

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

**KENDİLİĞİNDEN ALEV GECİKTİRME ÖZELLİĞİNE
SAHİP BİTKİSEL KÖKENLİ POLİÜRETAN
SENTEZLERİ**

DOKTORA TEZİ

Aynur ÖZŞEKER

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Kemal KARADENİZ

Temmuz 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KENDİLİĞİNDEN ALEV GECİKTİRME ÖZELLİĞİNE
SAHİP BİTKİSEL KÖKENLİ POLİÜRETAN
SENTEZLERİ**

DOKTORA TEZİ

Aynur ÖZŞEKER

Enstitü Anabilim Dalı

KİMYA

Enstitü Bilim Dalı

ANORGANİK KİMYA

Bu tez 23.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

**Dr. Öğr. Üyesi
Kemal KARADENİZ
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr.
Hüseyin YILDIRIM
Üye**

**Prof. Dr.
Akın AKINCI
Üye**

**Prof. Dr.
Uğursoy OLGUN
Üye**

**Doç. Dr.
Mustafa CAN
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.

Aynur ÖZŞEKER

23. 07. 2019

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, aynı titizlikte beni yönlendiren, sabır ve kıymetli katkıları için değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Kemal KARADENİZ'e teşekkür eder, saygılar sunarım.

Bana polimer alanında çalışma yapma fikrine ışık tutan sayın hocam Prof. Dr. Ali Osman Aydın'a, yoğun çalışma sürecinde her türlü desteğini esirgemeyen sevgili eşim Halit Özşeker'e, moral ve motivasyonlarıyla destekleyen oğlum Güngör Çağatay Özşeker ve kızım Şevval Özşeker'e sonsuz teşekkürler.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ'a, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Akın AKINCI, Prof. Dr. Uğursoy OLGUN'a teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2016-02-04-046) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
TABLolar LİSTESİ	xvi
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xviii

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM 2.

YENİLENEBİLİR BİO KÖKENLİ KAYNAK; BİTKİSEL YAĞLAR	6
2.1. Bio Kökenli Yağlardan Poliöl Sentez Yöntemleri	7
2.1.1. Hidroformülasyon yöntemi.....	7
2.1.2. Transesterifikasyon yöntemi.....	8
2.1.3. Ozonlama yöntemi.....	9
2.1.4. Halka açılma yöntemi.....	9
2.2. Poliöl Sentezinde En Yaygın Kullanılan Bitkisel Yağlar	10
2.2.1. Keten yağı (Linseed Oil)	10
2.2.2. Kolza yağı (Rapeseed Oil).....	11
2.2.3. Hint yağı (Castor oil).....	11
2.2.4. Soya yağı (Soybean oil).....	12
2.3. Epoksi (Oksiran Halkası).....	14
2.4. Epoksi Halka Açmada Kullanılan Nükleofiller	17
2.4.1. Mono fonksiyonel gruplarla halka açma	17
2.4.1.1. Tioller ve mono alkoller	17

2.4.1.2. Primer aminler	19
2.4.1.3. Karboksilli asitler.....	19
2.4.1.4. Dioller	21
2.4.1.5. Diaminler	22
2.4.1.6. Dikarboksilli asitler	23
2.4.1.7. Triol/Fosfor içeren reaktifler	24
2.4.2. Çift fonksiyonlu reaktiflerle halka açma	26
2.4.2.1. Tiol ve hidroksil grup	26
2.5. Polioller.....	27
2.5.1. Polieter polioller	28
2.5.2. Poliester polioller.....	30
2.5.3. Hidroksil sayısı	31
2.5.4. İşlevsellik.....	32
2.5.5. Asit sayısı.....	33
2.6. İzosiyanatlar	33
2.6.1. Aromatik izosiyanatların yapı ve köpük üretiminde kullanımı	34
2.6.2. Alifatik izosiyanatların yapı ve köpük üretiminde kullanımı	37
2.7. Poliüretan ve Poliüretan Köpük Tarihi/Gelişimi.....	38
2.8. Poliüretan	41
2.8.1. Temel poliüretan sentez reaksiyon ve mekanizmaları	42
2.8.1.1. Genel poliüretan sentezi (Katalizörsüz).....	42
2.8.1.2. Poliüretan sentezi.....	43
2.8.2. Poliüretan (PU) yapı özellikleri (morfoloji)	47
2.8.2.1. Hidrojen bağları (Fiziksel çapraz bağlanma).....	51
2.8.2.2. Zincir uzatıcı ve çapraz bağlayıcılar	53
2.8.3. Bitkisel/soya kökenli poliüretanlar	55
2.8.3.1. Fosfor içeren zincir uzatıcı kullanılarak poliüretan sentezi	57
2.8.3.2. Fosfor içeren diizosiyanat sentezi.....	59
2.8.3.3. Reaktan tercihi göre bitkisel kökenli PU özellikleri ..	60
2.8.3.4. Bitkisel kökenli poliüretanların bozunurluğu;	63
2.8.4. İzosiyanat içermeyen poliüretanlar.....	68

