir ya da daha fazla polihidroksil bileşikleri ve bir veya daha fazla diizosiyanatlar veya poliizosiyanatlardan üretilirler. Hammaddeler petrolden birkaç adımda elde edilir (veya son zamanlarda yenilenebilir kaynaklar kullanılmaktadır), böylece geniş bir ticari hacme sahiptir. Bunun yanı sıra poliüretan atıklarının fiziksel ve kimyasal geri kazanılması ile ilgili çalışmalar yapılmıştır [18].

Poliüretanlar kondenzasyon polimerleri ailesine aittir. Poliüretanlar çok hidroksilli bileşiklerin izosiyanat ile reaksiyonundan elde edilir [18].



Şekil 2.2. Genel poliüretan reaksiyonu

Temel olarak poliüretan bir H-aktif bileşiğin bir izosiyanat bileşiği ile reaksiyonundan oluşur. Bu reaksiyonun mekanizmasında H-aktif bileşiğinden bir protonun izosiyanattaki azot atomuna aktarılması şeklinde gerçekleşir. Bu reaksiyonlar otokatalitiktir. Üretan grubundaki azotun üzerinde bulunan serbest elektron çiftleri katalitik tür olarak görev yapar ya da katalize edilir. Poliüretan üretiminde yaygın olarak N,N-dimetil sikloheksil amin, N,N-dimetilpiperazin, N,N'-dimetil etanoamin, diazabisiklo oktan(DABCO), N,N,N',N'-tetrametil bütan diamin, dibütil kalay dilaurat, organik titanyum bileşikler, bizmut, kurşun katalizörleri kullanılır [18].



Şekil 2.3. Poliüretan reaksiyon mekanizması

Her bir poliüretanın özelliklerini belirleyen polioller gruplarıdır. Özellikler öncelikle uygulama sıcaklığı ve elastikiyete göre seçilir. Poliüretanların esnek ya da rijit olmaları poliollerin bağ uzunluğu, aromatik ya da alifatik yapıda olmaları, ester veya eter gruplara, hidroksil grupların işlevselliğine bağlıdır. Poliüretanlar tamamen farklı hammaddelerden yapılmış olsalar bile benzer özellikler gösterebilirler. Uzun zincirli polioller -polyester polioller, polieter polioller, polikaprolaktonlar, polikarbonat polioller- esnek poliüretanların üretiminde kullanılırlar, ilk olarak esnek köpükler, elastomerler, hücresel elastomerler veya tek parça köpüklerin hazırlanmasında da kullanılırlar [18].

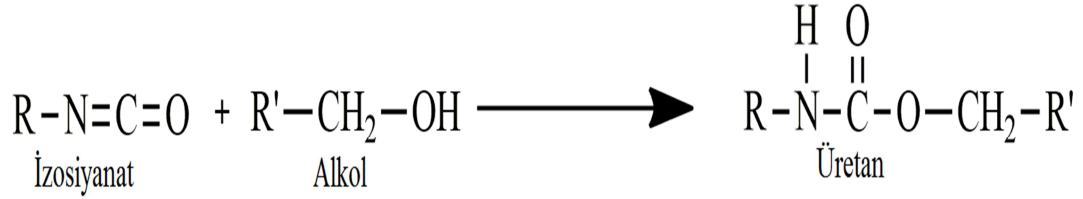
Kısa zincirli polioller ise katı köpüklerin üretiminde ayrıca poliizosiyanurat köpükler, dolgu macunu, kaplama malzemesi veya yapıştırıcı üretiminde kullanılırlar. Katı poliüretanların üretiminde genellikle işlevselliği üç ile yedi arasında olan polieter alkoller veya fonksiyonelliği iki olan aromatik polyester polioller kullanılır. Son zamanlarda iki veya daha fazla poliölün birleştirildiği formüller geliştirilmiştir, genellikle polyester ve polieter polioller kullanılırken yine son yıllarda doğal yağlar veya doğal yağlardan türetilmiş polioller kullanılmaktadır [18].

Ticari poliüretanların üretilmesinde temelde iki çeşit hammadde kullanılır, bunlar sıvı izosiyanat ve sıvı poliöl reçinedir. Poliüretan köpük üretimlerinde 2 tür proses yer almaktadır. Bunlardan birincisi üç boyutlu ağ poliüretan yapısının polimerizasyon reaksiyonu, ikincisi ise gaz üreten polimerizasyon reaksiyonları ile poliüretan yapısının genişletilmesidir [19].

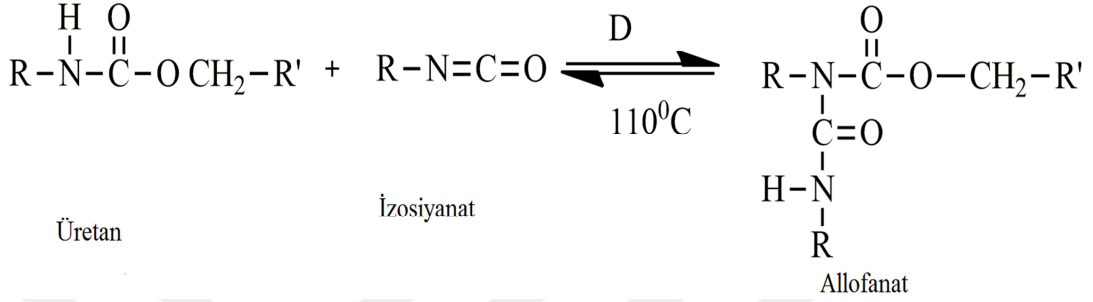
Bunun yanında poliüretanların üretiminde izosiyanatsız sistemlerde kullanılmaktadır. Bu konuda önemli alternatif metotlar geliştirilmiştir. Çevre dostu bu metotlarda poliüretanlar izosiyanatsız metotlarla üretilmiştir. Bis(kloroformatlar)'ın diaminlerle, adiponitrilkarbonatların diol veya poliollerler, üretan difenollerin fosgenlerle, siklik karbonatların aminlerle reaksiyonundan izosiyanatsız poliüretan üretme çalışmaları yapılmıştır. Çevre dostu olmalarına rağmen düşük polimerizasyon derecesi yüzünden bu metotlar daha az tercih edilmiştir. Daha sonra yapılan çalışmalarda diaminlerle siklik karbonatlardan hidroksipoliüretanların üretilmesinin geleneksel poliüretan üretimine alternatif bir metot olduğu görülmüştür [24].

2.2.1. Poliüretan polimerizasyon reaksiyonu

Bu reaksiyon bir alkol ile izosiyanatın poliüretan oluşturmalarıdır. Bu reaksiyonlarda ısı değeri yaklaşık olarak 100kj/mol üretan şeklindedir. Üretan grubundaki azot atomunun yanında bulunan hidrojen izosiyanat ile katılma tepkimesi vererek allofanat meydana getirir [19].



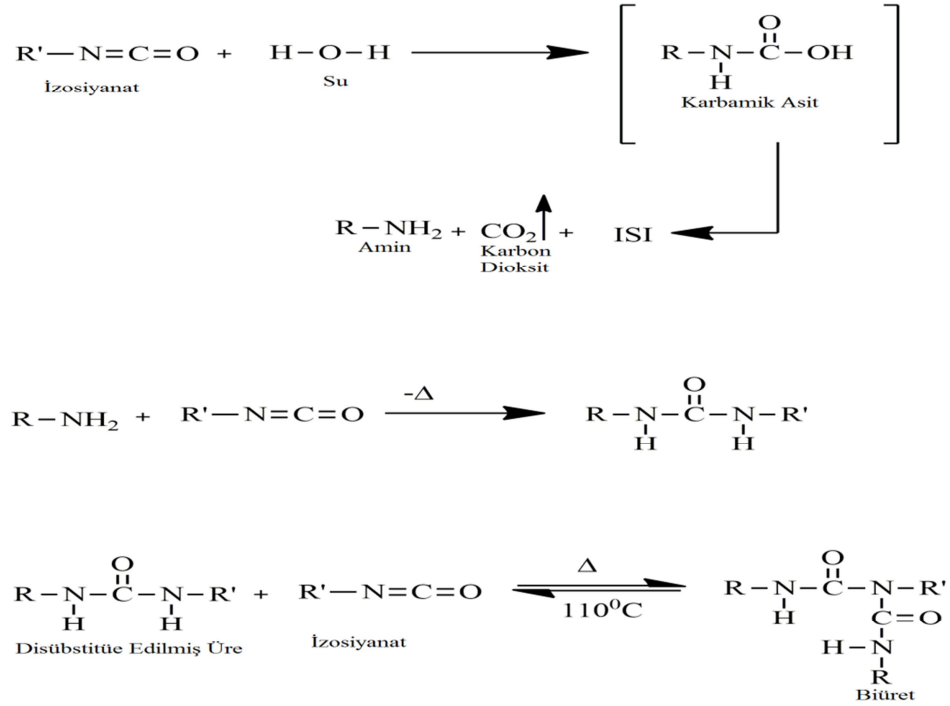
Şekil 2.4. Üretan sentezi



Şekil 2.5. Allofanat sentezi

2.2.2. Gaz çıkışı reaksiyonu ile poliüretan üretimi

Köpük elde etmek için poliüretan polimer şişirilmeli ya da gaz oluşturan materyaller ile şişirilmesi sağlanmalıdır. İki çeşit gaz çıkışı prosesi mevcuttur. Bunlardan birisi fiziksel gaz çıkış prosesidir ve bu proseste düşük kaynama noktasına sahip CFC-11 (triklorofloro metan), CFC-22 (florodikloro metan), HFC-245fa (pentakloro propan), metil format ve pentan gibi şişirme ajanı vakumlanarak şişme sağlanır. Fakat çevreye zararlı etkileri nedeniyle CFC ve HFC kullanımı yasaklanmıştır. Kimyasal gaz çıkış prosesinde ise bir izosiyanatın su ile reaksiyonundan karbondioksit üretmesiyle şişme sağlanır. Bu reaksiyonun ara ürünü termal olarak kararsız olan karbamik asittir, karbamik asit kendiliğinden amin ve karbondioksite parçalanır. Reaksiyonun devamında fazladan izosiyanat ile disüstitüe edilmiş üre elde edilir. Her bir mol su için yaklaşık 196 kJ ısı gereklidir. Reaksiyonun devamında disubstitüe üre ve ilave izosiyanat ile biüre elde edilir [19].



Şekil 2.6. Gaz üretim prosesi ile poliüretan eldesi

Poliüretanlar genellikle yumuşak ve sert kısım olmak üzere 2 kısımdan oluşur ve yumuşak kısmı polyester veya polieter polioller oluştururken sert kısım zincir uzatıcılardan veya izosianatlardan meydana gelir. Bu bileşenlerden elde edilen son ürünün özellikleri karışım oranlarına göre değişiklik gösterir. Burada son ürünün mekanik özelliklerini belirlemek için çapraz bağlanma oranı da önemlidir. Çapraz bağlanma miktarı arttıkça esneklik azalır. Poliüretanların termal dayanıklılıkları genellikle düşüktür fakat çapraz bağlanma miktarı arttıkça termal dayanıklılıkları da artış gösterir. Bunun yanı sıra termal özelliklerin artırılması için ana zincire imid gibi heterosiklik bileşikler bağlanabilir [20].

Poliüretanların kullanım alanlarına bakıldığında ticari olarak pek çok alanda kullanıldığı göze çarpar. Poliüretanlar mobilya, yapı malzemesi, yapıştırıcı, elastomer, yapay organ, boya, tıbbi malzemeler, kaplama, fiber üretimi için kullanılırlar. Poliüretanlar sentezlenmeleri esnasında kullanılan hammaddelere göre birbirinde değişik mekanik ve fiziksel özelliklere sahip olurlar kullanılan hammadde türüne göre doku uyumluluğu sağlayabilir ve tıbbi malzeme, yapay organ olarak kullanılırlar [21].

2.3. Poliüretanların Kullanım Alanları

Poliüretanları kullanım alanlarına göre dört grupta inceleyebiliriz. Bunlar; köpükler, elastomerler, fiberler ve kaplamalardır [21].

2.3.1. Poliüretanların köpük olarak kullanımı

Köpük poliüretanlar esnek ve katı poliüretanlar olarak ikiye ayrılırlar. Katı poliüretanlar su yalıtım malzemesi, ısı yalıtım malzemesi ve içi boş olan materyallerin ağırlıklarının artırılmadan kuvvetlendirilmesinde kullanılırlar. Esnek poliüretanların sağlam ve dayanıklı olmaları nedeni ile oturma grupları araba koltukları ve yatak üretiminde kullanılırlar [21]. Esnek poliüretanlar uzun zincirli poliollerden, katı poliüretanlar ise kısa zincirli poliollerden elde edilir [10].

2.3.2. Poliüretan fiberlerin kullanımı

Fiber olarak kullanılan poliüretanlar esnek, dayanıklı ve hafif olmalarından dolayı tekstil sektöründe mayo kumaşlarında kullanılmaktadır [21].

2.3.3. Poliüretan elastomerlerin kullanımı

Poliüretanların elastomer olarak kullanılmasının nedenlerinin başında yüksek mukavemet, aşınmaya karşı direnç gelmektedir. Ayrıca poliüretan elastomerler çözücülere karşıda dayanıklıdırlar. Ayakkabı tabanı yapımı, ağır vasıta tekerlekleri yapımı, silindir, dişli üretimi, mühendislik araç-gereçlerinin yapımında kullanılırlar. Düşük sıcaklıkta bükülebilme ve boyanabilme özelliğinden dolayı otomotiv sektöründe çamurluk ve siper olarak kullanılmaktadır [21].

2.3.4. Poliüretanların kaplama olarak kullanımı

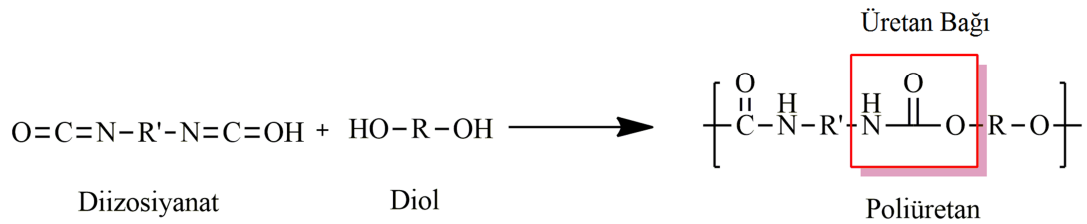
Poliüretan kaplamalar esnek ve aşınmaya karşı dayanıklı olmalarından dolayı zemin kaplama uygulamalarında, otomotiv denizcilik, havacılık malzemelerinde, film yapıştırıcılarında kullanılmaktadır [21].

Esnek poliüretanlar blok kopolimerler olup elastik özelliklerini “sert blok” ve “yumuşak blok” olarak adlandırılan fazların ayırımına borçludurlar. Sert blok katıdır ve sertliğini içerdiği çapraz bağlardan alır. Yumuşak blok esneyebilen bağlara sahiptir ve elastik polimer verir [22].

1960 tan beri poliüretanların hazırlanmasında yüksek oranda doymamış bağ içeren bitkisel yağların kullanımı değerlendirilmiştir. Ayçiçeği, palmye, kolza tohumu yağı özellikle de kastor ve soya yağının içerdikleri çift bağlar hidroksil bağlı gruplar haline dönüştürülmüştür. Reaktanlara ve sürece göre poliüretan polimerler elastomer, köpük veya araç koltukları, mobilya, paketlenme malzemeleri ve medikal malzeme gibi plastiklerin üretiminde kullanılırlar [22].

2.4. Poliüretan Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Üretan fonksiyonel gruplar temel olarak izosiyanat ve alkol reaksiyonundan elde edilir. Bifonksiyonel izosiyanat ve diollerin kullanımı ile poliüretanlar elde edilir [23,24]. Dioller iki adet hidroksil grubu içeren moleküllerdir. Bunlar propilen oksit veya etilen oksidin hidroksil veya amin grubuna baz katalizör ilavesiyle elde edilir veya adibik asit gibi bir asidin glikol ile poli esterifikasyon reaksiyonuyla elde edilirler [24].

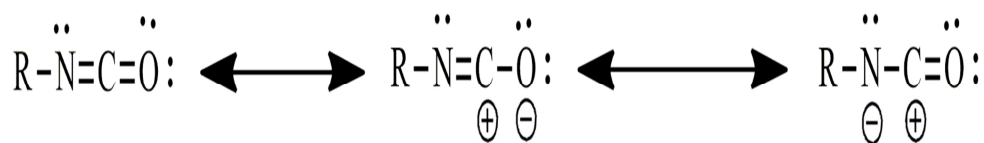


Şekil 2.7. Poliüretan eldesi

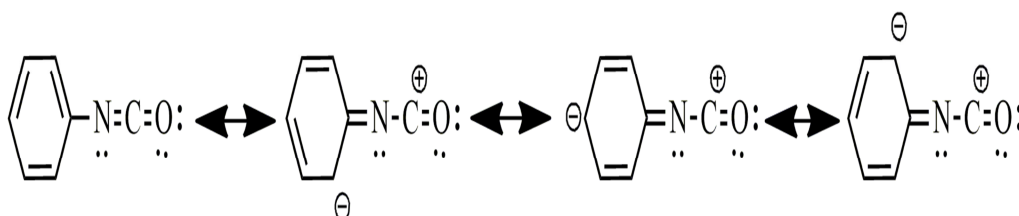
2.4.1. İzosiyanatlar

İzosiyanatlar polimer yapımında kullanılan reaktiflikleri yüksek kimyasallardır. İzosiyanatlar her bir molü iki adet izosiyanat grubu içeren işlevsel maddelerdir. Toluen diizosiyanat (TDI) aromatik bir bileşiktir, alifatik izosiyanatlara göre hidroksil gruplarıyla daha hızlı reaksiyon verir ve UV ışığına karşı daha karardır %48 siyanat grubu mevcuttur. Difenilmetan diizosiyanat (MDI) UV ışığına karşı son derece dayanıklıdır %3-30 arasında siyanat grubu mevcuttur. Hekzametilen diizosiyanat (HDI) alifatik bir izosiyanattır ve hidroksil gruplarıyla aromatik izosiyanatlara oranla daha yavaş reaksiyon verir. Çoğunlukla kaplama amaçlı esnek kaplama elde edilmesinde kullanılır ve %3-30 siyanat grubu ihtiva eder [25].