2.9. Soya Bazlı Poliollerden Poliüretan Köpükler	70
2.9.1. Köpük sentez reaksiyonları	71
2.9.2. Poliüretan köpük oluşumunda önemli kriterler	73
2.9.2.1. Jel oluşum ve gaz reaksiyon hızının etkisi	74
2.9.2.2. Katalizör seçimi	74
2.9.2.3. Yüzey aktif katkılar	75
2.9.2.4. Şişirici ajanlar	76
2.9.2.5. Diğer katkı maddeleri	77
2.9.3. Rijit köpük polioller	77
2.9.4. Rijit poliüretan köpükler.....	78
2.9.5. Yarı-rijit poliüretanlar köpükler	78
2.9.6. Esnek köpük polioller	79
2.9.7. Esnek poliüretan köpükler	80
2.9.8. Bio kökenli bitkisel yağ poliollerin endüstriyel uygulamaları	82
2.10. Alev Geciktiricilik.....	83
2.10.1. Yanma	84
2.10.2. Alev geciktiriciler/duman bastırıcılar (FR).....	86
2.10.2.1. Reaktif duman bastırıcı/alev geciktiriciler.....	89
2.10.2.2. Katkı maddeli duman bastırıcı/alev geciktiriciler.....	89
2.10.3. Polimerlerde alev geciktiriciler (FR) ve mekanizmaları	90
2.10.4. İnorganik/metal hidroksit bazlı alev geciktiriciler.....	91
2.10.5. Halojen bazlı alev geciktiriciler.....	92
2.10.6. Bor bazlı alev geciktiriciler	92
2.10.7. Azot bazlı alev geciktiriciler.....	93
2.10.8. Silikon bazlı alev geciktiriciler.....	96
2.10.9. Fosfor bazlı alev geciktirici	103
2.10.10. Alev geciktirici maddelerin sinerjizmi	107
2.10.11. Şişirici/kömür oluşturuıcı ajanlar.....	111

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE YÖNTEM.....	114
3.1. Araştırmadaki Kimyasal, Yöntem ve Cihazlar	114

3.1.1. Kullanılan kimyasallar.....	114
3.1.2. Kullanılan yöntemler	114
3.1.2.1. Hidroksil tayini (OH).....	114
3.1.2.2. Asit tayini.....	115
3.1.2.3. Yoğunluk	115
3.1.3. Kullanılan cihazlar.....	116
3.1.3.1. Karakterizasyon için kullanılan cihazlar.....	116
3.1.3.2. Termal özellikler için kullanılan cihazlar	124
3.1.3.3. Mekanik özellikler için kullanılan cihaz.....	130
3.2. Kimyasal Bileşiklerin (Poliol ve Poliüretanların) Sentezleri.....	132
3.2.1. Epoksilenmiş soya yağından poliol sentezleri (halka açma)	132
3.2.1.1. Vinilfosfonik asit (VPA).....	132
3.2.1.2. (3-merkaptopropil) trimetoksisilan (3-MPTMS).....	134
3.2.1.3. (3-Aminopropil) trietoksisilan (3-APTES).....	136
3.2.2. Poliüretan köpük sentezleri	138
3.2.2.1. Tek adım yöntemi ile poliüretan köpük sentezleri	138
3.2.2.2. Prepolimer yöntemi ile poliüretan köpük sentezleri	147
 BÖLÜM 4.	
ARAŞTIRMA BULGULARI	154
4.1. Poliöl ve Poliüretanlara Ait Spektral Veriler.....	154
4.1.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektrometresi verileri ..	154
4.1.2. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi verileri	160
4.1.3. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) analizi	163
4.1.4. Hidroksil sayısı ve asit sayısı.....	166
4.1.5. Viskozite ölçümleri.....	167
4.1.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizi	167
4.1.7. Termogravimetrik Analiz (TGA) analizi	170
4.1.8. X-Ray Kırınım (XRD) analizi	174
4.1.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağıtıcı X-Ray (EDS) analizi	176
4.2. Köpük Yoğunluğu ve Kalıcı Deformasyon.....	184

4.3. Poliüretanların Alev Geciktirici Davranışları	186
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	190
KAYNAKLAR.....	192
ÖZGEÇMİŞ	230

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ASTM	: American Standard Test Methods
Å	: Angström
A	: Kimyasal kayma
APP	: Amonyum polifosfat
APTES	: (3-Aminopropil) Trietoksisilan
Ark	: Arkadaşları
BABHPP	: Bis-fenol A bis(hidroksi fenil posfat)
BAPPO	: Bis(4-aminofenoksil)fenilfosfinoksit
BIPPO	: Bis (4-izosiyanatofenoksil) fenilfosfinoksit
Bis-A	: Bisfenol A
1,4-BDO	: 1,4-bütandiol
CE	: (Chain extender) Zincir uzatıcı/genişletici
cm ⁻¹	: santimetre
¹³ C-NMR	: Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
°C	: Derece Santigrat
CH ₄	: Metan
CO ₂	: Karbondioksit
COOH	: Karboksilik asit
CFC-11	: Triklorofloro metan
CFC-22	: Klorodifloro metan
dk	: Dakika
DABCO	: N,N-Dimetil etanomin diazobisiklo oktan
DCM	: Diklormetan
DSC	: Differential taramalı kalorimetre
DMF	: N,N-Dimetil formamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit

DMAc	: N, N'-dimetil asetamit
DPER	: Di-pentaeritritol
DTA	: Diferensiyal termal analiz
EA	: Etil asetat
ESBO	: Epoxidized soybaen oil(epoksilenmiş soya yağı)
e.n	: Erime noktası
FA	: Fatty acid (yağ asidi)
FTIR	: Infrated Spektroskopisi
IPDI	: İzopron diizosiyanat
ISO	:International Organization for Standardization(Uluslararası Standartlar Teşkilâtı)
GA	: Glikolik asit
g	: Gram
HS	: Sert segment
HDI	: Hekzametilen diizosiyanat
H ₁₂ MDI	: 4,4-Disikloheksilmetan diizosiyanat
HFC-245fa	: Pentakloropropan
Hz	: Hertz
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
°K	: Derece Kelvin
kg	: Kilogram
KNT	: Karbon nanotüp
Kj	:Kilojoule
MEL	: Melamin
MPa	: Mega pascal
mPa.s	: Milipascal saniye
MPTMS	: (3-Mercaptopropil) Trimetoksisilan
MDI	: 4,4-Difenilmetan diizosiyanat
M	: Molarite
MHz	: Mega Hertz
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol

NDI	: Naftalen 1,5- Diizosiyanat
NCO	: İzosiyanat
N ₂	: Azot gazı
NH ₂	: Amin
Nm	: Nanometre
OH	: Hidroksil
PA	: Poliasetal
PE	: Polietilen
PET	: Polietilenteraftalat
ppm	: Milyonda bir
PolP	: Poliöl fosfor
PSiAm	: Poliöl silisyumamin
PSiTh	: Poliöl silisyumtio
PHA	: Polihidroksi Alkonat
PPPU	: Poliöl fosfor poliüretan
PPPUCE	: Poliöl fosfor poliüretan chain extender
PLA	: Polilaktik asit
PU	: Poliüretan
PUEs	: Poliüretan elastomer
PUF	: Poliüretan köpük
PUSiAm	: Poliüretan silisyumamin
PUSiAmCE	: Poliüretan silisyumamin chain extender
PUSiTh	: Poliüretan silisyumthio
PUSiThCE	: Poliüretan silisyumthio chain extender
PMDI	: Polimerik difenil diizosiyanat
PMMA	: Polimetilmetakrilat
POSS	: Polihedral oligomerik silsesquioxan
PGA	: Poliglikolik asit
PS	: Polisülfon
PTMG	: Poli (tetrametil eter) glikol
R	: Köpük yükselme yönü (yükseklik)
RAFT	: Tersinir Katılma Zinciri Transferi

SAXS	: Küçük Açılı Röntgen Saçılımı
SBO	: Soybean oil (soya yağı)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SPDPC	: Spirosiklikpentaeritritol bifosforatdisfosforil klorür
SR	: Silikon kauçuk
SS	: Yumuşak segment
TEM	: Transmission Electron Microscope (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TDI	: Toluen Diizosiyanat
Td	: Bozulma sıcaklığı
Tg	: Cam geçiş sıcaklığı
TG	: Trigliserit
TGA	: Tiyoglikolik asit
TGA	: Termogravimetrik analiz
TGAME	: Tiyoglikolik asit metil esteri
Tm	: Erime sıcaklığı
TPU	: Termoplastik poliüretan
UV	: Ultraviyole
UL-94	: Plastik Malzemelerin Yanabilirliği Testleri Standardı
vb.	: ve benzeri
VPA	: Vinilfosfonik asit
WAXD	: Wide-Angle X-Ray Diffraction
XDI	: Ksilen diizosiyanat
XRD	: X-Ray Difraktometre
η_a	: Viskozite
μL	: Mikrolitre
α	: Alfa
β	: Beta

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Sentezlenen alev geciktirici özelliğe sahip PPPU.....	5
Şekil 2.1. Hidroformülasyon reaksiyonu	8
Şekil 2.2. Transesterifikasyon reaksiyonu	8
Şekil 2.3. Ozanlama reaksiyonu.....	9
Şekil 2.4. Soya yağı ve epoksilendirilmiş soya yağı açık yapı formülleri.	14
Şekil 2.5. Asidik ortamda açılma	15
Şekil 2.6. Bazik ortamda açılma	16
Şekil 2.7. Epoksi soya yağı	16
Şekil 2.8. Vinil fosfonik asit (VPA) ile epoksi halka açılma mekanizması.....	16
Şekil 2.9. Alkoller, inorganik asit ve hidrojenleme ile açılma.....	18
Şekil 2.10. Epoksi halkasının mono alkol (2- Etilhegzanol) ile açılması	18
Şekil 2.11. Epoksi halkasının tiolle açılması	19
Şekil 2.12. Epoksi halkasının primer aminlerle açılması.....	19
Şekil 2.13. Laktik asitle halka açılma reaksiyonu.....	20
Şekil 2.14. Epoksi halkasının fosforik asit ile esterleşme reaksiyonu	20
Şekil 2.15. Epoksilenmiş soya yağının akrilik asitle açılma reaksiyonu.....	21
Şekil 2.16. Epoksi halkasının diollerle açılması	21
Şekil 2.17. Epoksi halkasının glikolik asit Pol2 ile açılması	22
Şekil 2.18. Hekza metilendiamin ile amitleşme reaksiyonu	23
Şekil 2.19. Dikarboksilli asit ile epoksi halka açılma reaksiyonu.....	24
Şekil 2.20. Hint yağından fosfor bazlı poliol sentezi	25
Şekil 2.21. Biofosfonat sentezi.	25
Şekil 2.22. Epoksi halkasının tioglikolik asit Pol1 ile açılması	26
Şekil 2.23. Epoksi halkasının metiltioglikolat asit Pol3 ile açılması	26
Şekil 2.24. Polieter poliol oluşum reaksiyonu	29
Şekil 2.25. Poliester poliol oluşum reaksiyonu.....	30