Buna göre poliüretan üretiminde yaygın olarak kullanılan alifatik ve aromatik izosiyanatlar; toluen diizosiyanat (TDI), metilen difenil diizosiyanat (MDI), ksilen diizosiyanat (XDI), naftalen 1,5-diizosiyanat (NDI), 1,6-hekzametilen diizosiyanat (HDI), izopron diizosiyanat (IPDI), 4,4'-disikloheksilmetan diizosiyanat (H_{12} MDI), norbornan diizosiyanat (NDI) olarak sıralayabiliriz. Alifatik izosiyanatların rezonanslarına bakıldığında $-N=C=O$ grubunun reaktivitesinin nükleofiller tarafından saldırıya uğrayan karbon atomundan ve elektrofiller tarafından saldırıya uğrayan oksijen ve azot atomlarından kaynaklandığı görülür. Elektron çekici R grupları $-NCO$ grubunun reaktivitesini artırırken elektron verici R grupları reaktiviteyi azaltır. Eğer R grubu aromatik bir grup ise negatif yük aromatik halka üzerinden delokalize olur ve elektronları temin eder. Bu yüzden aromatik izosiyanatlar alifatik ve sikloalifatik izosiyanatlardan daha reaktiftirler. Farklı izosiyanatların reaktiviteleri Tablo 2.2 de verilmiştir. İzosiyanatlardaki $-NCO$ gruplarının reaktiviteleri birbirinden farklıdır. K_1 bir diizosiyanattaki hidrojen aktif molekülü ile ilk reaksiyona girip üretan izosiyanata dönüştüren ilk $-NCO$ grubunun reaktivitesidir ve K_2 izosiyanat grubundaki daha düşük reaktivitedeki $-NCO$ grubudur [26].

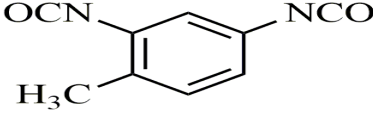
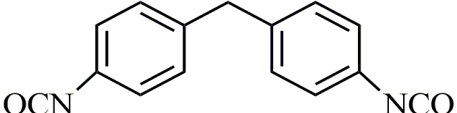
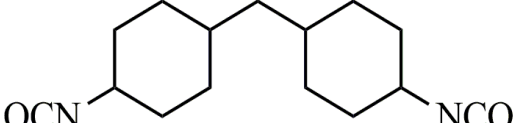


Şekil 2.8 Alifatik izosiyanatların rezonans hali



Şekil 2.9. Aromatik izosiyanatların rezonans hali

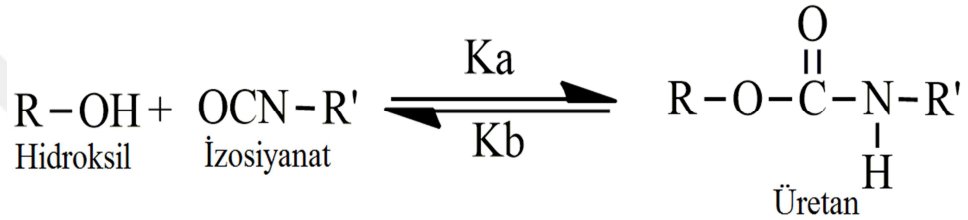
Tablo 2.2. Bazı alifatik ve aromatik diizosiyanatların –NCO gruplarının hidroksil gruplarıyla olan reaktiviteleri

Diizosiyanat	K ₁	K ₁ /K ₂
 2,4-TDI	400	12.121
 4,4'-MDI	320	2.909
 HDI	1	2.000
 H₁₂MDI	0.57	1.425

2.4.1.1. İzosiyanatların reaksiyonları

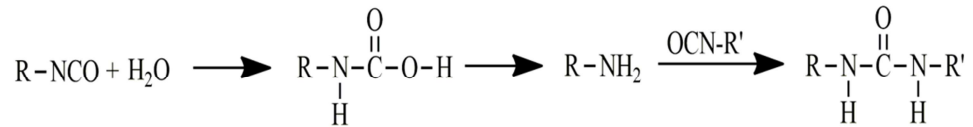
İzosiyanatların birincil reaksiyonları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

Polioller ile: İzosiyanatların poliollerle olan katılma reaksiyonları ekzotermiktir. Birincil hidroksil gruba sahip alifatik polioller en reaktif olanlardır. Birincil hidroksilli poliollerin reaksiyon hızları ikincil hidroksilli poliollerin reaksiyonlarından on kat daha hızlıdır. Fenoller izosiyanatlar ile daha yavaş reaksiyon verirler ve onların bağları ısıtıldıklarında kolayca izosiyanat ve fenollere ayrışır [29].



Şekil 2.10. İzosiyanatların poliol ile reaksiyonu

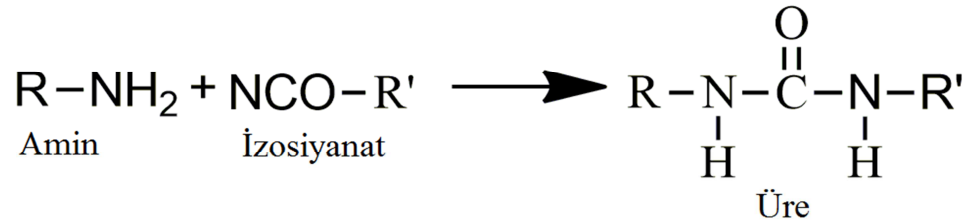
Su ile: İzosiyanatların su ile reaksiyonundan sübtitue üre ve düşük yoğunluklu esnek köpük üretimi için kaynak olan karbondioksit elde edilir. Su ile reaksiyonundan elde edilen birincil ürün sübtitue karbamik asitir, karbondioksit ile amine dönüşür. Ayrıca amin izosiyanatla reaksiyona girerek sübtitue üreye dönüşür [29].



Şekil 2.11. İzosiyanatların su ile reaksiyonu

Aminler ile: Birincil aminlerin oda sıcaklığında katalizör olmadan birincil alkollere göre 100 ile 1000 kat daha hızlıdır. Aminlerin reaktivitesi amin bazititesine göre artar ve alifatik aminler aromatik aminlerden daha hızlı reaksiyon verirler. Aromatik aminlerin olması durumunda, siterik engel ve elektron çekici grupların etkisi ile

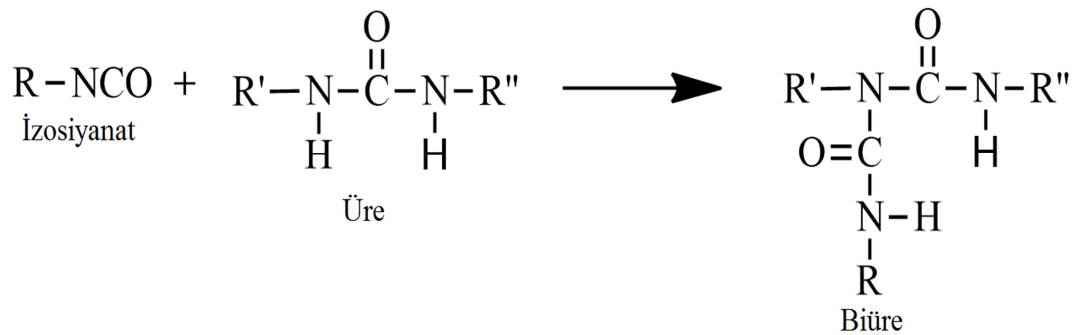
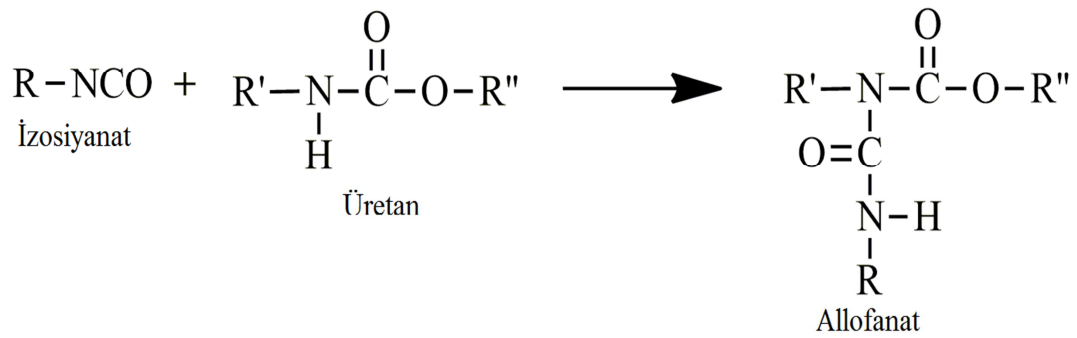
reaktivite azalır. Tersiyer aminler aktif hidrojen içermediklerinden izosiyanatlarla reaksiyona girmezler [29].



Şekil 2.12. İzosiyanatların aminlerle reaksiyonu

İzosiyanatların ikincil reaksiyonları aşağıdaki gibidir.

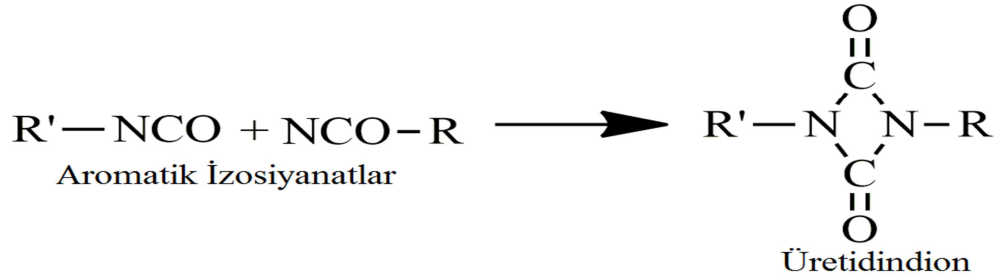
İzosiyanatlar belirli şartlar altında alfonat ve biüre oluşturmak üzere üretanların ve ürenin aktif hidrojen atomlarıyla reaksiyona girerler. Üre gruplarıyla olan reaksiyon üretan gruplarıyla olan reaksiyonlara göre daha hızlıdır. Her iki reaksiyonda çapraz bağlanma reaksiyonudur 100-150°C ve 120-150°C arasında gerçekleşir [29].



Şekil 2.13. İzosiyanatların ikincil reaksiyonları

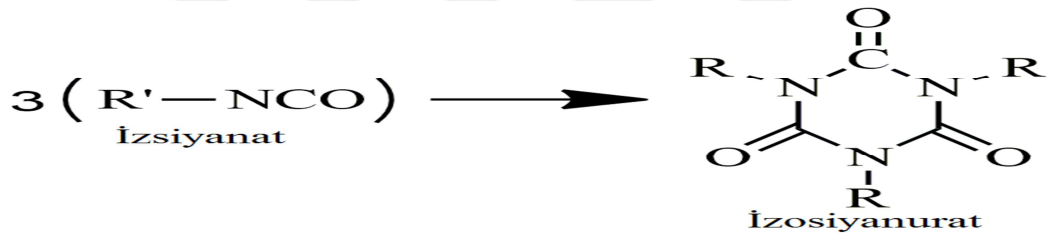
İzosiyanat polimerizasyon reaksiyonları aşağıda belirtildiği gibidir.

İzosiyanatlar oligomerleri meydana getirir, özellikle bazik katalizör varlığında üretidindionlar (dimerler) ve izosiyanuratlar (trimerler) meydana getirir[29].



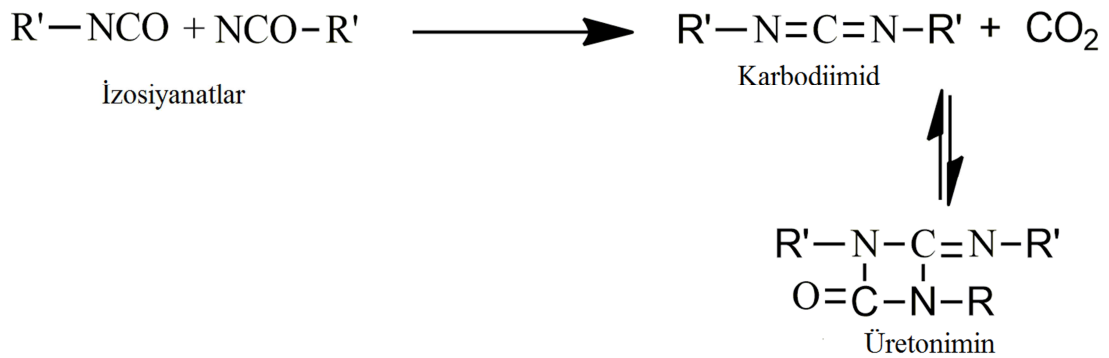
Şekil 2.14. İzosiyanatlardan dimer oluşumu

Bazik katalizör varlığında izosiyanuratlar ısıtılarak alifatik ve aromatik izosiyanatları oluştururlar. İzosiyanuratlar üretan, üretidiodine, biüret ve alfonat bağlarıyla kıyaslandığında bozulmalara karşı daha karardır [29].



Şekil 2.15. Trimer izosiyanat oluşumu

İzosiyanatlar özel katalizör varlığında yoğunlaştırıldığında karboimid meydana getirirler karbondioksit ortamdan uzaklaştırılıp izosiyanatla tersinir olarak reaksiyona girerek üretonimin meydana getirir [29].



Şekil 2.16. İzosiyanat reaksiyonu

2.4.2. Polioller

Bir polioller genellikle bir alkolle fonksiyonalize edilmiş düşük molekül ağırlıklı (3000 den 5000 Dalton a kadar) polimerlerdir, fakat fazladan izosiyanat grupları içerebilir. Bu yaygın tanım birçok polioller yapısı istenilen özelliklerde ve proses gerekliliklerine uygun elde edilebilmesi için gereklidir. Dahası, poliollerin kombinasyonları üreticiden üreticiye farklılık gösterebilir çünkü istenilen performanslar her yerde aynı olmayabilir [27].

Polioller polihidroksi bileşikleridir, bu bileşikler poliüretanlar ve polyesterler için yapı taşıdır, yapı kaplama ajanları, yapıştırıcılar, dolgu macunu, elastomerler, reçineler vb. kullanışlı geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Polioller genel olarak petrol ürünlerinden üretilirler. Ancak petrol ürünlerinden polioller üretiminin maliyetleri yüksektir, çok fazla enerjiye ihtiyaç vardır, ayrıca çevre için kötü sonuçlara sebep olmaktadır. Son yıllardaki araştırmalar alternatifler üzerine yoğunlaşmıştır, petrol kökenli olmayan yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polioller daha ucuz ve çevre dostudur [28].

Bitkisel yağlar içerisinde soya yağı poliollerin sentezinde geniş olarak araştırılmıştır. İlave bitkisel yağların çok olması, pahalı olmaması ve bazı diğer sebeplerle soya yağının polioller sentezinde kullanılan başlıca yeşil hammadde olmasını sağlamıştır. Soya yağı yüksek oranda doymamış yağdır (yüksek iyot değeri~ 120-140) ve doymamışlık oranı diğer bitkisel yağlardan yüksektir örneğin, iyot değerleri sırasıyla şöyledir; palm yağı, mısır yağı, kolza tohumu yağı, ayçiçek yağı~ (64, 71, 84 ve 115 tir) [28].

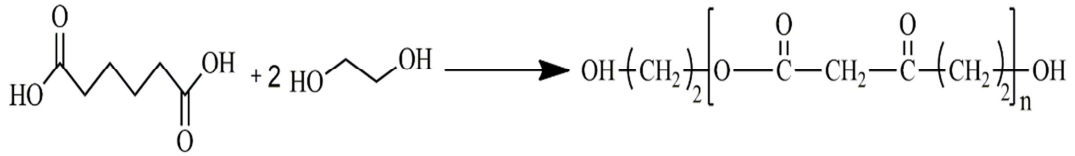
Gliserin, gliserol veya pentaeritrol gibi poliollerin hazırlanmasında kullanılan metodlardan birisi Trigliseritlerin içerisindeki yağ asitlerinin transesterifikasyonudur. Bu yöntemin dezavantajı uzun reaksiyon süresi ve yüksek sıcaklıklarda erken bozunmasıdır. Poliollerin sentezinde diğer bir metot da hidro formülasyondur. Bu metot da bitkisel yağdaki çift bağlar önce uygun olarak seçilmiş katalizörlerle aldehitlere çevrilir. Sonradan aldehitler alkolle hidrojenerize edilir [28]

Polioller molekül ağırlıkları, işlevsellikleri ve içerdikleri hidroksil değerlerine göre karakterize edilir, gerekli hesaplama denklem 2.1 de verilmiştir [29].

$$\text{Hidroksil Değeri} \left(\text{mg} \frac{\text{KOH}}{\text{g}} \right) = \frac{56.1 \times \text{İşlevsellik}}{\text{Molekül Ağırlığı}} \times 1000 \quad (2.1)$$

2.4.2.1. Poliöl çeşitleri

Polyester polioller: Başlangıçta polyester polioller poliüretan üretiminde yaygın olarak kullanılırdı, fakat bugünlerde polieter polioller maliyetleri nedeni ile poliüretan piyasasında daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Polyester polioller temelde alifatik veya aromatik karboksilik asitler ve dioller veya diol karışımlarıdır. Adipik asit uygun maliyet/performans oranı iyi olduğu için karboksilik asit olarak tercih edilir. Tipik hidroksille bitmiş polyesterler adipik asit ile etilen glikol, 1,4-bütadiendiol, 1,6-hekzandiol, neopentil glikol gibi diollerden veya bu diollerin karışımından yapılır [29].

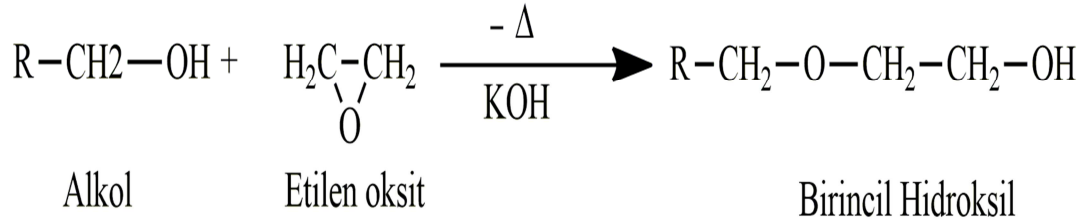


Şekil 2.17. Poliester poliöl oluşum reaksiyonu

Ticari olarak kullanılan iki çeşit özel polyesterler, polikaprolaktonlar ve alifatik polikarbonatlardır. Polikaprolaktonlar ϵ -kaprolakton ve 1,6-hekzandiol gibi bir biyofonksiyonel başlatıcı ile yapılır. Polikarbonatlar mükemmel hidrolitik kararlılıklarından dolayı tercih edilirler. Polikarbonatlar 1,6-hekzandiol ve fosgen ile elde edilir veya difenil karbonat, dimetil karbonat gibi düşük molekül ağırlıklı karbonatların transesterifikasyonları ile elde edilirler. Elastomerler için doğrusal polyester poliollerin ağırlığı 2000 civarında olması tercih edilir. Dallanmış polyester polioller köpük ve kaplama uygulamalarında kullanılır. Polieter polioller, poliester polioller ile karşılaştırıldığında polyester polioller daha düşük hidrolitik kararlılığa sahiptir fakat daha iyi oksidasyon ve ısı kararlılığına sahiptirler. Polyester polioller

kullanıldığında mükemmel mekanik özellikler, ısı dayanımı, yağ ve kimyasallara karşı yüksek dayanım, olağanüstü yırtılma dayanımına sahiptirler [29].