Şekil 2.26. Aromatik izosiyanat rezonans yapıları.....	34
Şekil 2.27. TDI sentez reaksiyonu	35
Şekil 2.28. MDI sentez reaksiyonu	36
Şekil 2.29. MDI izomerleri ve polimerik MDI yapı formülleri	37
Şekil 2.30. Alifatik izosiyanat grubu rezonans yapıları	37
Şekil 2.31. Alifatik izosiyanat HMDI (Hekzametilendiizosiyanat).....	38
Şekil 2.32. Genel poliüretan sentez reaksiyonu	42
Şekil 2.33. Katalizörsüz makromoleküller arası diol/diizosiyanat PU reaksiyonu .	43
Şekil 2.34. Tek adım ve prepolimer yöntemleri ile polimerizasyon	44
Şekil 2.35. Tek adım sentez reaksiyonu	45
Şekil 2.36. Prepolimer (ön-polimerizasyon) poliüretan sentez reaksiyonu	46
Şekil 2.37. Prepolimer yönteminin genel zincir gösterimi.....	47
Şekil 2.38. Molekül içi hidrojen bağları.....	52
Şekil 2.39. Bis(4-aminofenoksil)fenilfosfinoksit (BAPPO) zincir uzatıcı kullanımı	58
Şekil 2.40. Poliüretanın poliol sentez sonrası eldesi	58
Şekil 2.41. Fosforlanmış zincir uzatıcı kullanılarak yapılan poliüretan sentezi.	59
Şekil 2.42. Bis (4-izosiyanatofenoksil) fenilfosfinoksit (BIPPO) sentezi.....	59
Şekil 2.43. Poliüretan ester bağı hidrolik degradasyonu.....	65
Şekil 2.44. Poliüretan atıklarının kimyasal geri kazanılma reaksiyonları.....	65
Şekil 2.45. İzosiyanat ve alkole parçalanma	67
Şekil 2.46. Primer amin, olefin ve karbondioksitde parçalanma	67
Şekil 2.47. Sekonder amin oluşmasına yol açan karbondioksitin eliminasyonu	67
Şekil 2.48. Poliüretanın termal bozunması	69
Şekil 2.49. Köpük jelleşme reaksiyonu.....	71
Şekil 2.50. 1.Temel reaksiyon.....	72
Şekil 2.51. Genel poliüretan köpük oluşumunda meydana gelen reaksiyonlar	73
Şekil 2.52. Biyo bazlı poliol/diizosiyanat çapraz bağ sarkan zincir gösterimi	80
Şekil 2.53. Olası yanma ve kömür oluşum aşamaları	86
Şekil. 2.54. Fosfor bileşiklerinin sınıflandırılması.....	103
Şekil 3.1. FTIR ölçümlerinde kullanılan test cihazı.....	117
Şekil 3.2. Vizkozite ölçümlerinde kullanılan test cihazı.....	118
Şekil 3.3. NMR ölçümlerinde kullanılan test cihazı	120

Şekil 3.4. GPC ölçümlerinde kullanılan test cihazı.....	121
Şekil 3.5. XRD ölçümlerinde kullanılan test cihazı.....	122
Şekil 3.6. SEM ölçümlerinde kullanılan test cihazı	123
Şekil 3.7. DSC ölçümlerinde kullanılan test cihazı	125
Şekil 3.8. TGA/DTGA ölçümlerinde kullanılan test cihazı.....	127
Şekil 3.9. LOI ölçümlerinde kullanılan test cihazı.....	128
Şekil 3.10. Sıkıştırma (Kalıcı deformasyon) testi için kullanılan test cihaz	131
Şekil 3.11. Poliöl sentez düzeneği.....	132
Şekil 3.12. Vinilfosfonik asitle ESBO halka açma önerilen reak. mekanizması ..	133
Şekil 3.13. Poliollerin nötrleştirme ve kurutulma işlemi	134
Şekil 3.14. Sentezlenen PolP ve vizkozite ölçümü	134
Şekil 3.15. (3-Mercaptopropil)trimetoksisilan halka açılma önerilen reak. mek...	135
Şekil 3.16. Sentezlenen PSiTh ve vizkozite ölçümü.....	136
Şekil 3.17. (3-Aminopropil)trietoksisilan halka açılma önerilen reak. mek.	137
Şekil 3.18. Sentezlenen PSiAm ve viskozite ölçümü	137
Şekil 3.19. Poliüretan köpük denemeleri	138
Şekil 3.20. Serbest atış yöntemi ile köpük oluşum aşamaları	139
Şekil 3.21. PolP ile MDI kullanılarak PPPUF önerilen sentez reaksiyonu.....	140
Şekil 3.22. PolP ile MDI kullanılarak PPPU önerilen reaksiyon mekanizması....	141
Şekil 3.23. PolP ile MDI'dan elde edilen rijit köpük PPPU	142
Şekil 3.24. PSiTh kullanılarak PUSiTh poliüretan önerilen sentez reaksiyonu....	144
Şekil 3.25. PSiTh ile MDI'dan elde edilen rijit köpük PUSiTh.....	144
Şekil 3.26. PSiAm kullanılarak PUSiAm önerilen sentez reaksiyonu.....	145
Şekil 3.27. PSiAm ile MDI rijit köpük PUSiAm.....	146
Şekil 3.28. a) PolP köpürtme ajanı rijit PUF b) PSiAm ile MDI/ su rijit PUF	146
Şekil 3.29. BABHPP sentez reaksiyonu	148
Şekil 3.30. Aynı FTIR verilerine sahip sentezlenen BABHPP örnekleri	148
Şekil 3.31. PolP ve zincir uzatıcı BABHPP önerilen prepolimer	149
Şekil 3.32. PPPUCE numune, PolP/BABHPP prepolimer önerilen PPPUCE	150
Şekil 3.33. PSiTh ve zincir uzatıcı BABHPP önerilen prepolimeri.....	151
Şekil 3.34. PUSiThCE numune, PSiTh/BABHPP prepolimer önerilen PUSiThCE.....	151

Şekil 3.35. PSiAm ve zincir uzatıcı BABHPP önerilen prepolimeri	152
Şekil 3.36. PUSiAm numune, PSiAm/BABHPP prepolimer önerilen PUSiAmCE	153
Şekil 4.1. ESBO, PolP, PSiTh ve PSiAm reaksiyonlarının FTIR spektrumu	155
Şekil 4.2. PolP ve PPPU reaksiyonun FTIR spektrumu	156
Şekil 4.3. ESBO, PolP, PPPU ve PPPUCE reaksiyonlarının FTIR spektrumu	156
Şekil 4.4.. PSiTh ve PUSiTh reaksiyonlarının FTIR spektrumu	157
Şekil 4.5. ESBO, PSiTh, PUSiTh ve PUSiThCE reak. FTIR spektrumu	158
Şekil 4.6. PSiAm ve PUSiAm reaksiyonlarının FTIR spektrumu	159
Şekil 4.7. ESBO, PSiAm, PUSiAm/ PUSiAmCE reak. FTIRspektrumları.....	159
Şekil 4.8. ESBO ve PolP'nin ¹ HNMR spektrumları	161
Şekil 4.9. ESBO ile PolP ¹³ CNMR spektrumları	161
Şekil 4.10. ESBO ve PolP ³¹ PNMR spektrumları.....	162
Şekil 4.11. ESBO, PSiTh ve PSiAm poliollerinin ¹ HNMR spektrumları.....	162
Şekil 4.12. ESBO, PSiTh, PSiAm poliollerinin ¹³ CNMR spektrumları	163
Şekil 4.13. PolP GPC kromatografisi.....	165
Şekil 4.14. ESBO, PSiTh ve PSiAmGPC kromatografisi.....	165
Şekil 4.15. ESBO, PolP, PPPU ve PPPUCE'nin DSCdiyagramı	169
Şekil 4.16. ESBO, PSiTh, PUSiTh ve PUSiThCE'nin DSC diyagramı	169
Şekil 4.17. ESBO, PSiAm, PUSiAm ve PUSiAmCE' nin DSC diyagramı	170
Şekil 4.18. PolP ve PPPU'nun TGA/DTGA eğrileri	172
Şekil 4.19. PSiTh ve PUSiTh 'nun TGA/DTGA eğrileri.....	172
Şekil 4.20. PSiAm ve PUSiAm' nin TGA/DTGA eğrileri	172
Şekil 4.21. Poliol PSiTh ve PSiAm TGA/DTGA eğrileri.....	173
Şekil 4.22. Poliüretan PUSiTh vePUSiAm TGA/DTGA eğrileri	174
Şekil 4.23. PPPU X-Ray Difraktometresi	175
Şekil 4.24. PUSiTh ve PUSiAm X-Ray Difraktometresi	175
Şekil 4.25. Poliüretan köpük malzemenin altın kaplama işlemi	176
Şekil 4.26. PPPU poliüretan köpüğün 1000xbüyütmede SEM görüntüleri	177
Şekil 4.27. PPPU'nun EDS spekturumu	177
Şekil 4.28. PUSiTh Poliüretan köpüğün 1000xbüyütmede SEM görüntüleri	178
Şekil 4.29. PUSiTh'nin EDS spekturumu.....	178

Şekil 4.30. PUSiAm Poliüretan köpüğün 1000xbüyütmede SEM görüntüsü.....	179
Şekil 4.31. PUSiAm'nin EDS spekturumu	179
Şekil 4.32. PUSiTh su ile poliüretan köpüğün 30xbüyütme SEM görüntüsü.....	180
Şekil 4.33. PUSiAm su ile poliüretan köpüğün 30xbüyütme SEM görüntüsü	180
Şekil 4.34. PPPUCE'nin EDS spekturumu	181
Şekil 4.35. PUSiThCE su ile PUF 1500xbüyütmede SEM görüntüsü.....	182
Şekil 4.36. PUSiThCE'nin EDS spekturumu.....	182
Şekil 4.37. PUSiAmCE su ile PUF 1000x büyütmede SEM görüntüsü	183
Şekil 4.38. PUSiAmCE'nin EDS analizi	183
Şekil 4.39. PPPU, PUSiTh ve PUSiAm LOI Test numuneleri	186
Şekil 4.40. PUSiTh/PUSiAm LOI testi yanan numunelerin kömür oluşumu.....	187
Şekil 4.41. PPPUCE, PUSiThCE ve PUSiAmCE LOI Testi numuneleri.....	187
Şekil 4.42. PPPUCE'nin LOI test numune, yanma davranışı ve kaboran kömür	188
Şekil 4.43. PUSiThCE'nin LOI test numune ve yanma davranışı	189
Şekil 4.44. PUSiAmCE'nin LOI test numune ve yanma davranışı	189

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Global yağlı tohum (milyon ton) üretimi.....	6
Tablo 2.2. Epoksi halka açmada kullanılan başlıca nükleofiller.....	17
Tablo 2.3. Poliollerin molekül ağırlıkları, işlevsellik ve OH sayılarının uygulama alanı ilişkisi.....	27
Tablo 2.4. Yaygın olarak kullanılan alifatik diol/diamin zincir uzatıcılar ve çapraz bağlayıcılar	54
Tablo 2.5. Yaygın olarak kullanılan aromatik diol/ diamin zincir uzatıcılar ve çapraz bağlayıcılar	55
Tablo 2.6. Polieter poliollerin kullanım ve özellikleri	78
Tablo 3.1. PU hazırlamak için NCO/OH molar oranı.....	143
Tablo 4.1. BABHPP ve poliollerin OH sayısı ve Dinamik vizkozite (25°C)	167
Tablo 4.2. Poliöl ve poliüretanların DSC kristalizasyon sıcaklıkları.....	168
Tablo 4.3. Sentezlenmiş bitkisel kökenli poliöl ve poliüretanlarının azot altında termal bozunma özellikleri	173
Tablo 4.4. MDI ve BABHPP zincir uzatıcı kullanılarak sentezlenen PU'ların karşılaştırmalı EDS analizi	176
Tablo 4.5. Poliüretanların EDS analizleri	184
Tablo 4.6. Köpük yoğunluğu ve kalıcı deformasyon.....	185
Tablo 4.7. Poliüretan köpüklerin LOI sınıflandırılması.....	188

ÖZET

Anahtar kelimeler: Biopolimer, köpük, sililasyon, poliüretan, reaktif alev geciktirici.