Polieter polioller: Polieter polioller bir alkilen oksidin bir polihidroksi bileşiği ile alkali metal hidroksit varlığında reaksiyona girmesiyle oluşur [30].

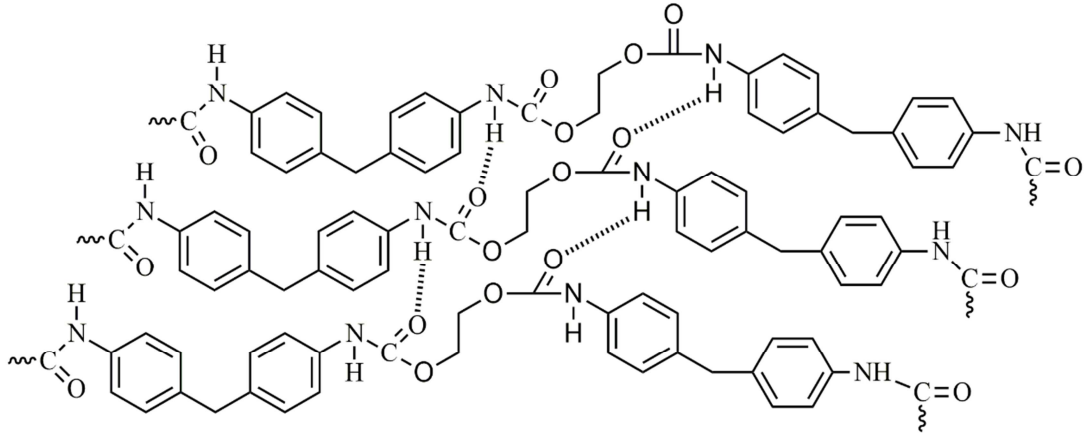


Şekil 2.18. Polieter poliöl oluşum reaksiyonu

Başlangıçta polieter polioller katı ve esnek köpük formül çalışmalarında kullanılmışlardır. Ancak 1957 de çok fonksiyonlu polieter poliollerin poliüretan köpük sistemlerinde kullanılabileceği yapılan çalışmalarla gösterildi. Hatta katı polieter köpüklerin gelişimi esnek polieter köpüklerden daha yavaştır. Bu sahada önemli çalışmalar yapılmıştır ve rijit polieter köpükler poliüretan pazarında halen baskındır [30].

2.4.3. Zincir uzatıcılar

Zincir uzatıcılar düşük moleküllü hidroksil ya da amin grubu içeren, polimerin yapısında önemli rol oynayan bileşiklerdir. Zincir uzatıcı ve diizosiyanat sert kısmın karakterinin belirlenmesinde önemlidir. Bu da poliüretanın fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde rol oynar. En önemli zincir uzatıcılar etilen glikol, 1,4-bütandiol, 1,6-hekzandiol ve hidrokinon bis(2-hidroksietil) eter gibi doğrusal diollerdir. Bu dioller izosiyanatlarla birlikte iyi kristallenmiş sert kısmı oluştururlar. Diaminler izosiyanatlarla hızla reaksiyon verirler ve yüksek yoğunluklu çift bağları ile sert kısmı oluştururlar [29].

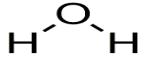
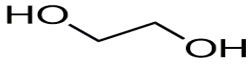
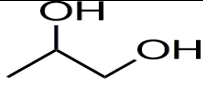
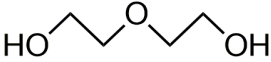
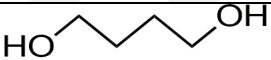
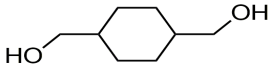
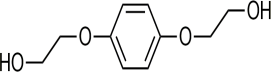
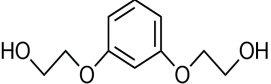
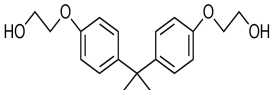
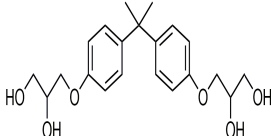


Şekil 2.19. Sert segmentte bulunan hidrojenlerin zincir uzatıcı etilen glikol ile etkileşimi

Zincir uzatıcılar alkol ve amin olarak ta sınıflandırılırlar. Aminler diizosiyanatların NCO grubu ile reaksiyon veren aktif -NH grubu içerirler, bunların reaksiyonu ile üre elde edilir. Poliüreler tipik termoset polimerlerdir, ancak bazı durumlarda engellenmiş alifatik aminler ve alifatik diizosiyanatların karışımıyla eriyik halde işlenebilen poliüre elde edilebilir [31].

Poliüretanı oluşturan polimer hacminin %95 ini yumuşak kısım ve izosiyanatlar meydana getirir. Çoğunlukla düşük moleküllü bileşenler esasen komşu poliizosiyanatların arasında bir ara parça görevini üstlenirler. Polimer yapısında yumuşak kısım 1000 veya 2000 molekül ağırlıklıdır, sert kısım 250 g/mol olan (4,4' MDI) diizosiyanatlardan ve kısa zincirli molekül ağırlığı 100 g/mol olan diol veya diaminlerden meydana gelir. Düşük molekül ağırlıklı diol ve diaminler diizosiyanatlarla karıştırılır ve bunlar “zincir uzatıcı” olarak isimlendirilirler. Bu poliizosiyanat ve zincir uzatıcılar “sert kısım” olarak adlandırılırlar. Sert kısmın izosiyanatla biten kısmı dolaylı olarak yüksek molekül ağırlıklı polyester ve poliüretan poliollerle bağlanır. Hemen hemen bütün düşük molekül ağırlıklı poli-fonksiyonel moleküller izosiyanatla reaksiyona girerek poliüretan özelliklerinin geliştirilmesine etki eder. En yaygın ve endüstriyel özelliğe sahip zincir uzatıcı olan su sert kısmı üre yapar ve 1,4 bütandiol elastomerler için yaygın kullanılan bir sert kısımdır [32].

Tablo 2.3. Yaygın olarak kullanılan zincir uzatıcılar

ÇAPRAZ BAĞLAYICI	KİMYASAL YAPISI	MOLEKÜL AĞIRLIĞI g/mol	EKİVALENT AĞIRLIĞI g/eq	OH/NH NUMARASI
Su		18	9	6322
Etilen glikol		62	31	1808
1,2 Propilen glikol		76	38	1475
1,3 Propilen glikol		76	38	1475
Dietilen glikol		106	54	1057
Neopentil glikol		104	52	1078
Bütan diol		90	45	1244
Hekzan diol		118	59	951
Siklo hekzan metanol		144	72	779
Hidrokinon bis(2-hidroksi etil)eter		198	99	567
Rezorsinol bis(2-hidroksietil)eter		198	99	567
Bisfenol A bis(2,3-dihidroksipropil)eter		316	158	355
Bisfenol A bis(2,3-dihidroksipropil)eter		376	94	597

Tablo 2.3. (Devamı)

4-4'-metilenbis(2-kloranilin) (MOCA)		267	133.5	420
Gliserin		92	31	1828
Trimetilolpropan		134	45	1247
1,6 Hekzandiamin		116	58	967
1,3-Diaminopentan		102	51	1100
Dietanolamin		105	35	1602
Trietanolamin		149	50	1122

2.4.4. Köpük yapıcı ajanlar

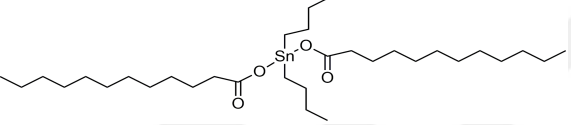
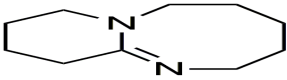
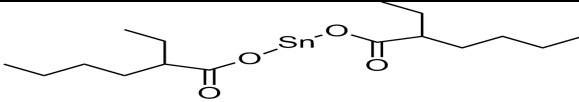
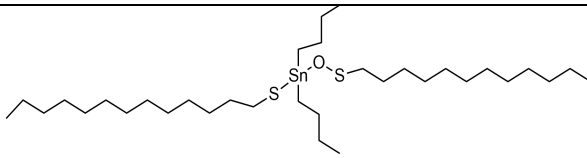
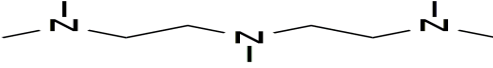
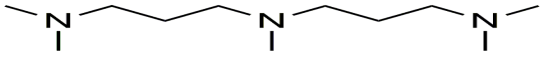
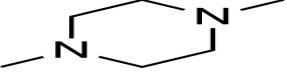
Poliüretan köpükler bir katı polimer matrisi ve gaz fazı oluşturan şişme ajanlarından oluşurlar. Bazı durumlarda katı fazda dolgu maddeleri veya zincir uzatıcılar ilave edilir. Polimerik maddelerden köpükler mekanik, fiziksel veya kimyasal yollarla elde edilir. En yaygın kullanılan sıvı fazdaki polimer içerisinde gaz geçirilerek köpük elde edilmesidir. Hidroflorokarbon ve siklopentan gibi fiziksel şişirme ajanları buharlaşma ile poliüretanı genişletir ve reaksiyon endotermiktir. Bunun aksine su gibi kimyasal şişirme ajanları izosiyanat ile reaksiyona girerek karbondioksit açığa çıkarır poliüretanı genişletir bu reaksiyon ekzotermiktir [33].

2.4.5. Katalizörler

Katalizörler kimya endüstrisinde önemli bir rol oynar. Serbest radikal, katyonik, anyonik ve katılma polimerizasyonlarında katalizörle önemli rol oynarlar. Katalizör seçimi önemlidir, çünkü katalizörler di veya poli izosiyanatlar ve iki veya çok

fonksiyonlu poliollerden çoklu katılma reaksiyonu ile elde edilen poliüretanların özelliklerinin belirlenmesinde rol oynar. Poliüretan sentezinde amin katalizör ve organometalik katalizör olmak üzere iki tip katalizör kullanılır. Amin katalizörler izosiyanat-su reaksiyonlarını izosiyanat-poliol reaksiyonlarına göre daha iyi katalizler. Organometalik katalizörler jel katalizörleri olarak görülse de şişme reaksiyonlarını da katalizler. Özellikle tetra amin katalizörler poliüretanların sentezinde yaygın olarak kullanılan baz katalizörlerdir [34].

Tablo 2.4. Poliüretan üretiminde kullanılan bazı katalizörler[32].

	Trietilendiamin (TEDA)
	Dibütilkalay dilaurat (T12)
	1,8-diazabisiklo(5.4.0) undec-7-en(DBU)
	Kalay(II) 2-etilhekzanoat (T9)
	Bis (dimetilaminoetil)eter
	Dibütilkalaydimerkaptit (UL-22)
	Pentametil dietilentriamin
	Pentametildipropilentiimin
	Dimetilpiperazin

2.5. Epoksitler

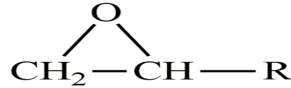
Epoksidasyon, yağ asitlerinin zincirlerinde bulunan doymamış etilen ($C=C$) bağlarının oksijen atomu eklenerek siklik eterler meydana getirmeyle oluşur. Bağ açıları yaklaşık 60° 'dir. Bu yüzden halka oldukça gergindir ve reaktivitesi yüksektir. Genel olarak olefinler çeşitli per-asitlerle epoksitlenebilir, burada oksijen atomu olefinik olarak bir moleküle bağlanarak üçlü bir siklik eter meydana getirir. Epoksidasyon reaksiyonunun ürünlerine oksiran veya epoksit denir. Bitkisel yağların oksidasyonu ticari açıdan önemli bir reaksiyondur çünkü bu yenilenebilir hammaddelerden ve bunların alkil esterlerinden elde edilen epoksitler, bunların trans esterifikasyon ürünleri, plastikleştiriciler ve polimer stabilize ediciler gibi malzemelerde kullanılmaktadır. Ayrıca epoksi halka gerginliğinin ve reaktivitesinin yüksek olması nedeniyle çeşitli ara maddelerin üretiminde de kullanılabilirler [51].

Doymamış karbon-karbon çift bağların epoksidasyonu ve oksiran gruplarının polimer yapısına katılması geniş bir uygulama alanı bulmakta ve önemi özelliklerin oluşmasına yol açmaktadır[50]. Çapraz bağlanmış polimerlere yapıştırıcı, kaplama ve havacılık malzemeleri olarak kullanılan epoksi polimerler örnek olarak verilebilir. Epoksiler normal sıcaklıklarda düşük molekül ağırlıklı yapışkan sıvılar ya da prepolimerlerdir [5].

Genel olarak bakıldığında halkalı peroksitlerin temelini üç reaktan oluşturur: oksijen, ozon ve hidrojen peroksit[36]. Epoksit bileşikler kolayca polimerleşerek polioksitleri verirler. Sanayide pek çok epoksit reçine kullanılmaktadır fakat bunların modifiye edilmeden kullanılma alanları oldukça sınırlıdır. Epoksit bileşikleri dayanıklılığını artırmak için bitkisel yağ esterleri ve polietilen poliamin karışımları kullanılmaktadır. Elde edilen modifiye edilmiş polimerler asit ve bazlara karşı dayanıksızdırlar [37].

Epoksi reçineler 1909 yılında Prieshajew tarafından keşfedilmiştir. Genellikle düşük molekül ağırlıklı pre-polimerler olarak kullanılırlar. Epoksi reçineler çoğunlukla sertleşme reaksiyonları kullanılarak sıcaklıkla sertleşen termoset olarak isimlendirilen reçinelerin elde edilmesinde kullanılırlar. Termoset reçinelerin

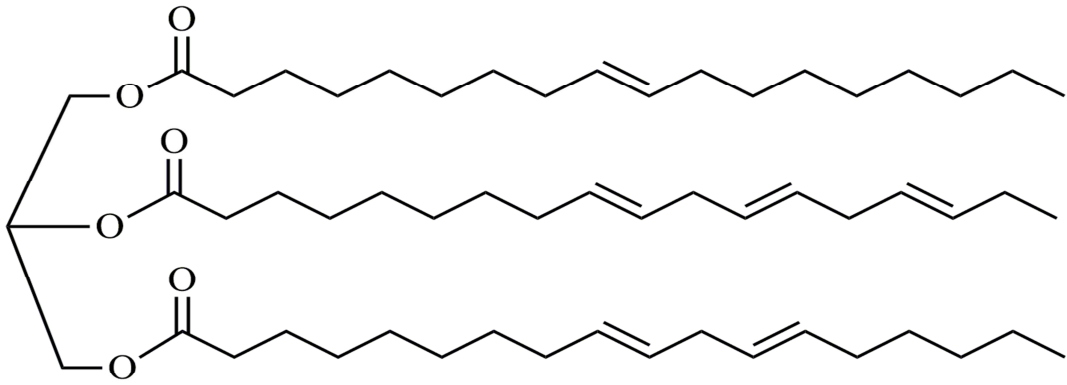
özellikleri genellikle epoksi reçinenin kombinasyon türüne ve sertleşme maddesine bağlıdır. Epoksi reçineler mükemmel mekanik özellikleri, yüzeylere olan yapışkanlıkları, iyi ısı ve kimyasal dayanımları nedeniyle yapıştırıcı, yüksek performanslı yüzey kaplayıcı ve kapsülleme malzemesi olarak kullanım alanlarına sahiptirler [35].



Şekil 2.20. Epoksi grup

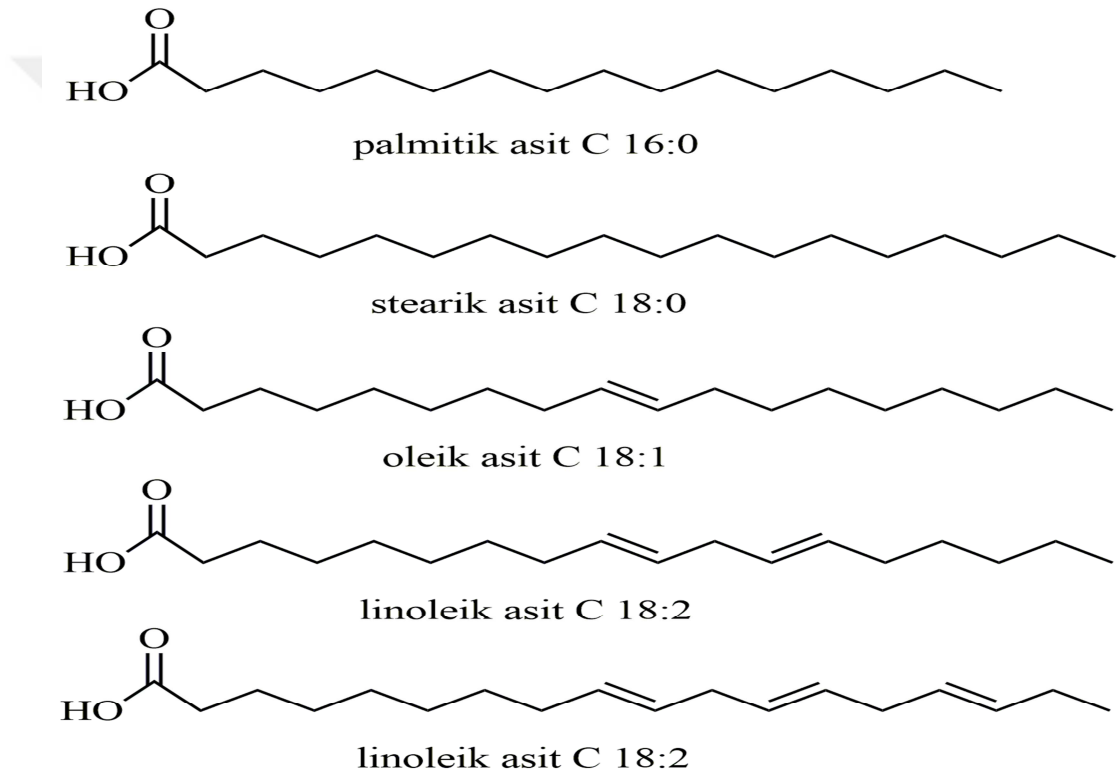
2.5.1. Bitkisel kökenli yağların epoksitlendirilmesi

Bitkisel yağlar biyo kökenli polimerlerin sentezinde düşük ve istikrarlı maliyetleri, büyük miktarda hazır olmaları ve potansiyel biyo bozunurlukları nedeni ile dikkat çekmektedirler [38]. Dünyada toplam bitkisel yağ üretim oranı 2012 yılında 150 milyon tondan fazlaydı. Palmiye yağı en geniş yağ üretim hacmine sahiptir, onu soya yağı, kolza tohumu yağı ve ayçiçek yağı takip eder. Soya yağı Amerika da mısır yağından sonra en geniş üretimi olan bitkisel üründür, Amerika soya yağı üretiminde Brezilya'dan sonra 2. sırada gelir. 2012 yılında Amerika da soya yağlı tohum üretimi 82 milyon ton ve soya yağı üretimi 8,6 milyon tondur. Bitkisel yağlar öncelikli olarak yemeklerde ve beslenme uygulamalarında kullanılır, buna karşılık sadece %20 si biyo yakıt, kaplama malzemeleri, boyalar, yağlayıcı madde, plastikleştirici, yüzey aktif madde vb. olarak kullanılır. Bitkisel yağlar ağırlıklı olarak trigliseritlerden oluşurlar. Yağ asitleri trigliseritlerin hidroliz ürünleridirler, başlıca 5 tip yağ asidi vardır, bunların zincir uzunlukları 16 ile 18 arasındadır ve 0 ile 3 çift bağ içerirler bu 5 tip yağ asidi; palmitic, oleic, linolenic, linoleic ve palmitik asittir [38].



trigliserit

Şekil 2.21. Trigliserit yapısı



Şekil 2.22. Yağ asitlerinin yapısı

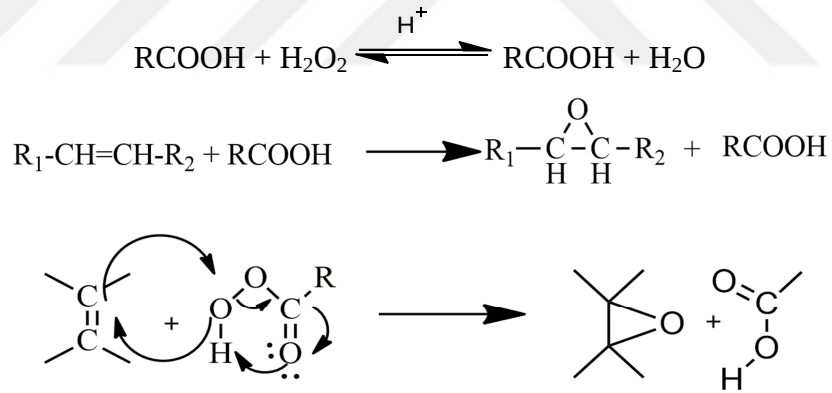
Trigliserid yağlar biyopolimerler için önemli bir kaynaktır. Trigliseridler soya fasülyesi, palmiye, kolza tohumu veya ayçiçek yağı gibi bitkilerden elde edilir. Trigliseritler gliserol merkezli 3 yağ asidi zincirinden meydana gelir [39].

Epoksidasyon karbon-karbon çift bağlara işlevsellik kazandırmak için en yaygın kullanılan metottur. Bitkisel yağların epoksidasyonu yığın halde de çözelti içerisinde de yapılabilir, anlık hazırlanmış perasit veya aktif oksijen sağlayıcı kullanılarak

homojen veya heterojen katalizör ile gerçekleştirilebilir. Epoksidasyon genellikle 30 ve 80°C arasında 10 ile 20 saat arasında gerçekleştirilir, reaksiyon süresi ve sıcaklık hammaddenin tipine reaktanların reaksiyondaki karışma oranlarına bağlıdır. Uygun şartlarda verim %90'ın üzerinde gerçekleştirilebilir. Oksiran reaksiyonunun istenmeyen tarafı epoksidasyon esnasında halka açılmasıdır, bu reaksiyonun çözücü içerisinde ve düşük sıcaklıkta yapılmasıyla bunun yanında asidik iyon değiştirme reçinesi veya lipaz katalizörlüğünde yapılmasıyla minimize edilebilir [40].

Sıcaklık artışı oksiran numarası oluşumu için önemli ölçüde zararlıdır, bu halka açılmasının seçiciliğini artırır. Alternatif proseslerde ılımlı sıcaklıklarda (40°C) ve konsantre H₂O₂ kullanılması önerilir, konvensiyonelleriyle karşılaştırıldığında daha yüksek epoksit oluşumu ve seçicilikle karşılaşılır [41].

Bitkisel yağların karboksilik asitler ile epoksitlendirilmesinde uygun katalizör varlığında perasetik asit oluşarak reaksiyon gerçekleşir [42].

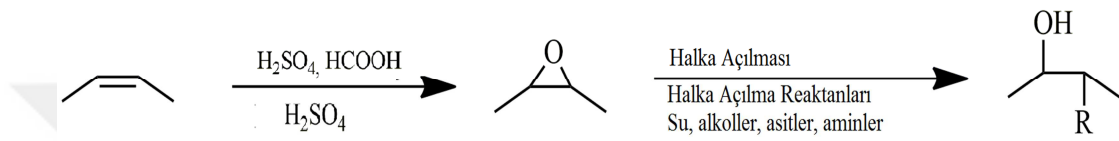


Şekil 2.23. Epoksitlendirme reaksiyon mekanizması

2.6. Epoksi Halka Açılması

Epoksi halka açılması bitkisel yağlardan poliol elde edilmesi için kullanılan ortak bir yöntemdir [1]. Bitkisel yağlardaki çift bağlar perasetik veya performik asitler ile hidrojen peroksitin in süti reaksiyonu ile iyon değiştirme reçinesi katalizörlüğünde peroksitlere dönüşür. Su en ucuz halka açıcı reaktandır. Epoksi halkalar formik asit, asetik asit ve perklorik asit varlığında su ile hidrolize edilebilir. Teorik olarak bir mol

su ile reaksiyona girerek iki hidroksil grubu oluşturur. Asitler diğer bir halka açılma reaktanıdır. Fosforik asit bunlardan biridir. Epoksi gruplarının bir kısmı fosforik asitin içinde bulunan su ile açılırlar. Epoksi gruplarının kendi kendine oligomerizasyonu gerçekleşebilir. Bununla birlikte, epoksi grupları mono-, di-, tri-esterler oluşturmak üzere fosforik asit ile reaksiyona girebilir. Bu tarz reaksiyonlarda oluşan poliollerdeki hidroksil grubu hesaplanan teorik değerin yarısı kadardır. Epoksi grupları tetrafloroborik asit ve floroborik asit gibi güçlü asitlerin varlığında alkollerle de açılabilir [43].



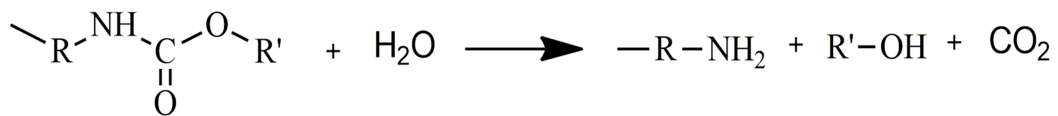
Şekil 2.24. Epoksi halka açılma reaksiyonu

Özetlemek gerekirse poliol elde ederken epoksitlendirilmiş çift bağların oluşturduğu epoksi halkası alkoller, aminler, karboksillik asitler, halojen asitleri ile açılır[44].

2.7. Poliüretanların Geri Kazanımları

Termal metodlar: Termal yöntemler belki üç kategoriye ayrılabilir; Piroliz, atıkların yakılması ve tanımlanan bileşikler elde etmek için termal bölünme. Piroliz, kullanışlı doymamış bileşikler ve gaz gibi materyaller elde etmek için kullanılan bir metoddur. Yakılma metodu, ısı ve elektrik enerjisi elde etmek için kullanıldı. Poliüretanlar 30 MJ/kg gibi önemli miktarda enerji içermektedirler. Termal bölünme ise izosiyanat elde etmek için denenmiştir [18].

Poliüretanların hidrolizi: Poliüretanların hidrolizi su veya buhar yardımı ile gerçekleşir [18].

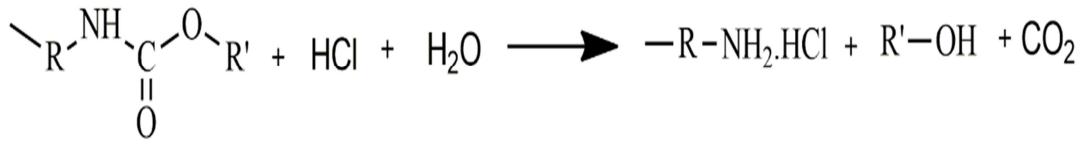


Şekil 2.25. Poliüretanların hidroliz reaksiyonu

Poliüretanların alkolizi: Sudaki bir hidrojen atomunun bir alifatik grup tarafından düzgün olarak ikame edilmesi, aynı zamanda poliüretanlar için yarıлма reaktifleri olarak kullanılabilen alkollerin oluşumuna yol açar. Bunun için ilk kullanılan alkol metanoldür [18].

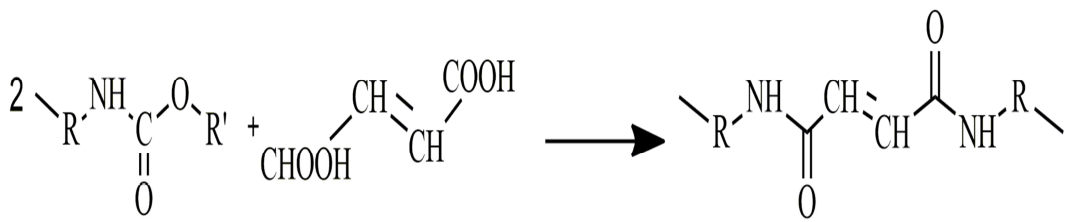
Poliüretanların glikolizi: Glikoller iki değerlikli alkollerdir ve kaynama noktalar yüksektir. Yüksek sıcaklıklara basın etkisine gerek kalmadan çıkılmasına olanak sağlar [18].

Poliüretanların asidolizi: Poliüretanların organik veya inorganik asitlerle bozunması esasına dayanır. İnorganik asitlerüretan gruplarını bozarak amin tuzları ve alkol oluştururlar [18].



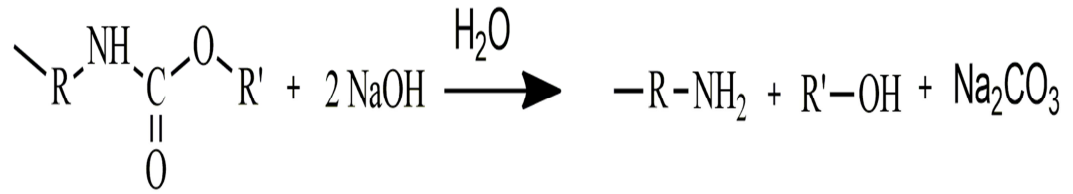
Şekil 2.26. Poliüretanların inorganik asitlerle bozunma reaksiyonu

Poliüretanların geri dönüşümü için mono ve dikarboksilik asitler kullanılmıştır [18].



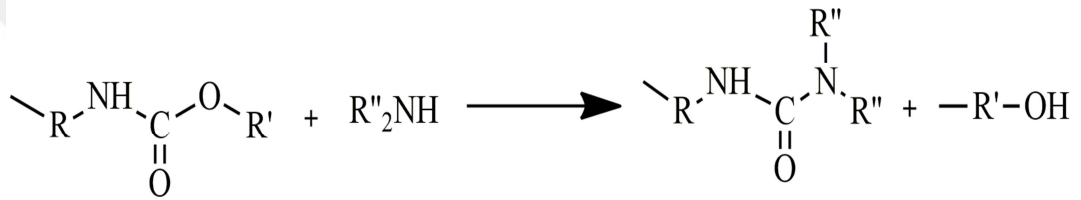
Şekil 2.27. Poliüretanların organik asitlerle bozunma reaksiyonu

Poliüretanların alkalın bölünmesi: Üretanlara ait bağlarının bazik bileşiklerle bozunması asitlerde olduğu gibi gerçekleştirilebilir. Bunun için %10-20'lik sodyum hidroksit çözeltileri kullanılabılır. Karbondioksitin serbest kalmasıyla alkali metal hızla üretan grubuna saldırır, amin ve poliol meydana getirir [18].



Şekil 2.28. Poliüretanların bazik ortamda bozunma reaksiyonu

Poliüretanların aminolizi: Poliüretanların bozunması için amin kullanıldığında reaksiyon şartları daha az zorlayıcıdır, reaksiyon süresi daha kısadır. Aminoliz ile saf polioller almak için hem monoaminler hem de poliaminler kullanılabilir [18].



Şekil 2.29. Poliüretanların aminoliz reaksiyonu

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

Kullanılan Soya yağı Sigma-Aldrich'ten temin edildi. Glasiyal asetik asit (%100), hidrojen peroksit(%30 w/w H₂O), metil tiyoglikolat (%95), halka açılması için kullanılan perklorikasit (%30), toluen, metilen klorür, sodyum süfat, sodyum bikarbonat, glikolik asit ve MDI Merck KGaA, Almanya'dan temin edilmiştir. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları, Shimadzu Prestige-21 (200VCE) cihazı ile sırasıyla 300 ve 75 MHz'lik Nükleer Manyetik Rezonans spektrometresi (NMR) cihazı ile elde edildi. Elde edilen datalar VNMR 6.1 C yazılımı ile işlenmiştir. Çözeltiler hacimce konsantrasyonu %15 lik dötere kloroform (CDCl₃, 99.8 atom % D)ile hazırlanmıştır. Sentezlenen bileşiklerin FTIR spektrumları elmas kristale sahip ATR ekipmanı ile Shimadzu IR prestige-21 spektrumu cihazında 650-4000 cm⁻¹ arasında 4 cm⁻¹ çözünürlükte 25 tarama aralığında yapılmıştır. Elde edilen datalar IR solution ve Perkinelmer yazılımı ile işlenmiştir. Hidroksil numarası ASTM D-1957-86 metoduna göre belirlenmiştir. Bu metoda göre piridin içerisinde asetik anhidrit poliol gruplarındaki hidroksil gruplarının esterleşmesinde kullanılmış ve serbest asetik asit kantitatif olarak KOH ile titre edilerek bulunmuştur. Poliol 1'in yüksek hidroksil değerinin saptanması tiyol gruplarının da hidroksil grupları gibi anhidritle reaksiyona girerek asetik asit oluşturduğu saptanmasını sağlamıştır. Epoksi numarası ASTM D 1652-04 Test Metodu B ye göre hesaplanmıştır. Bu metotta metilen klorür çözeltisi içerisindeki ESBO tetraetilamonyum bromürün fazlasının aşırısını varlığında perklorik asit ile titre edilmiştir. Yapılan çalışmalarda elde edilen poliollerin viskoziteleri N&D şirketinin ürünü olan SV-10 serisi Sinüs-dalga vibro viskozimetresi ile ölçülmüştür. Ölçümlerde Akort Çatalları Titreşim Metodu 30 Hz olarak uygulanmıştır, her bir ölçümden önce iki noktalı bir kalibrasyon yapılmıştır. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) analizi 30°C'de Shimadzu cihazı ile GPC

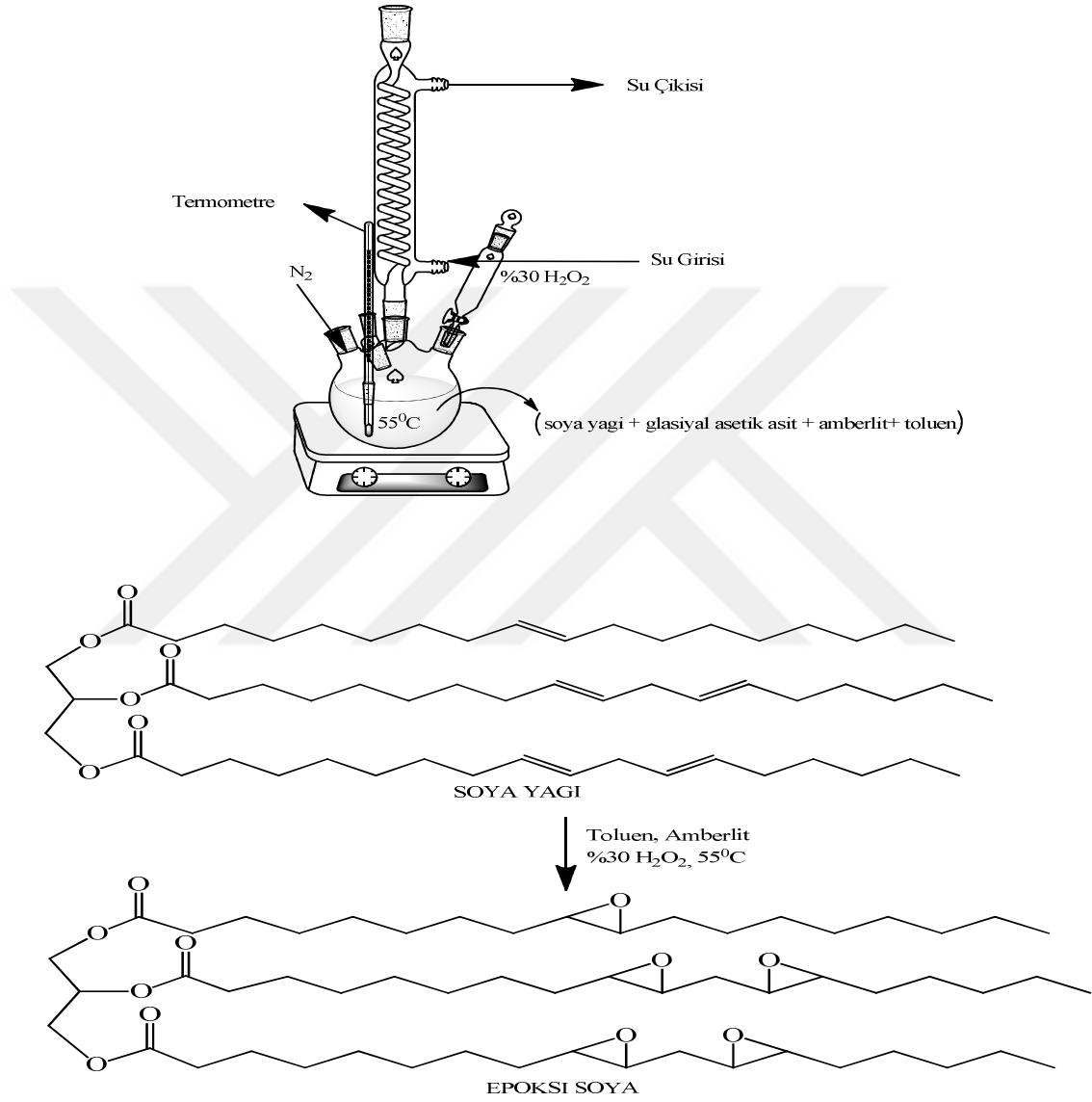
sistem ekipmanı RID-10A reaktif indeks dedektörü, LC-20AD çözücü dağıtım ünitesi, CTO-10AS kolon fırını ve bir set iki kolon, PSS SVD 5 μ L 1000 Å ve PSS SDV 5 μ L 50 Å kolonları kullanılmıştır. 1.0 mL/dk THF (HPLC kalite) mobil faz olarak kullanılmıştır. Numune konsantrasyonu 2mg/mL ve enjeksiyon hacmi 50 μ L olarak yapılmıştır. Kalibrasyon eğrisi 162 den 33,500 Da kadar (MA: 162, 690, 1470, 3250, 8900, 19100 ve 33500 Da) yedi polistiren standart molekül ağırlığı ile yapılmıştır. MALDI-MS spektrumları MALDI matriksi olarak 2,5-dihidroksi benzoik asit kullanılarak, 337 nm'de çalışan azot UV-Lazeri ile donatılmış bir Bruker Daltonics Microflex kütle spektrometresi üzerinde ortalama 50 çekim ile doğrusal modlarda elde edilmiştir. DSC deneyleri, Mettler Toledo DSC1 200W üzerinde gerçekleştirildi. Yaklaşık 3 mg numune alüminyum kap (40 μ L) içerisine konularak -90⁰C ile 25⁰C arasında ısıtma soğutma oranı 10⁰C dk⁻¹ ve azot akışı 50mL dk⁻¹ olacak şekilde ayarlanarak yapılmıştır. Termogravimetrik analizler Netzsch STA 44F1A cihazı ile yapılmıştır. Numuneler (40-60 mg), alüminyum kaplara konulmuştur (0,3 ml). Numunelerin ağırlıklarındaki kayıp değişimi, azot atmosferi (20 mL / dakika) içinde 40 ° C'den 600 ° C'ye 10 ° C / dakika hızında ısıtılarak ölçüldü. Kristal özelliklerini ölçmek için Cu-K radyasyonu ile bir X-ray difraktometre (XRD-Rigaku D / MAX 2000) kullanıldı. Poliüretanların mikro yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM,LEO 440i), 10.000x büyütme 20 Kv ışın demetli Carl Zeiss, Almanya) cihazı ile ölçüldü. Çekme özellikleri, 10 mm uzunluk, 10 mm genişlik, 2 mm kalınlıkta numuneler kullanılarak 2 mm / dakika uzatma hızında bir Shimadzu AG-IC 20KN/50KN gerilme makinesi ile ölçülmüştür.