Bu çalışmada, epoksilenmiş soya yağı (ESBO)'nun epoksi halka açılması iki farklı fonksiyonel gruba sahip olan kimyasallar ile biyo kökenli poliol ve poliüretanların sentezi ilk kez yapılmış ve bu poliüretanlara alev geciktiricilik özelliği kazandırılması amaçlanmıştır. Epoksilenmiş soya yağının (ESBO)'nun epoksi halka açılması, fosfonik asit ve vinil fonksiyonel gruplarına sahip vinilfosfonik asit (VPA), sililasyonu metoksi ve etoksi silan gruplarına sahip (3-aminopropil) trietoksisilan (3-APTES) ve (3-merkaptopropil) trimetoksisilan (3-MPTMS)'nın reaksiyonuyla literatürde ilk defa gerçekleştirilmiştir. FTIR, ^1H , ^{13}C ve ^{31}P NMR spektroskopisi, ESBO'nun epoksi halkasının VPA'nın fosfonik asit grubu tarafından açıldığını (PolP) ve vinil grubunun halka açıklığına dahil olmadığını doğrularken, amidasyon ve thio-eterifikasyon yoluyla halka açılış reaksiyonlarını ayrıca OH fonksiyonel gruplarının ortaya çıkmasının yeni üç tane bitkisel kökenli poliol formasyonlarına yol açtığını göstermiştir. Fosfat ester, amit ve thio-eter bağları taşıyan poliüretanların yanında alkoksi silan grupları FTIR spektroskopisi kullanılarak tanımlanmıştır. Silanol gruplarını polimer ağına katmak için (3-MPTMS) ile elde edilen PSiTh, (3-APTES) ile elde edilen PSiAm, 4,4'-metilenbis(fenilizosiyanat) (MDI) kullanılarak bio bazlı ve kendiliğinden alev geciktirici PPPU, PUSiTh, PUSiAm poliüretan köpükler hazırlanmıştır. ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{15}P NMR, GPC, SEM, XRD ile yapıları, DSC, TGA/DTGA ile termal, kalıcı deformasyon testi ile mekanik özellikleri, alev geciktiricilikleri LOI testiyle belirlenmiştir. Elde edilen PolP, PSiTh ve PSiAm ile prepolimerizasyon yöntemiyle zincir uzatıcı olarak Bisphenol-A bis (hidroksifenil fosfat) (BABHPP) polimer yapısına katılarak yeni poliüretanlar sentezlenmiş karakterizasyonları ve ölçümleri yapılmıştır. Tüm yeni poliüretanlardan fosfor içeren ve fosfor içermeyen poliüretanlar benzer özelliklere sahip fiziksel özellikler göstermiş ve silanol gruplarının alev geciktirici özelliklerine olan sinerjik etkisi araştırılmıştır. Fosfor'un PPPU'nun polimer zincirine dahil edilmesi poliüretanın alev geciktirici davranışını % 26,4'lük LOI ile arttırırken, PUSiTh ve PUSiAm'eSi dahil edilmesi % 23,6-22,9'lük LOI değerlerine sahip olmuştur. Zincir uzatıcılı poliüretanlar, fosforun sinerjik etkisinin bir sonucu olarak ilgili zincir uzatıcı kullanılmayan poliüretanlara göre %25 daha yüksek LOI değerine sahip olduğu görülmüştür.

SYNTHESIS OF THE BIO-BASED POLYURETHANES HAVING INTRINSICALLY FLAME RETARDANT PROPERTIES

SUMMARY

Keywords: biopolymer, foam, silylation, polyurethane, reactive flame retardant.

In this study, the epoxy ring opening of epoxidized soybean oil (ESBO) was carried out for the first time with chemical having two different functional groups and organo silane compounds to synthesize bio-based polyols and their polyurethanes, and then the flame retardant properties of these polyurethanes were investigated. Vinylphosphonic acid (VPA) with vinyl and phosphonic acid functionalities, (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (3-MPTMS) and 3-(aminopropyl)triethoxysilane (3-APTES) with mercapto and amino moieties were used for the ring opening reactions. VPA based polyol (PolP), MPTMS based polyol (PSiTh) and APTES based polyol (PSiAm) were synthesized at the end of ring opening reactions. FTIR, ^1H , ^{13}C and ^{31}P spectroscopies confirmed that epoxy ring of ESBO was opened by phosphonic acid group of VPA and vinyl group was not involved for the ring opening. As for the silanol compounds, amidation and thio-etherification reactions occurred over the mercapto and amino moieties. The existence of alkoxy groups on the polyol chain and formation of hydroxyl groups were confirmed by NMR and FTIR spectroscopies. The flame retardant polyurethane foams of these polyols were prepared with one pot method using (MDI)4,4' methylene-bis(phenylisocyanate) and labeled as PPPU, PUSiTh and PUSiAm respectively and FTIR spectroscopy was used for the characterization of these polyurethanes. Differential scanning calorimetry (DSC), gel permeation chromatography (GPC), viscosity measurements were performed for polyols, thermogravimetric analysis (TGA/DTA), X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize polyurethanes. Permanent deformation test of polyurethanes was made and foam densities were measured. Chain extended polyurethanes of these polyurethanes were also prepared with prepolymer method using bisphenol-A bis(hydroxyphenylphosphate) (BABHPP) as a P-containing chain extender and labeled as PPPUCE, PUSiThCE, PUSiAmCE respectively. Lower oxygen index (LOI) value of polyurethanes were measured. The inclusion of phosphorus into the polymer chain of the PPPU increased the flame retardant behavior of the polyurethane with a LOI of 26.4% , while PUSiTh and PUSiAm had values LOI of 23.6-22.9% with silicone inclusion. Chain extended polyurethanes had 25 % higher LOI value than the corresponding non-chain extended polyurethanes as a result of synergic effect of phosphorus.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bitkisel kökenli yenilenebilir polimerler, petrol bazlı polimerlere göre pek çok avantaja sahiptir. Biyolojik parçalanabilirlikleri, hafiflik, ucuzluk ve kolay üretilirlik gibi avantajlarının yanında bio kökenli kaynakların kullanımını azaltarak sera gazı emisyonunu düşürerek, çevreye olumlu etki sağlamaktadırlar [1, 2]. Pek çok sektörde de petrol bazlı polimerler ile yarışabilecek maliyetle olmalarından dolayı her geçen gün üreticiler tarafından dikkat çekici hale gelerek üretim yelpazeleri çoğalmaktadır. Son yıllardaki bu gelişmeler “Yeşil Kimya” adı altında toplanmaktadır [3-6]. Çevre dostu biyokökenli polimerlerdeki bu artış üretim yelpazesini ve kullanım alanındaki çeşitliliğin yanı sıra bu polimerlerin üretim ve uygulama alanındaki dezavantajların iyileştirilmesi çalışmalarını gündeme getirmektedir. Gerek petrol bazlı gerekse biyo bazlı polimer malzemelerin en önemli dezavantajı çabuk alev alabilir ve yanma sırasında zehirli gaz oluşturarak insan yaşamını tehdit etmeleridir. Bu olumsuzlukları alev/yanma geciktirici/duman bastırıcı özelliği olan polimerlerin kullanımı da yaygınlaştırmakta hatta zorunlu hale getirmektedir.