3.2. Deneysel Çalışmalar

3.2.1. Soya yağının epoksitlendirilmesi

Üç boyunlu bir balon içerisine 0,24 mol soya yağı konuldu, azot atmosferinde üzerine 0,84 mol glasiyel asetik asit ilave edildi, 0,42 mol amberlit ve 80 ml toluen eklenerek reflüks sisteminde 55⁰C'ye kadar ısıtıldı. Daha sonra yavaş yavaş 1,4 mol %30'luk H₂O₂ eklenerek 55⁰C'de 7 saat süreyle karıştırıldı. Elde edilen bileşik destile su ile pH 7.0'a ayarlandı. Su fazı ve organik faz birbirinden ayrıldı. Organik

faza susuz sodyum sülfat ilave edilerek bekletildi. Daha sonra sodyum sülfat süzülerek ayrıldı. Organik fazın çözücüsü olan toluen vakum ile uzaklaştırıldı. Reaksiyon verimi % 91 olarak hesaplandı. Elde edilen epoksi soya yağının hidroksil numarası 14 mg KOH/g ve oksiran oksijeni ağırlıkça %6.2 olarak hesaplandı.

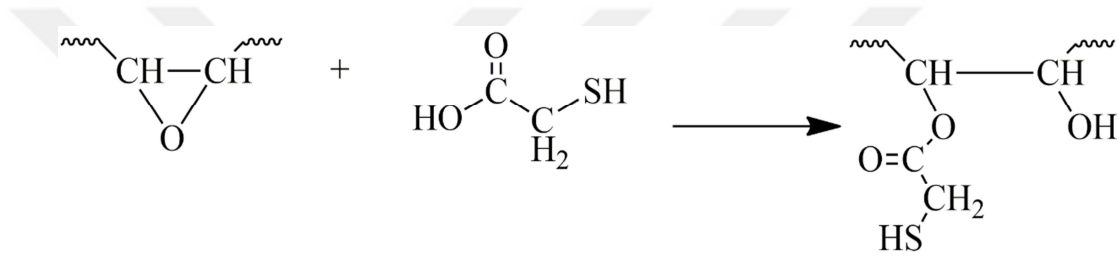


Şekil 3.1. Epoksi soya sentezi

3.2.2. Tiyoglikolik asit ile açma

24 g (0,026 mol) epoksi soya yağı 3 boyunlu balona içerisine konuldu. Üzerine 12 g (0,13 mol) tiyoglikolik asit ilave edildi. Balon geri soğutucuya bağlandı.

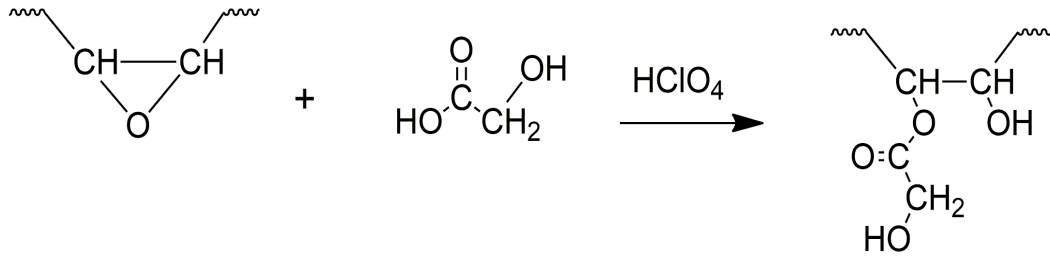
Boyunlardan birine termometre diğerine azot gaz girişi ve sonuncusuna da damlatma hunisi bağlandı. Azot atmosferinde ve geri soğutucuya bağlı olan sistem 120°C'ye ısıtılarak reflüx edildi. Damlatma hunisine konulmuş olan (2,63 g, 0,026 mol) %30'luk perklorik asit damla damla ilave edilerek sistem 120°C de 18 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oluşan bileşik diklormetan ile çözüldü. Su ile pH 7'ye ayarlandı. Organik faz ve su fazı birbirinden ayrıldı. Organik faz içerisine susuz sodyum sülfat eklenilerek kurutuldu. Daha sonra sodyum sülfat süzülerek ayrıldı ve diklormetan evaporatör yardımıyla uzaklaştırılarak viskoz sıvı poliöl 1 elde edildi. Verim %81,7 olarak hesaplandı. Poliöl 1'in hidroksil miktarı ve asit numarası sırasıyla 283,74 mg KOH/g ve 3,3 mg KOH/g olarak hesaplandı.



Şekil 3.2. Tiyoglikolik asit ile halka açılması reaksiyonu

3.2.3. Glikolik asit ile açma

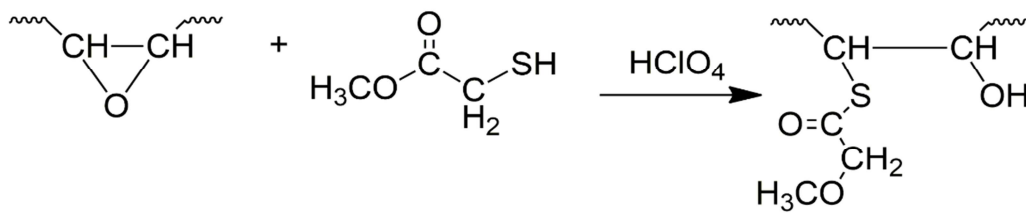
24 g (0,026 mol) epoksi soya 3 boyunlu balon içerisine konuldu. Üzerine 8,4 g (0,11 mol) glikolik asit tartılıp 100 ml etil asetat içerisinde çözüldü ve balonun içerisine konuldu. Balon geri soğutucuya bağlandı. Boyunlardan birine termometre diğerine azot gaz girişi ve sonuncusuna da damlatma hunisi bağlandı. Damlatma hunisi içerisine (1,3 g, 0,7 mol) %30'luk perklorik asit konularak sistem sıcaklığı 77°C'ye ayarlandı. Sıcaklık 77°C ye ulaştığında perklorik asit damla damla ilave edildi. Reaksiyon 6 saat süre ile manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon sona erdikten sonra 50 ml etil asetat ilave edildi. Üzerine 0,5 M sodyum bikarbonat çözeltisi ilave edilerek oluşan bileşik nötrale edildi. Su fazı ve organik faz birbirinden ayrıldı. Organik faza sodyum sülfat ilave edilerek bekletildi. Daha sonra sodyum sülfat süzülerek ayrıldı ve çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırılarak ürün elde edildi. Verim %85,7 olarak hesaplandı. Poliöl 2'nin hidroksil miktarı ve asit numarası sırasıyla 225,62 mg KOH/g ve 2,73 mg KOH/g olarak hesaplandı.



Şekil 3.3. Glikolik asit ile halka açılması reaksiyonu

3.2.4. Metil tiyoglikolat ile açma

24 g (0,026 mol) epoksi soya yağı 3 boyunlu balon içerisine konuldu. 250 ml diklormetan ilave edildi. Azot gazı bağlantısı yapılarak oluşan çözelti içerisine (13,8 g, 0,13 mol) metil tiyoglikolat ilave edildi. Geri soğutucu bağlandı. Sıcaklık 45⁰C'ye ayarlandı. Daha sonra damlatma hunisi yardımı ile (2,63 g, 0,026 mol) %30'luk perklorik asit damla damla ilave edilerek 6 saat karıştırıldı. Reaksiyon sona erdikten sonra %5'lik sodyum karbonat çözeltisi ilave edildi. Su fazı ve organik faz birbirinden ayrıldı. Organik faz içerisine sodyum sülfat eklendi. Daha sonra sodyum sülfat süzülerek ayrıldı ve çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Verim % 78,4 olarak hesaplandı. Poliöl 3'ün hidroksil miktarı ve asit numarası sırasıyla 158,93 mg KOH/g ve 4,56 mg KOH/g olarak hesaplandı.

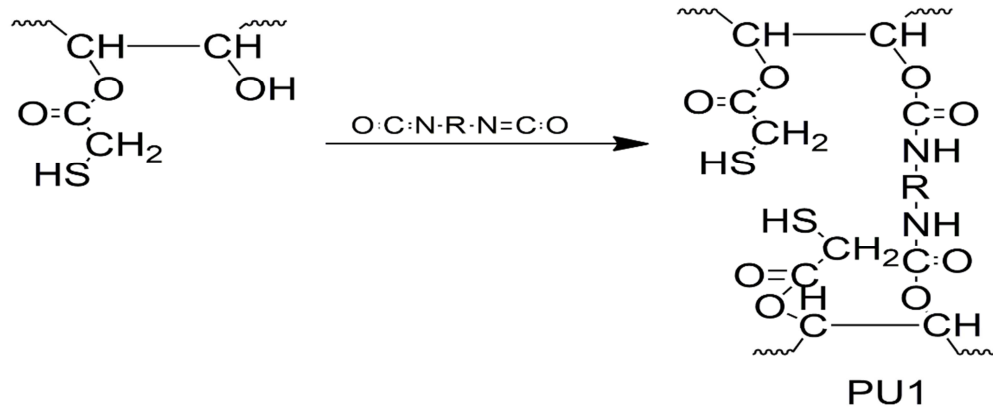


Şekil 3.4. Metil tiyoglikolat ile halka açılması reaksiyonu

3.2.5. Elde edilen poliollerden poliüretan sentezi

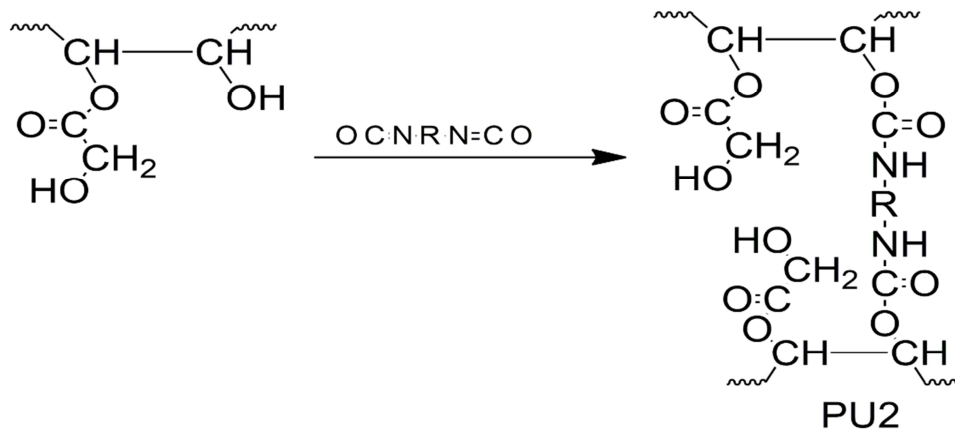
Poliöl 1'den 4 g tartılarak cam kalıp içerisine konuldu. Daha sonra üzerine 0,8 g 4,4'-metilen bis (fenil izosiyanat) (MDI) ilave edilerek 3 dk boyunca karıştırıldı, kabarcıkların uzaklaşması sağlandı oda sıcaklığında 24 saat beklemeye bırakıldı ve

PU-1 200 elde edildi. Aynı şekilde 300 mg MDI kullanılarak PU-1 300 hazırlandı. 200 mg'dan fazla MDI kullanıldığında daha rijit poliüretanlar elde edildiği görüldü.



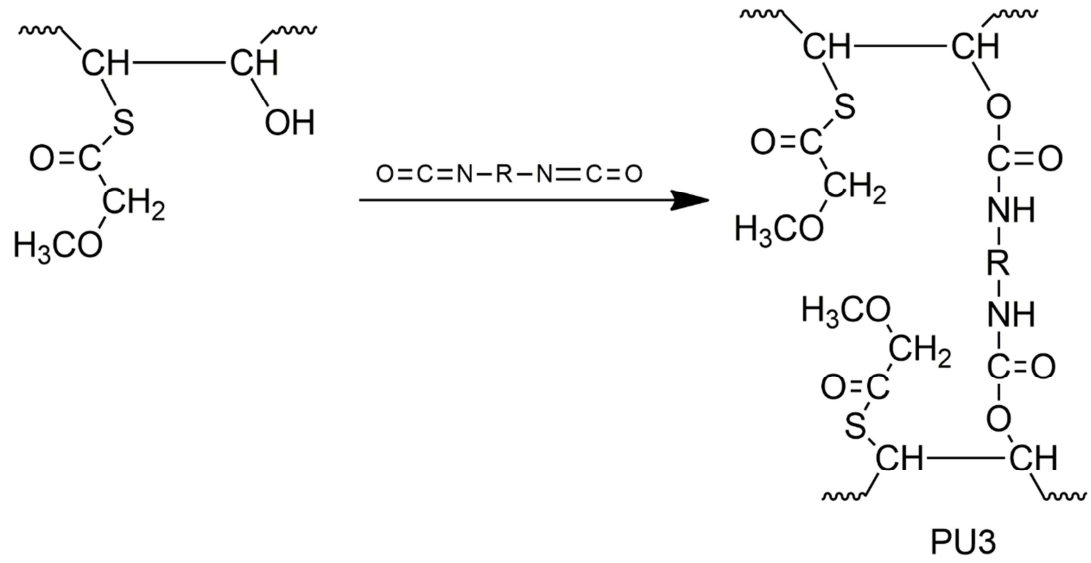
Şekil 3.5. Poliöl 1'den poliüretan 1 eldesi

Poliöl 2'den 4 g tartılarak kalıp içerisine konuldu. Daha sonra üzerine 0,8 g 4,4'-metilen bis (fenil izosiyanat) (MDI) ilave edilerek 3 dk boyunca karıştırıldı, kabarcıkların uzaklaşması sağlandı ve oda sıcaklığında 24 saat beklemeye bırakıldı ve PU-2 200 elde edildi. Aynı şekilde 300 mg MDI kullanılarak PU-2 300 hazırlandı. 200 mg'dan fazla MDI kullanıldığında rijit poliüretanlar elde edildiği gözlemlendi.



Şekil 3.6. Poliöl 2'den poliüretan 2 eldesi

Poliöl 3'den 4 g tartılarak kalıp içerisine konuldu. Daha sonra üzerine 0,8 g 4,4'-metilen bis (fenil izosiyanat) (MDI) ilave edilerek 3 dk boyunca karıştırıldı, kabarcıkların uzaklaşması sağlandı ve oda sıcaklığında 24 saat beklemeye bırakıldı ve PU-1 200 elde edildi. Aynı şekilde 300 mg MDI kullanılarak PU-1 300 hazırlandı. 300 mg'dan fazla MDI kullanıldığında rijit poliüretan elde edildiği gözlemlendi.



Şekil 3.7. Poliöl 3'ten poliüretan 3 eldesi

Daha sonra elde edilen poliollere sırasıyla FTIR, NMR, GPC, DSC, viskozite, hidroksil ve asit numarası analizleri, poliüretanlara ise çekme testi, TGA, SEM, XRD, FTIR testleri uygulandı.

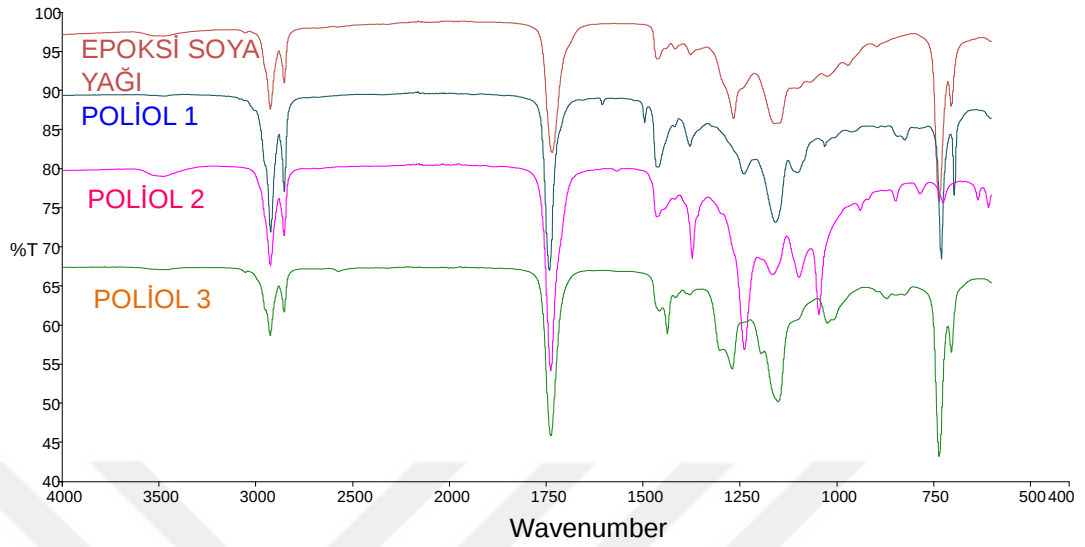
BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. Poliollere ve Poliüretanlara Ait Spektral Veriler

4.1.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopi verileri

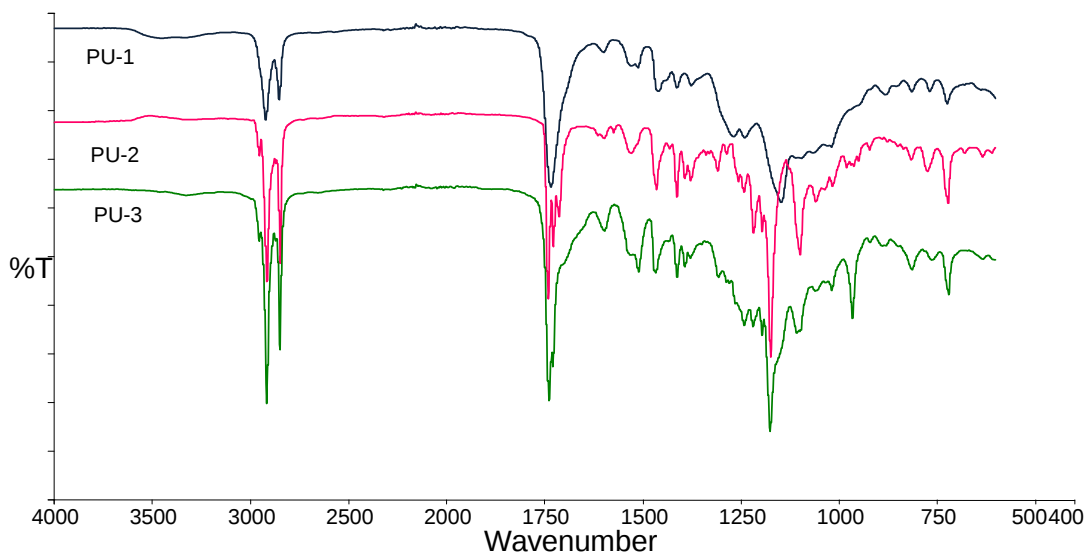
Yapılan deneyler sonucu elde edilen ESBO, Polyol 1, Polyol 2 ve Polyol 3'e ait FTIR spektrumları Şekil 4.1 de verilmiştir. Karakteristik ESBO piki 823 ve 833 cm^{-1} görülmektedir. Poliol 1: 3480 cm^{-1} 'de karakteristik hidroksil absorpsiyon piki, 2855-2926 cm^{-1} 'de metilen asimetrik gerilme piki, 1734 cm^{-1} 'de trigliserit karbonil gerilme piki, 1463 cm^{-1} CH_2 eğilme titreşim piki, 1376 cm^{-1} 'de CH_3 eğilme titreşim piki, 1159-1265 cm^{-1} ester grubundaki C-O gerilme titreşim piki, 734 cm^{-1} CH_2 salınım titreşim piki görülmektedir. Poliol 2: 3474 cm^{-1} karakteristik hidroksil absorpsiyon piki, 2855-2925 cm^{-1} metilen asimetrik gerilme piki, 1740 cm^{-1} trigliseritlerin karbonil gerilim piki, 1464 cm^{-1} CH_2 eğilme titreşimi, 1374 cm^{-1} CH_3 eğilme titreşimi, 1125-1237 cm^{-1} ester gruplarındaki C-O gerilme titreşim pikleri, 724 cm^{-1} CH_2 salınım titreşim pikleri görülmektedir. Polyol 3: 3416 cm^{-1} karakteristik hidroksil absorpsiyon piki, 2855-2926 cm^{-1} metilen asimetrik piki, 1739 cm^{-1} trigliseritlerin karbonil gerilim pikleri, 1458 cm^{-1} CH_2 eğilme piki, 1378 cm^{-1} CH_3 eğilme piki, 1150-1265 cm^{-1} ester gruplarındaki C-O gerilme titreşim pikleri, 734 cm^{-1} CH_2 salınım titreşim pikleri görülmektedir.

ESBO ve poliollere ait FTIR verileri Şekil 4.1.'de gösterilen spektrumlarda karakteristik 823 ve 833 cm^{-1} ESBO piklerinin halka açılma reaksiyonlarından sonra kaybolduğu görülmektedir. Poliol 1, poliol 2 ve poliol 3'e ait karakteristik hidroksil grup pikleri sırasıyla 3480 cm^{-1} , 3475 cm^{-1} ve 3419 cm^{-1} 'de görülmektedir. Hidroksi grubu ile bağıntılı olan karakteristik C-O gerilim piki 1097 cm^{-1} 'de görülmektedir.

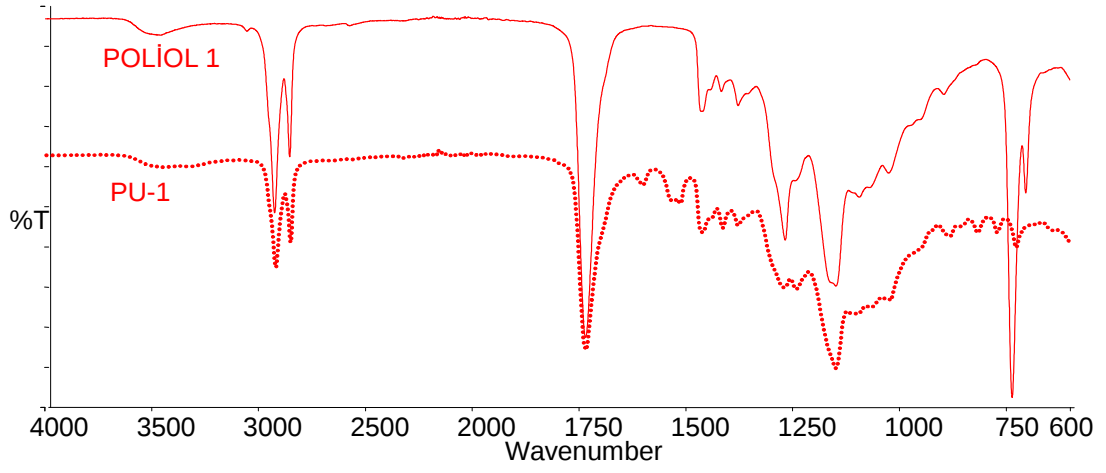


Şekil 4.1. ESBO ve poliollere ait FTIR verileri

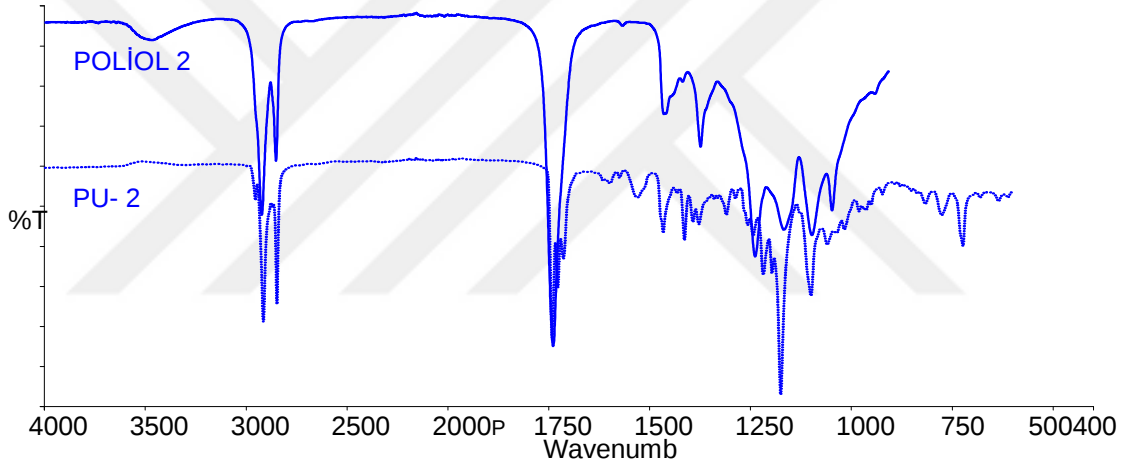
Polyol ve poliüretanlara ait karbonil gerilim titreşimleri 1735 cm^{-1} 'de ve sırasıyla 3321 , 1217 , 1060 cm^{-1} 'de N-H, C-N ve C-O gerilim titreşim pikleri görülmektedir. C=O ve N-H gerilim titreşimleri sırasıyla 1608 ve 1520 cm^{-1} de görülmüştür. 600 - 700 ve 2500 - 2600 cm^{-1} 'e karşılık gelen titreşim bantlarının yoğunluğunun çok zayıf olmasından dolayı poliöl 1'in FTIR spektrumundan CH-S bağının görünmesi ve S-H bağının kaybolması karakterize edilemedi.



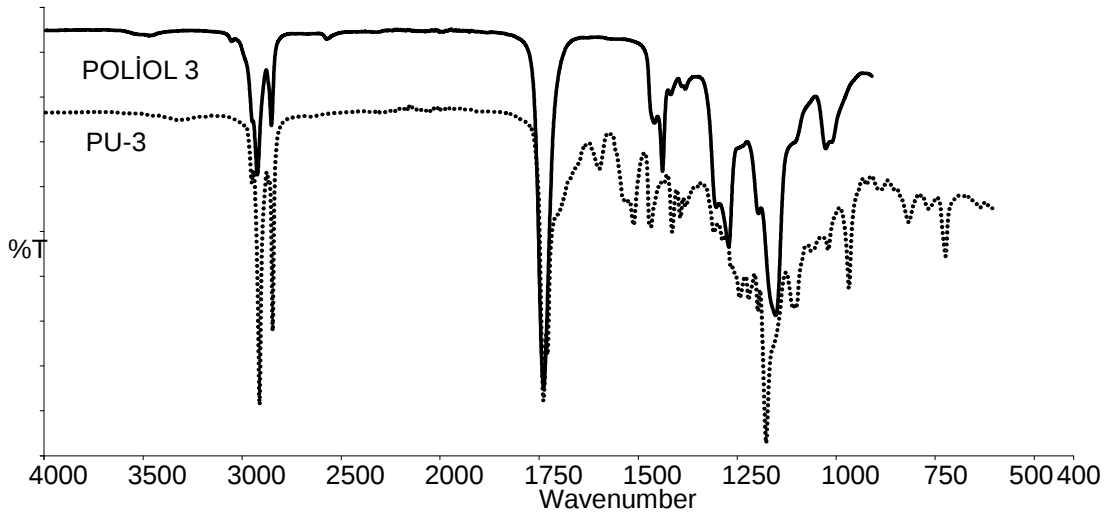
Şekil 4.2. Poliüretanlara ait FTIR verileri



Şekil 4.3. Poliöl 1 ve poliüretan 1'e ait FTIR spektrumları



Şekil 4.4. Poliöl 2 ve poliüretan 2'ye ait FTIR spektrumları

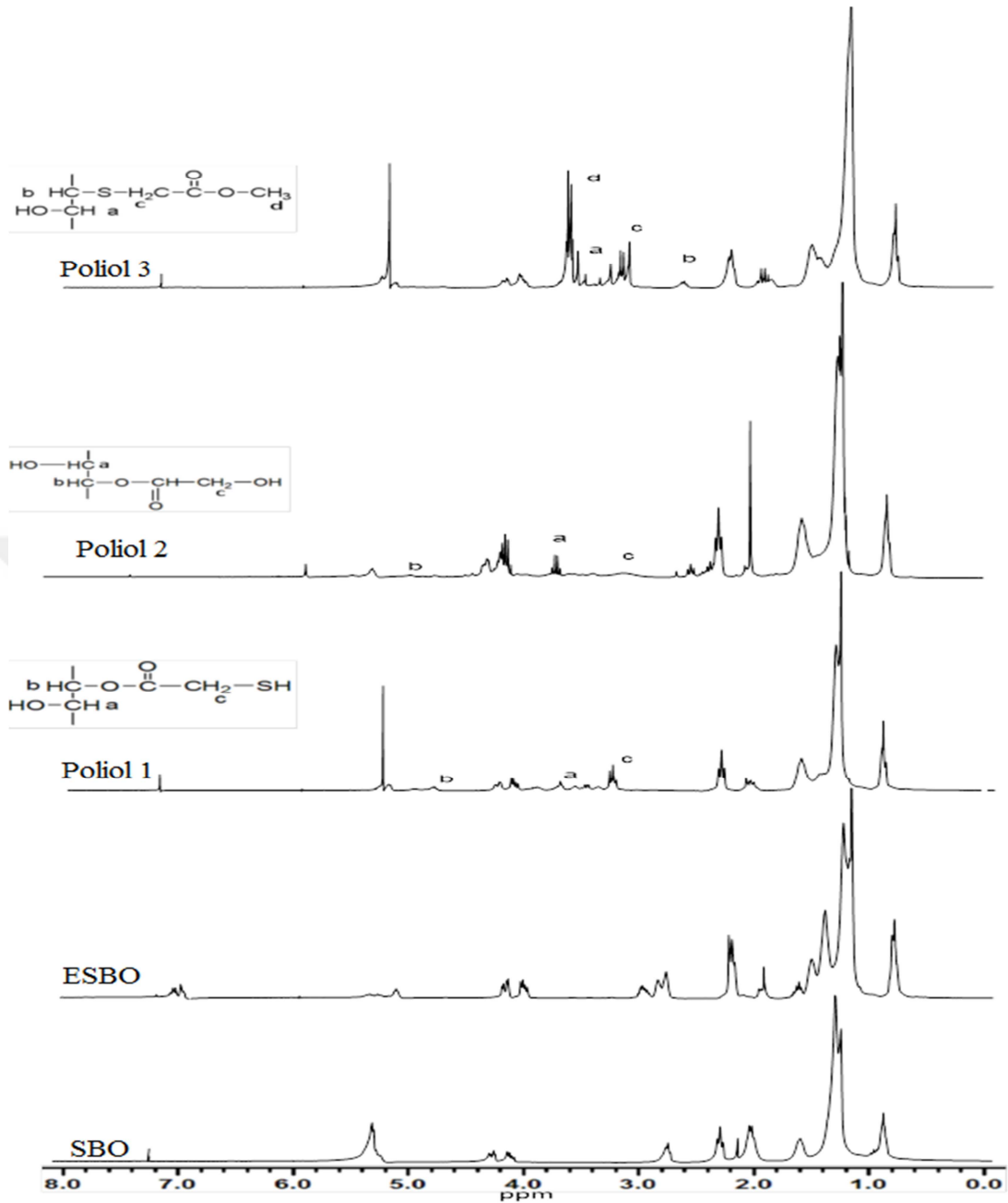


Şekil 4.5. Poliöl 3 ve Poliüretan 3'e ait FTIR spektrumları

4.1.2. Nükleer manyetik rezonans (NMR) verileri

SBO, ESBO ve poliollere ait ^1H NMR spektrumları Şekil 4.6.'da gösterilmiştir. ESBO'ya ait epoksi halkasının $-\text{CH}-$ ve $-\text{CH}_2-$ alfa protonlarına karşılık gelen yeni pikler sırasıyla $\delta = 2.8-3.2$ ppm ve $\delta = 1.4-1.6$ ppm de görülmektedir. Soya yağındaki metin protonlarına karşılık gelen $\delta = 5.4$ ppm pik yoğunluğu önemli oranda azalmıştır[45]. Bununla birlikte düşük epoksi numarası (%6.2) bazı çift bağların bozunmadan kaldığını göstermektedir. ESBO spektrumundaki diğer pikler, uç CH_3 grupları (0.8-0.1 ppm), doymamış $-\text{CH}_2$ grupları (1.1-1.4 ppm) ve $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ protonları (4.1-4.3 ve 5.2 ppm) de görülmektedir.

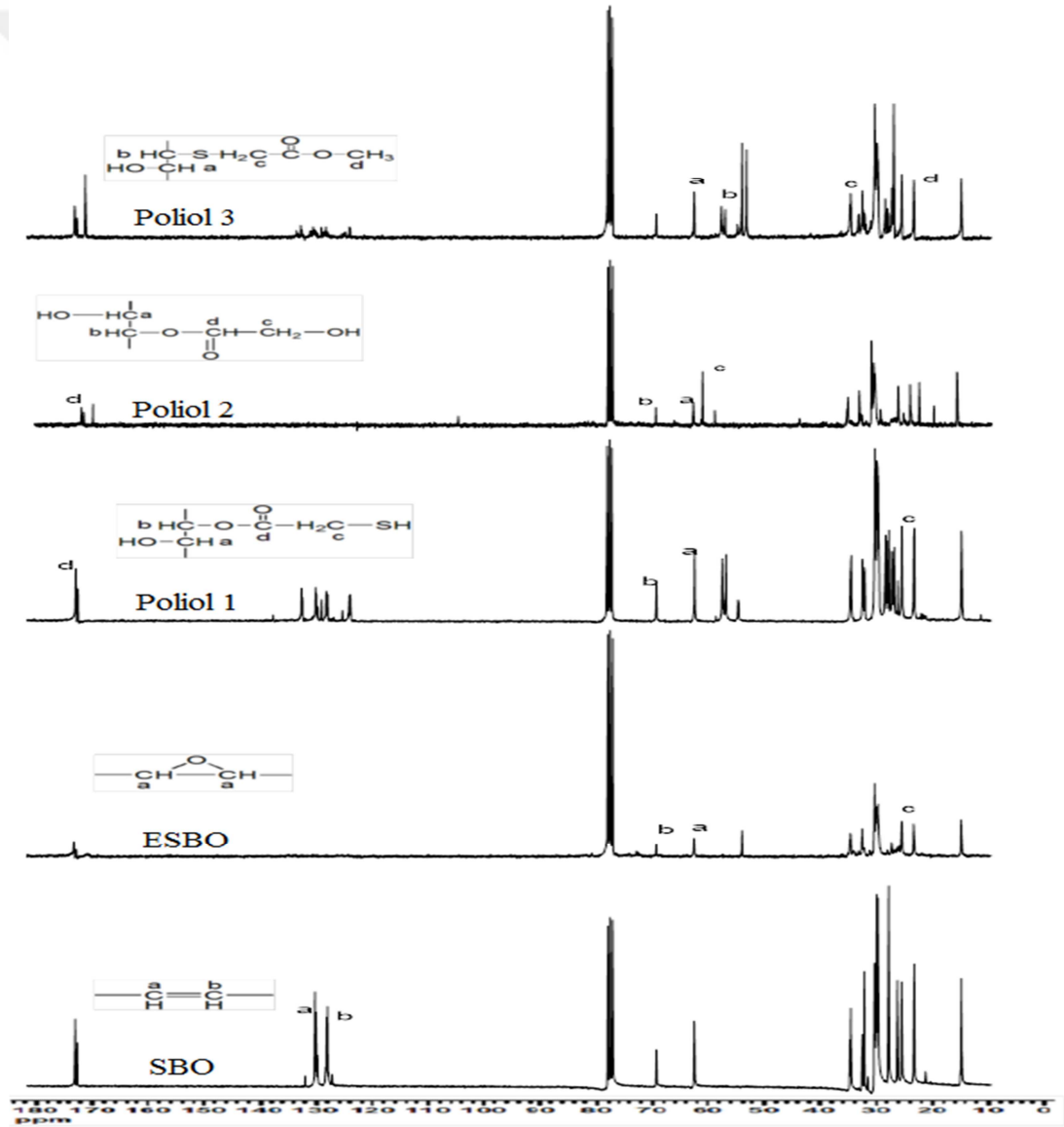
ESBO'nun spektrumunda 2.8-3.2 ppm ve 1.4-1.6 ppm deki karakteristik epoksi grup piklerinin kaybolması ve poliol 1, poliol 2, poliol 3 'e ait spektrumlarda 5.3 ppm de OH protonun görünmesi halka açılması reaksiyonlarını doğrulamaktadır. Polyol 1'in spektrumunda 3.1-3.2 ppm de görülen pikler $-\text{CH}_2-\text{SH}$ grubuna ait CH_2 nin proton pikleri ve $-\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$ ester grubuna ait $-\text{CH}-$ protonunun 4.9-5.0 ppm de görülen pikleri TGA'ya ait karboksilik asit grubunun halkayı açtığını doğrulamaktadır. Poliol 2'nin spektrumunda $-\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$ ester grubundaki $-\text{CH}-$ atomunun protonuna ait piklerin 4.9 ppm de görülmesi epoksi halkasının GA in karboksilik asit kısmı tarafından açıldığını doğrulamaktadır. Polyol 3'ün spektrumunda 3.3-3.4 ppm ve 3.4-3.6 ppm de görülen yeni pikler sırasıyla TGAME de yer alan $(-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3)$ protonları ve $(-\text{CH}-\text{OH})$ hidroksil grubuna komşu protona aittir. Sırasıyla 3.2-3.4 ve 2.7 ppm görülen $-\text{S}-$ nin alfa CH_2 ve CH protonlarının pikleri ve 3.6-3.8 ppm de görülen uç CH_3 protonu pikleri TGAME'nin halkayı SH grubu ile açtığını doğrulamıştır.