Pek çok yerde uygulama alanı olan polimer yapıdaki malzemelerden olan poliüretanların (PU), 1937 yılında Bayer tarafından icat edilmesi ile ısı ve mekanik kararlılıkları, bio uyumlu olmalarından dolayı üretilmektedirler. Poliüretan yapıdaki malzemelerin sentezinde kullanılan (OH) hidroksil sayısı, izosiyanat ve poliollerin cinsi, sentezlenmelerine göre rijit veya esnek köpük üretiminde, biyo uyumlu organ (kalp kapakçığı), medikal cihazlarda, spor kıyafet ve spor malzemeler, elastik fiberlerde, ayakkabı, kauçuk, yüzey kaplama malzemeleri, yapıştırıcı, otomotiv, boya, inşaat, bina yalıtımları, biyo plastiklerde ve termoplastiklerde, elektronik, mobilya, paketlenme, kompozit reçinesi ve nanokompozit gibi değişik kullanım alanlarına sahiptirler [7-12].

Biyo polimerlerin başında poliüretanlar gelmektedir [13-16]. Yenilenebilir biyo kökenli kaynak olarak bitkisel yağlar en ucuz ve bol, düşük toksisitede olduklarından ilk ve çok tercih edilen olmakla birlikte en çok da poliöl sentezinde kullanılmaktadırlar [17]. Literatürde bitkisel yağlar içinde endüstriyel üretimde en fazla sırasıyla soya, ayçiçeği, pamuk, hint ve palmyağıdır. Bitkisel yağlar beş farklı yağ asitinden oluşan trigliserit'lerdir. Yağ asitleri ile gliserinin oluşturduğu soya yağının yapısındaki, ağırlık olarak linoleik asit, oleik asit, palmitik asit, linolenik ve stearik yağ asitleri bulunmaktadır [18-21]. Bitkisel yağlar değişik yöntemlerle içerdikleri çift bağlar üzerinden değişikliğe uğratılmakta ve yeni ürünler elde edilmektedir. Bu yöntemlerden biri de çift bağların epoksitlendirilmesi, epoksi halkalarının oluşturulması, ardından bu halkaların mono-fonksiyonel aminler, alkoller, karboksilik asitler, asit anhidritler ve tioeterler [22, 23] ile açılarak poliollere dönüştürülmesidir [24-27]. Soya yağını kimyasal olarak fonksiyonel hale getirmek için çok farklı teknikler vardır ki en önemlilerinden birisi yağ asidi zincirinde bulunan çift bağların fonksiyonlandırılmasıdır [28]. Yağ asidi zincirinde bulunan çift bağların asetik asit ve hidrojen peroksitin tepkimesinden oluşan perasetik asit ile iyon değiştirici reçine eşliğinde tolüen içinde epoksitlendirilmesidir [29, 30]. Epoksi halkası yüksek reaktiviteye sahiptir ve çok yönlü ara ürün ve kullanıma hazır malzemeler elde edilebilir. Epoksi soya yağı, poliöl ve izosiyanatların türevleriyle PU elde edilmesi ekonomik açıdan da önemlidir [31].

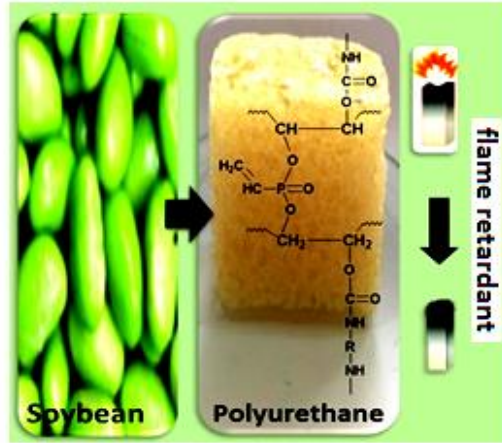
Poliüretan sentezinde halka açma reaksiyonu kullanılmasındaki amaç; bitkisel yağların yağ asidi zincirine bir ya da daha fazla hidroksil grubu ekleyerek işlevsellik kazandırarak [32] poliöl elde etmek ve bu poliolleri poliüretan sentezinde kullanmaktır. Literatürde halka açılması ile bitkisel bazlı poliöl hazırlama, epoksi grubunun hidrojenerasyonu, transesterifikasyonu, aldehide oksidasyon, ozonlama, tiol-ene eşleştirme daha sonra alkol, esterifikasyon ve ester karbonil grubunun transesterifikasyonuna indirgenmesi izlenir [33, 34, 35]. Bunun için asit anhidritler, halojenli asitler, tio eterler, thio alkol tek ya da iki fonksiyonlu alkoller, aminler, karboksilik asitler hepsi tek tip fonksiyonel gruba sahiptirler, halka açıcı adımda etkili ajanlar olarak bildirilmişlerdir. Daha önce yapılmış çalışmalarda çift fonksiyonlu kimyasallar kullanarak, epoksi halka açılması yapılarak polioller