Şekil 4.6. SBO, ESBO ve Poliollere ait proton NMR verileri

Şekil 4.7.'de SBO, ESBO, poliöl 1, poliöl 2 ve poliöl 3'ün ^{13}C NMR spektrumlarını göstermektedir. 56 ppm de görülen yeni pik SBO'nun epoksitlendirildiğini göstermektedir. Poliöl 1, poliöl 2 ve poliöl 3'ün spektrumlarında 62.8 ppm de hidroksil gruplarına komşu $-\text{CH}-$ grubuna ait karbon pikleri görülmektedir. Polyöl 1 ve polyöl 2'nin spektrumlarında 73.3 ppm de $-\text{HC}-\text{O}-$ grubundaki karbon atomuna ait yeni karbon pikleri TGA ve GA in halkayı karboksilik asit grupları ile açtığını doğrulamaktadır. Polyöl 2'nin spektrumunda 60 ppm de ortaya çıkan pik CH_2 'ye

bitişik –OH grubunun epoksi halka açılmasına katılmadığını göstermektedir. Polyol 3'ün spektrumlarında –S–'in alfa karbonu olan –CH karbon pikinin 56.8 görülmesi TGAME bileşiğinin halka açılmasını SH grubu ile yaptığını doğrulamaktadır. Sırasıyla polioliol 1 ve polioliol 2'nin –SH- ve –S–'e komşu olan –CH₂- grubunun karbon a.tomuna ait pikler 26.8 ve 33.5 ppm de görülmektedir. 176.1 ppm de görülen yeni karbon piki ESBO spektrumunda yoktur, –C(O)-O-CH₃ grubunun karbonil karbonun piki olarak atfedilebilir, 172.2 ppm de görülen pik soya yağının –C(O) piki olarak atfedilebilir.

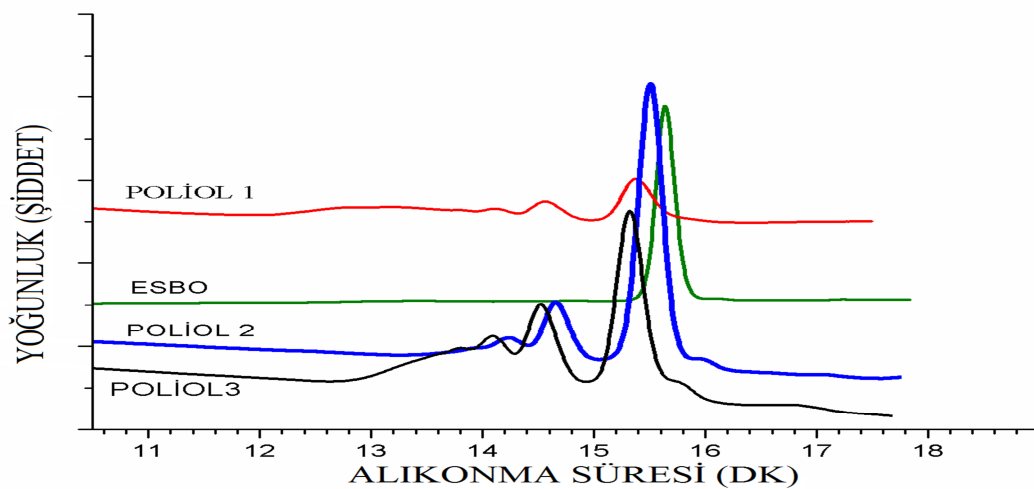


Şekil 4.7. SBO, ESBO ve Poliollere ait karbon NMR verileri

FTIR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları yapılarında tiol ve karboksilik asit fonksiyonel grupları olan kimyasallarla halka açılma reaksiyonlarını tarif eden literatürler ile uyumludur [45, 46, 47].

4.1.3. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) verileri

GPC kullanılarak molekül ağırlıkları şu şekilde belirlenmiştir: Polyol 1: 13500 g/mol (%30.0, 15.3 dk), 6400 g/mol (%11.9, 14.3 dk), 3900 g/mol (%20.2, 13.7 dk), 1800 g/mol (%37.7, 12.5 dk); polyol 2: 9986 g/mol (%17.0, 13.3 dk), 4980 g/mol (%13.5, 13.7 dk), 3208 g/mol (21.5%, 14.3 dk), 1624 g/mol (41.2%, 15.2 dk), polyol 3: 4970 g/mol (10.1%, 14.6 dk), 2995 g/mol (28.8%, 14.6 dk), 1787 g/mol (59.1%, 15.4 dk). Poliollere ait ağırlık ortalama molekül ağırlıkları (M_w), numara ortalama molekül ağırlıkları (M_n) ve polidispersite indeksi (M_w/M_n) ve ESBO ve poliollere ait GPC kromatogramları Şekil 4.8.'de gösterilmiştir. Oluşan yüksek molekül ağırlıklı ürünler epoksi halka açılması ve zincir çiftleşmesini işaret etmektedir. Poliol 1 ve poliol 2'de daha yüksek molekül ağırlıklı ürünlerin oluşması, muhtemelen, TGA ve GA'nın ESBO ile reaksiyonu sırasında epoksi halkalarının tiol ve hidroksil grupları ile reaksiyonunda bozulmadan kalmasından kaynaklanabilecek daha yüksek bağlanma derecesine bağlıdır. Poliollerin düşük polidispersite indeksleri, oligomerik zincirler için geçerli olan dar monodispers ve orta polidispers dağılımının varlığını gösterir.



Şekil 4.8. ESBO ve Poliollere ait GPC verileri

4.1.4. Viskozite ölçümleri

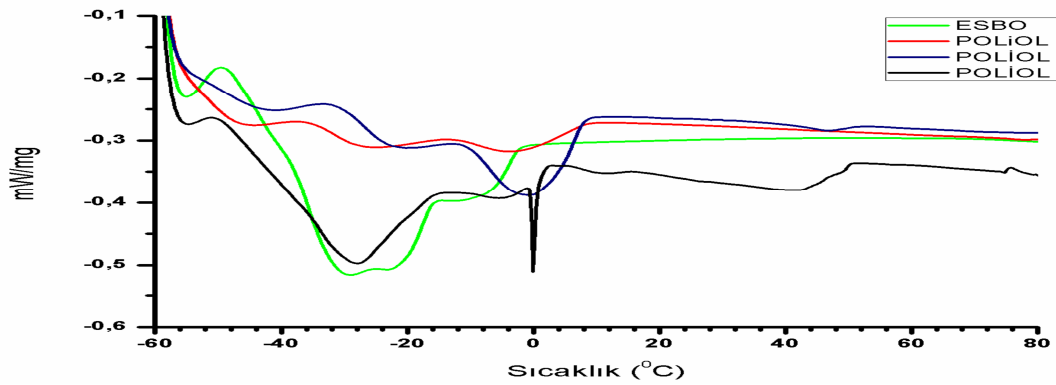
Viskozite ölçüm sonuçları Tablo 4.1.'de gösterilmektedir. Viskozitelere ait sıralama: poliöl 1 > poliöl 2 > poliöl 3 > ESBO şeklindedir. Bu viskozite artışı, poliollerin halka açma polimerizasyonundan kaynaklanan daha yüksek molekül ağırlığına bağlı olabilir ve ayrıca serbest hidroksil gruplarına bağlı olabilir.

Tablo 4.1. ESBO, poliöl 1, poliöl 2 ve poliöl 3'ün dinamik viskozitesi

Numuneler	Dinamik viskozite (mPa.s)
ESBO	37.5
Poliöl 1	9020
Poliöl 2	8030
Poliöl 3	6880

4.1.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi

Poliollerin DSC analizi Şekil 4.9.'da gösterilmiştir. Erime noktalarını belirten çoklu pikler, farklı kristal yapıya bağlanabilir. Tablo 4.2.'de, poliollerin donma noktalarının daha yüksek sıcaklıklara kaydığını ve yapısal düzenliliğin, poliollerin OH gruplarının molekül içi etkileşimi nedeniyle arttığını görülebilir. Sonuç olarak, poliollerin yapısal düzenliliği en yüksek iken erime noktaları ESBO'ya kıyasla en yüksektir.

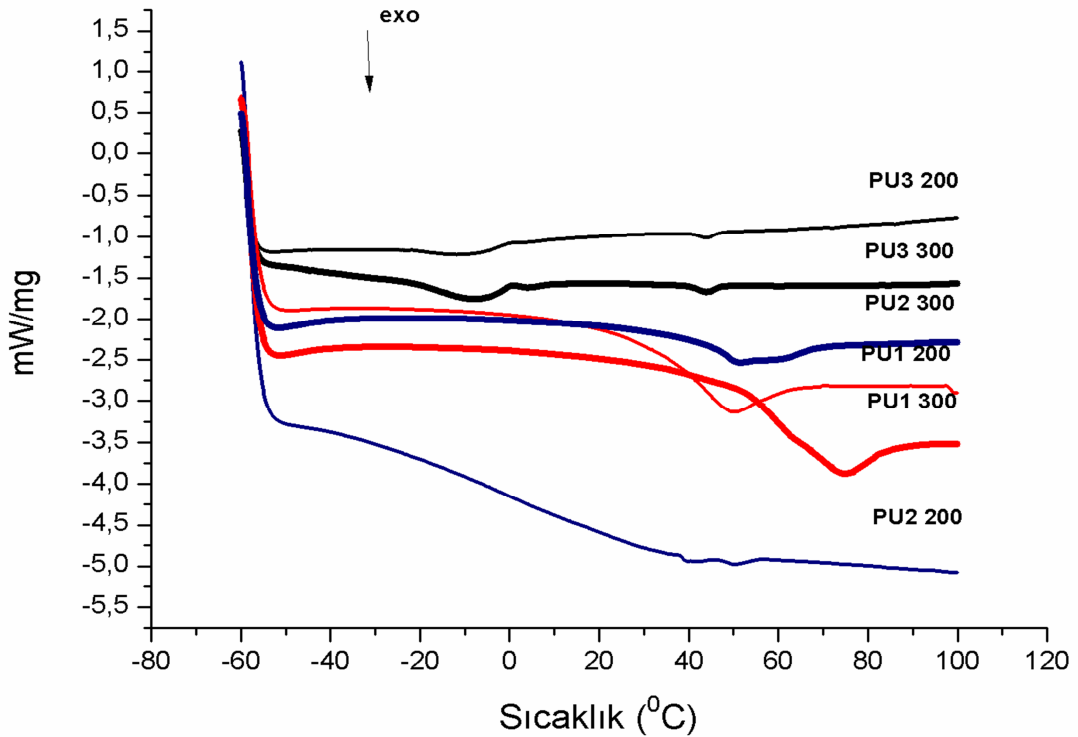


Şekil 4.9. ESBO ve poliollere ait DSC verileri

Tablo 4.2. ESBO, poliöl 1, poliöl 2 ve poliöl 3'e ait donma noktaları

	Sıcaklık °C			
	ESBO	Poliöl 1	Poliöl 2	Poliöl 3
Pik 1	-56	-42	-44	-55
Pik 2	-32	-22	-26	-28
Pik 3	-12	0	-28	0

Poliüretanların camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Tablo 4.3.'te görüldüğü gibi, PU ürünlerinin T_g 'si artan OH işlevselliği ve artan MDI / poliöl oranı ile artmaktadır. Soya bazlı poliüretanların özelliklerinin soya esaslı poliollerin ve MDI/poliöl oranının yapısıyla ilişkili olduğu ileri sürülmektedir. 62 °C ve 44 °C'de gözlenen daha yüksek camsı geçiş sıcaklıkları, PU-1 300 ve PU-2 300'ün çapraz bağlanma yoğunluğunun diğer poliüretanlardan daha yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.10. Poliüretanlara ait DSC verileri

Tablo 4.3. OH numarası, OH işlevselliği, OH/NCO molar oranları ve PU'ların camsı geçiş sıcaklığı.

PU	OH Numarası (mg KOH/g)	OH İşlevselliği	OH/NCO Molar oranı	DSC'den T _g (°C)
PU-1 200	283.74	5.1	5.1/1.6	32
PU-1 300	283.74	5.1	5.1/2.4	62
PU-2 200	225.62	4.03	4.03/1.6	38
PU-2 300	225.62	4.03	4.03/2.4	44
PU-3 200	158.93	2.83	2.83/1.6	22
PU-3 300	158.93	2.83	2.83/2.4	22

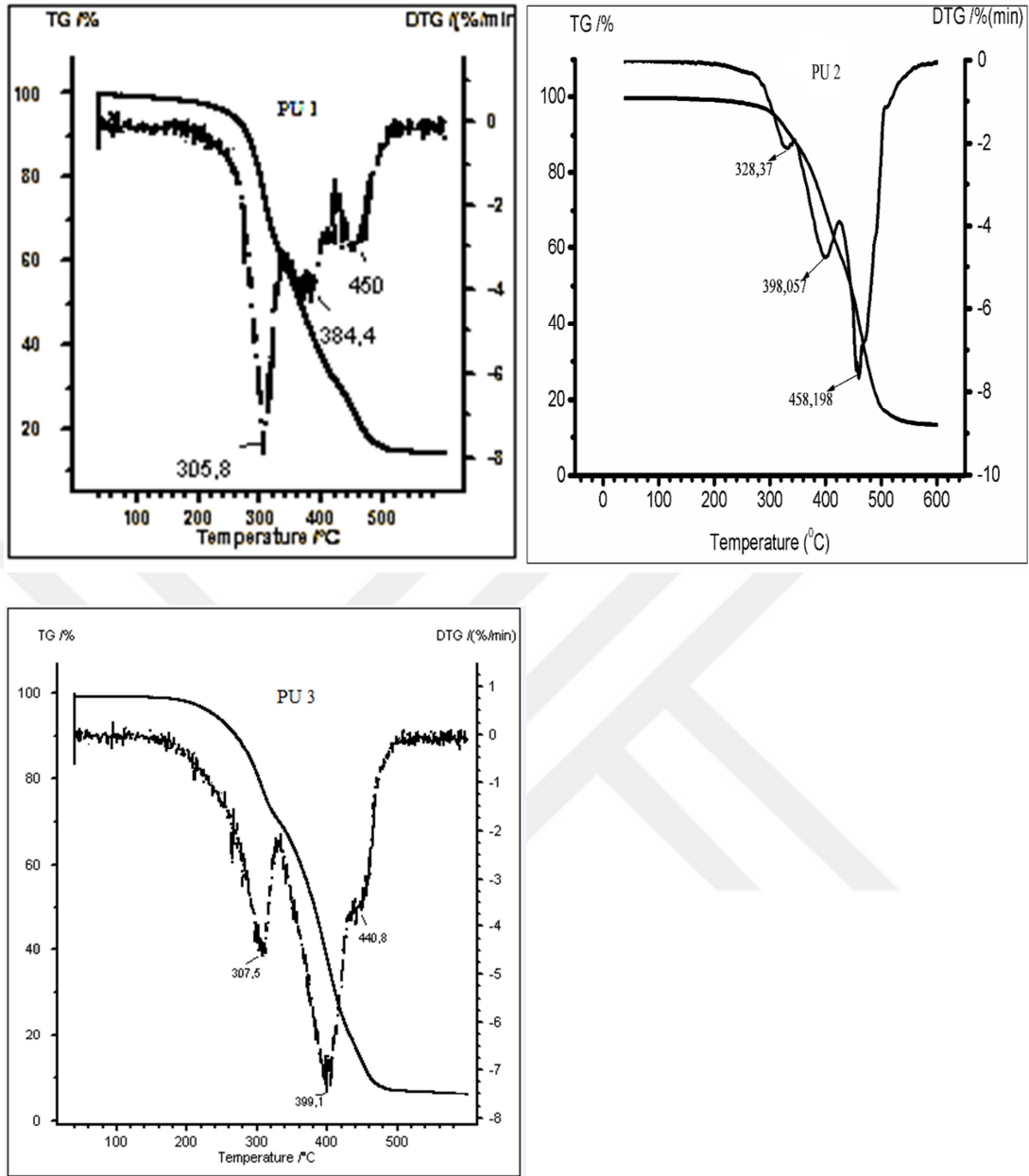
4.1.6. Termogravimetrik analiz (TGA) verileri

Poliüretanlar esasen üretan bağlarının varlığına bağlı olarak nispeten düşük termal kararlılık sergiler. Bitkisel-yağ esaslı poliüretanlar üç aşamalı bozunma gösterirken oksipropilen esaslı poliüretanlar tek aşamada bozunurlar [48]. Bozunmanın ilk adımı 300-340°C arasında olması zayıf üretan bağlarının bozunması şeklinde değerlendirilir. Bu ayrışma, izosiyanat ve alkolün ayrışması, birincil aminler ve olefinlerin oluşumu veya ikincil aminlerin oluşumu yoluyla gerçekleşir. 380-410°C'de gerçekleşen ikinci bozunma sıcaklığı, çoğunlukla polimer ağlarının parçalanmasına bağlıdır. 440-460°C'de gözlenen üçüncü pikler, kalan tüm bileşenlerin gazlaştırılmasına bağlı olabilir [49]. Poliüretanların termogravimetrik parametreleri Tablo 4.4.'te gösterilmiştir.

Şekil 4.11.'de görüldüğü üzere PU-1'in bozunma sıcaklığı 306°C ve 384°C olarak görülürken PU-2'nin bozunma sıcaklıkları 328.4°C ve 458°C olarak gözlemlenmiştir. Bu olay PU-1'in daha yüksek çapraz bağlanma yoğunluğu ile açıklanabilir. Poliüretanların ana bozunma sıcaklıkları 450°C civarında olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 4.4. Poliüretanların Termogravimetrik analiz sonuçları

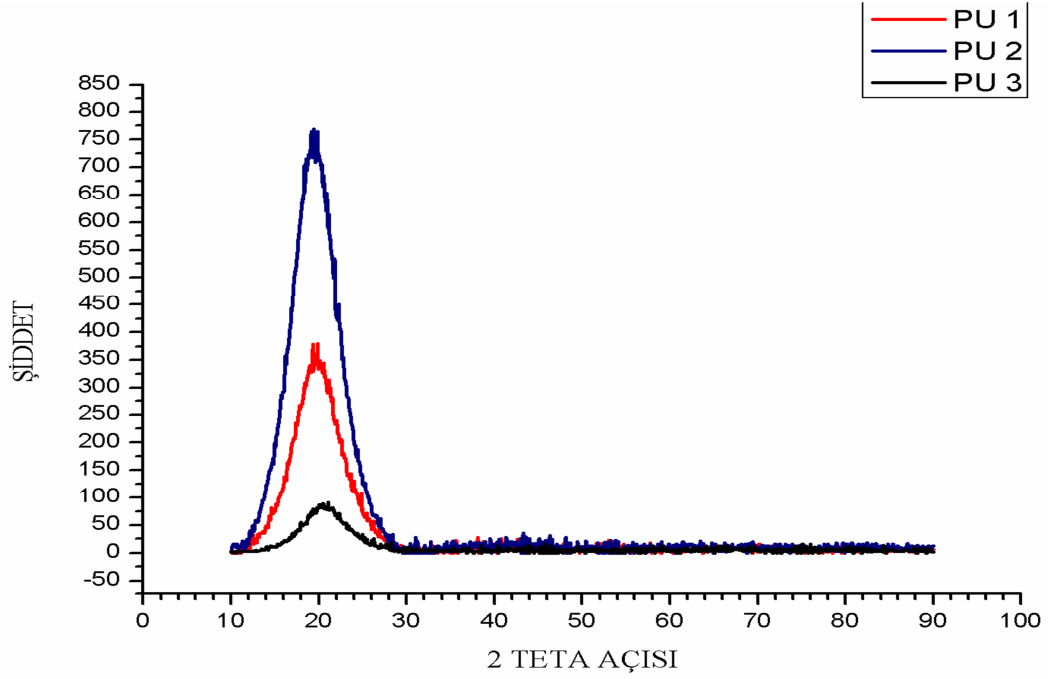
Numune	T _{başlangıç} [°C]	T _{50%} [°C]	T _{bitiş} [°C]	Artık kalıntı [wt%]
PU-1 200	305.8	431.5	450.0	12.3
PU-2 200	327.4	422.9	458.2	6.8
PU-3 200	307.5	407.9	440.8	1.7



Şekil 4.11. Poliüretanlara ait TGA verileri

4.1.7. X-Ray kırınım analizi (XRD)

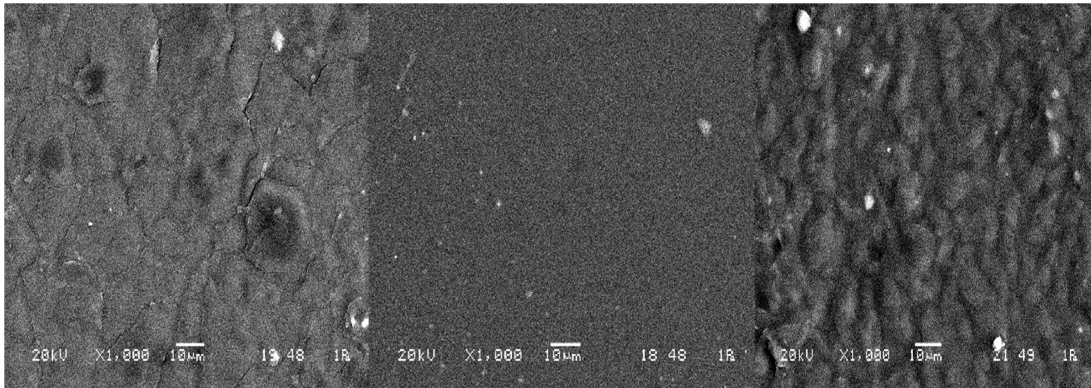
Şekil 4.12.'de görüldüğü gibi hiçbir kristalinite gözlenmemiştir. DSC verileri uygundur.



Şekil 4.12. Poliüretanlara ait XRD verileri

4.1.8. Taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri

Şekil 4.13.'te poliüretanlara ait SEM görüntüleri gösterilmektedir. poliüretan yüzeylerinin pürüzsüz olmadığı ortaya konulmuştur. Yumuşak ve sert bölümlerin varlığına atıf yapılabilecek bir homojenlik derecesi olduğu görülmektedir.



a

b

c

Şekil 4.13. Poliüretanlara ait SEM görüntüleri. a) PU 1 b) PU 2 c) PU 3

4.1.9. Poliüretanlara ait mekanik özellikler

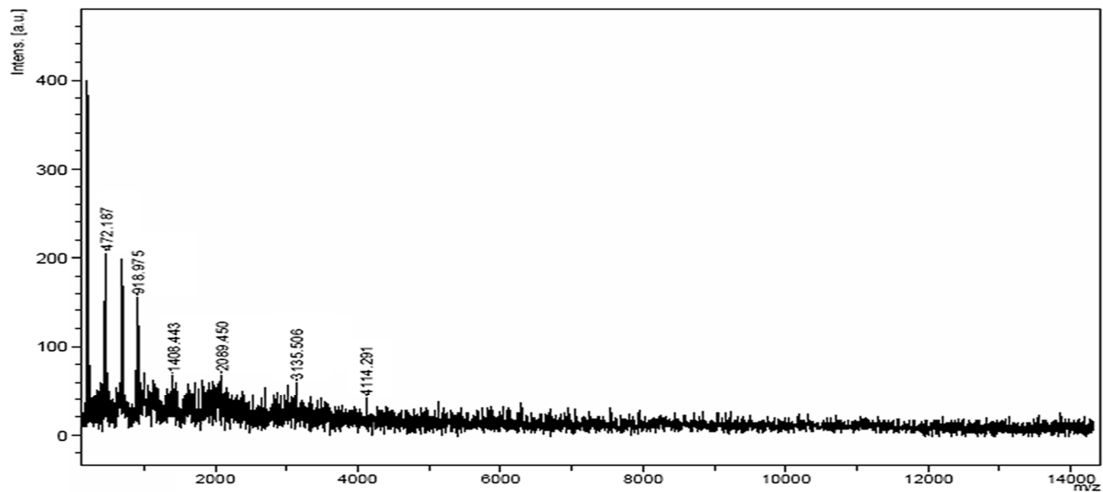
Tablo 4.5.'te görüldüğü gibi, PU'ların çekme mukavemeti, PU'nun sentezlendiği poliollerin OH değerinin artması ve MDI / poliöl oranı arttıkça artmaktadır. PU-1 en yüksek katılığı gösterirken PU-3 yüksek esnekliği göstermiştir.

Tablo 4.5. Poliüretanların gerilme özellikleri

Poliüretan	Young's modulus(MPa)	% Kopma esnasında uzama	Nihai gerilme mukavemeti
PU-1 200	117.3	35	18.9
PU-1 300	351.6	15	35.7
PU-2 200	35.4	35	10.5
PU-2 300	64.2	30	12.1
PU-3 200	32.5	25	5.9
PU-3 300	48.2	24	8.2

4.1.10. Kütle spektrumu verileri

Polyol 3'e ait kütle spektrumu Şekil 4.14'da verilmiştir.



Şekil 4.14. Polyol 3'e ait kütle spektrumu

KAYNAKLAR

- [1] Zhang, J., Tang J. J. and Zhang J. X., Polyols Prepared from Ring Opening Epoxized Soybean Oil by a Castor Oil-Based Fatty Diol, Hindawi Publishing Corporation International Journal of Polymer Science, 2015.
- [2] Efsthathiu, K., Synthesis and characterization of a Polyurethane Prepolymer for the development of a novel Acrylate-based polymer foam, Budapest University of Technology and Economics (BME).
- [3] http://www.madehow.com/Volume_6/Polyurethane.html#ixzz495dU4JAb., Eriřim Tarihi: 11.12.2016.
- [4] Sharmin E. and Zafar F., Polyurethane: An Introduction, Chapter 6, 2012.
- [5] Ebeweale, O. R., Polymer Science and Technology, 2000.
- [6] Kocaokutgen H., Polimer Kimyası ve Endüstrisine Giriş, 1. Baskı. Penguen Yayın Evi, 1-168, 2012.
- [7] Vahapoğlu, V., Kauçuk Türü Malzemeler: Sınıflandırma. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 4 (1): 25-34, 2013.
- [8] Armitage, D. A., et. al., J. Chem. Educ., 50, 434, June 1973.
- [9] Jaillet, F., Darroman, E., Boutevin, B. and Caillol S., A Chemical Platform Approach on Cardanol Oil: from the Synthesis of Building Blocks to Polymer Synthesis, Oilseed & fats Crops and Lipids, 2016.
- [10] Babb, A. D., Polyurethanes from Renewable Resources, Adv Polym Sci, 245: 315-360, 2012.
- [11] Beilen, B. J. and Poirier, Y. Production of Renewable Polymers from Crop Plants. The Plant Journal, 54, 684-701, 2008.
- [12] Tschan, L.-Mathieu J., Brule, E., Haquette, P., Thomas, M.C., Synthesis of Biodegradable Polymers from Renewable Resources. Polymer Chemistry, 3, 836, 2012.
- [13] Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., Biodegradable Polymers. Biodegradation-Life of Science, Chapter 6, 141-185, 2013.

- [14] Rydz, J., Sikorska, W., Kyulavska, M., Christova, D., Polyester-Based (Bio)degradable Polymers as Environmentally Friendly Materials for Sustainable Development, *International Journal of Molecular Sciences*, 16, 564-596, 2015.
- [15] Hazer, B., Biyobozunur Plastik Ambalaj Malzemeleri, Zonguldak Karaelmas Ünivertesi, Kimya Bölümü, Zonguldak, 2011.
- [16] Diaz, A., Katsarava, R., Puiggali, J., Synthesis, Properties and Applications of Biodegradable Polymers Derived from Diols and Dicarboxylic Acids: From Polyesters to Poly(ester amide)s, *International Journal of Molecular Sciences*, 15, 7064-7128, 2014.
- [17] Sharmin, E., Zafar, F., Polyurthane: An Introduction, Chapter 1, 2012.
- [18] Behrendt, G., Naber, B. W., The Chemical Recycling of Polyurethanes, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 44, 1, 2009, 3-23.
- [19] Chan Tu, Y., Polyurethane Foams from Novel Soy-Based Polyols, 2008.
- [20] Gültekin, G., Yara Örtü Malzemesi Uygulamaları için Yağ Asidi Temelli Poliüretan Filmlerin Üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2006.
- [21] Hoşgör, Z., Fosfin Oksit İçeren Poliüretan-Silika Nanokompozitler ve Kaplama Performanslarının İncelenmesi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Edirne, 2011.
- [22] Cinelli, P., Anguillesi, I. ve Lazzeri, A., Green Synthesis of Flexible Polyurethane Foams From Liquefied Lignin, *European Polymer Journal* 49 1174–1184, 2013.
- [23] Quimica, E., Study of the Production of Polyesters for Polyurethanes at Pilot Plant Scale, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2010.
- [24] Lee, A., Synthesis of Polyurethane from One Hundred Percent Sustainable Natural Materials Through Non-Isocyanate Reactions, Georgia Institute of Technology, In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Master of Science in the School of Chemical and Biomolecular Engineering 2014.
- [25] Gayki, B. K., Thorat, V. P. ve Tayde, S. S., A Review on Synthesis and Characterization of Castor oil Based Polyurethane Adhesive, *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 2015.

- [26] Panwiriyarat W., Preparation and Properties of Bio-Based Polyurethane Made from Natural Rubber and Poly(ϵ -Caprolactone), Universite du Maine; Universite Prince of Songkla (Thailande), 2012.
- [27] Kaushiva B. D., Structure-Property Relationships Of Flexible Polyurethane Foams, Blacksburg, Virginia, 1999.
- [28] Roy G. S., Novel Approaches for Synthesis of Polyols from Soy Oils, Faculty of Forestry Universty of Toronto, 2009.
- [29] Joshi, P.V., “Studies on Synthesis & Characterization of Thermoplastic Polyurethane-urea Copolymers”, Doctora Thesis, Pune Universty, Pune, 2009.
- [30] Madden, J. P., Baker, G. K. ve Smith, C. H., A Study of Polyether-Polyol- and Polyester-Based Rigid Urethane Foam System, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971.
- [31] Negim, M. E. S., Khatib, M. J., Faizova, E., Shilibekov, S. ve Mussylmanbek, S., The Effect of Diamine Extender on the Properties of Polyurethane Dispersions, Middle-East Journal of Scientific Research 16 (7): 890-895, 2013.
- [32] Sonnenschein M. F., Polyurethanes: Science, Technology, Markets and Trends, Wiley Series on Polymer Engineering and Technology, Dow Chemicals Company, 2015.
- [33] Choe, K. H., Lee, D. S., Seo, W. J., ve Kim, W. N., Properties of Rigid Polyurethane Foams with Blowing Agents and Catalysts, Polymer Journal, Vol. 36, No. 5, pp. 368—373, 2004.
- [34] Dwarakowska, S., Bogdal, D., Zaccheria, F., Ravasio, N., The Role of Catalysis in the Synthesis of Polyurethane Foams Based on Renewable Raw Materials, Catalysis Today 223, 148– 156, 2013.
- [35] Jin, F-L., Li, X., Park, S-J., Synthesis and application of epoxy resins: A review, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 29, 1–11, 2015.
- [36] Terent’ev, A. O., Borisov, D. A., Vil, V. A., Dembistky, V. M., Synthesis of five- and six-membered cyclic organic peroxides: Key transformations into peroxide ring-retaining products, Beilstein Journal of Organic Chemistry, 10, 34–114, 2014.
- [37] Akkuş, G. U., Kurbanlı, S., ve Sezgin, M., Alifatik ve Aromatik Aldoksimlerin Sentezi ve Epoksit Reçinelerine Modifikatör (katkı maddesi) Olarak Kullanılması, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi, 6(2), 13-21.

- [38] Wang, R., Manufacturing of Vegetable Oils-Based Epoxy and Composites for Structural Applications, Doctoral Dissertations, Missouri University of Science and Technology, 2014.
- [39] Saremi, K., Tabarsa, T., Shakeri, A., and Babanalbandi, A., Epoxidation of Soybean Oil, *Annals of Biological Research*, 3 (9):4254-4258, 2012.
- [40] Li, Y., Luo, X., Hu, S., Bio-Based Polyols and Polyurethanes, Chapter 2, *Polyols and Polyurethanes from Vegetable Oils and Their Derivatives*, 15-43, 2015.
- [41] Abdullah, B. M., and Salimon. J., Epoxidation of Vegetable Oil and Fatty Acids: Catalysts, Methods and Advantages, *Journal of Applied Science* 10(15): 1545-1553, 2010.
- [42] Saurabh, T., Patniak, M., Bhagat, S.L, Renge, V.C., Epoxidation of Vegetable Oils: A Review, *International of Advanced Engineering Technology*, 491-501, 2011.
- [43] Miao, S., Wang, P., Su, Z., Zhang, S., Vegetable-Oil-Based Polymers as Future Polymeric Biomaterials, *Acta Biomaterialia* 1692-1704, 2014.
- [44] Chen, R., Bio-Based Polymeric Materials from Vegetable Oils, Doctoral Dissertation, Iowa State University, Ames, Iowa, 2014.
- [45] Park SJ., Jin FL., Lee JR 2004 Synthesis and thermal properties of epoxidized vegetable oil. *Macromol Rapid Comm* 25:724–727.
- [46] Reddy KR., Raghu AV., Jeong HM, Synthesis and characterization of novel polyurethanes based on 4,4'-{1,4-phenylenebis[methylylidenenitrilo]}diphenol. *Polym Bull* 60:609–616, 2008.
- [47] Yang L., Dai H., Yi A., Lin B., Li G., 2008 Structure and properties of partially epoxidized soybean oil. *J Therm Anal Calorim* 93:875–879.
- [48] Levchik SV., Weil ED., Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes-a review of the recent literature. *Polym Int* 53:1585–1610, 2004, *Polym. Bull*.
- [49] Javni I., Petrovic Z., Guo A., Fuller R., Thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils. *J Appl Polym Sci* 77:1723–1734, 2000.
- [50] Nikje AM., Nataj GM., Cloisite 15A⁰ nanoclay as an effective PTC for the epoxidation of hydroxyl terminated polybutadiene(HTPB). Technical Scientific Session. *Polimeros*, vol.24, n, 5, p. 536-540, 2014.

- [51] Patil H., Waghmare J., Catalyst for epoxidation of oils: a review, Discovery, vol. 3, num 7, 2013.



ÖZGEÇMİŞ

Yakup ÇALIKOĞLU, 21.08.1985'te Sakarya'da doğdu. İlköğrenim eğitimini Karaçalılık İlk Okulunda, ortaokulu Madanoğlu İlköğretim okulunda tamamladı. Lise eğitimini Sakarya'da Akyazı Anadolu Lisesinde aldıktan sonra Eylül 2008'de Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nü kazandı ve kaydoldu. Haziran 2012'de Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu. Eylül 2012-2014 yılları arasında Çak Grup "Arkim Kimya" bünyesinde Kalite Kontrol Sorumlusu olarak çalışmaya başladı, 2014-2016 yılları arasında Çak Tekstil bünyesinde "İş Güvenliği Uzmanı ve Kalite Kontrol Laboratuvar Sorumlusu" olarak çalıştı, 2016 yılından itibaren "Arkim Kimya" bünyesinde üretim müdür yardımcısı olarak çalışmakta. Şubat 2013'te Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya Bilim Dalı'nda yüksek lisansını kazandı ve çalışmalarına başladı. Eğitim süresi boyunca özel sektördeki çalışmalarına devam etti. Erasmus öğrenci değişimi programı çerçevesinde Eylül 2015-Şubat 2016 tarihleri arasında Polonya UTP (University of Technology and Life Sciences) Üniversitesi'nde eğitim aldı.