sentezlenmiş ve karakterizasyonları yapılmıştır [32, 36-42]. Poliüretan (PU)'ların yapısında bulunan polioller, polimere yumuşaklık verirken, izosiyanatlar polimere sertlik ve mukavemet vermektedir. Güçlendirici maddelerle mukavemeti arttırılabilirken, renginin değişikliğe uğradığı ve esneklikte azalmanın olduğu literatürden bilinmektedir [43]. Son yıllarda, polimer malzemelerin üretim ve kullarımdaki çeşitliliğinin artması talepler doğrultusunda mevcut polimerlerin ya da daha özel polimerlerin elektriksel, termal ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ciddi şekilde önem kazanarak, bu yöndeki akademik, sanayiide ARGE çalışmaları hızlı artış göstermiştir. Trimetoksilan ve sonrasında polidimetoksilan ile polimerlerinin kullanılmasıyla doymamış bitkisel yağların sililasyonu literatürde bildirilmiştir [44]. İyi mekanik özelliklere sahip poliüretan bazlı silikonun sentezi bio uyumluluğu geliştirmiştir, bio ve termal stabilite doğrusal polihedral oligomerik silsesquoksan (POSS) veya zincir uzatıcı içeren silikonlu zincir uzatıcılar katılarak elde edilmiştir [45, 46]. Günümüzde de bitkisel yağların termoset poliüretanlardan rigid ve esnek poliüretan köpük (PUF), elastomer ve kaplama üretiminde de en önemli yenilenebilir hammaddelerden biri olduğu düşünülmektedir [43, 44, 47]. Bir poliüretan malzemeyi alev geciktiricili hale getirmek için, polimere reaktif olarak ana zincir iskeletine ya da katkılı fosfor veya halojen grupları gibi alev geciktirici bir bileşik katılır [48, 49]. Reaktif alev geciktirici monomerden üretilen poliüretanlar, poliöl ya da izosiyanat şeklinde kullanıldığında alev geciktiricilerin kullanım yöntemleri içinde en mükemmel alev geciktirici özellik gösterirler [50, 51].

Bu çalışmadaki birinci amaç; Yenilenebilir bir kaynak olarak epoksi soya yağının halka açılması için iki farklı fonksiyonel grubu (vinil ve fosfonik asit) içeren vinilfosfonik asit (VPA), merkaptö ve metoksi fonksiyonel gruplarını içeren (3-Merkaptopropil) trimetoksisilan (3-MPTMS), amin ve etoksi fonksiyonel gruplarını içeren (3-Aminopropil) trietoksisilan (3-APTES) kullanılarak, sırasıyla PolP, PSiTh ve PSiAm olarak adlandırılan yeni bitkisel kökenli polioller sentezlenmiştir. Böylece (3-MPTMS) ve (3-APTES) ile silikon atomları ilk önce trigliserit yapısına bağlayarak silillenmiş epoksidede (ESBO) soya yağı elde edilmiştir. Soya yağının sililasyonu (SBO) daha önce Ramani Narayan ve ark., (2016) [52], tarafından vinil trimetoksisilan (VTMS)'ın trigliserid zincirinin çift bağlarına katılması “ene

reaksiyonu”yla yapıldığı bildirilmiştir [53]. ESBO’nun sililasyonu bu çalışmada ilk defa epoksi halka açılması silanol etken maddeleriyle yapılmıştır. Epoksi halka açılma tepkimesinin sonunda silanol içeren iki yeni soya yağı bazlı poliöl sentezlenmiştir. Epoksi bağlarının kaybolması, hidroksil gruplarının oluşumu ve molekül yapıları FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR spektroskopisi kullanılarak doğrulanmış. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile molekül ağırlıkları tayinleri, titrasyon yöntemi ile hidroksil ve asit tayinleri ayrıca viskoziteleri ölçülmüştür. Termal davranışların araştırılması için DTGA/TGA Termogravimetrik analiz termogramları ile DSC analizi yapılmıştır.

Çalışmadaki ikinci amaç; Elde edilen poliollerden PolP, PSiTh ve PSiAm ile 4,4’-metilen bis(fenilizosiyanat) (MDI) kullanılarak rijit poliüretan köpükler sentezlenmiştir. (3-APTES) ve (3-MPTMS) ile halka açılma tepkimesinin sonunda silikon içeren iki yeni soya yağı polioller, (3-MPTMS) bazlı poliöl PSiTh ve (3-APTES) bazlı poliöl PSiAm ile bio bazlı poliüretan hazırlamak için polimerik 4,4’-metilen bis(fenil izosiyanat) (MDI) ile kopolimerize edilmiştir. Poliüretan köpükler serbest ve kontrollü genişlemeyle üretildi. Poliüretanlar köpük haline getirildikten sonra FTIR, DSC ve EDS kullanılarak karakterize edilmiş. Yapısal olarak fosfor, silisyum, azot ve kükürt elementlerinin farklı kombinlerde aynı poliüretan yapıda bulunduklarında sinerjik etki göstererek elde edilen bu yeni poliüretanların PPPU, PUSiTh ve PUSiAm’nin alev geciktiriciliği, sınırlayıcı oksijen endeksi (LOI) kullanılarak araştırılmıştır. PPPU, PUSiTh ve PUSiAm’nin termal bozulması Termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak incelenmiş. Rijit hücreli köpüklerin görünen yoğunluğu ASTM D1622/D1622M-14 standart test yöntemine göre ölçülmüş. Köpüklerin kalıcı deformasyonunu ölçmek için ASTM D1621-16 test yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 1.1. Sentezlenen alev geciktirici özelliğe sahip PPPU

Çalışmadaki üçüncü amaç; ikinci aşamada elde edilen poliüretanları ön polimerizasyon (pre-polimerizasyon) yöntemiyle zincir uzatıcı kullanarak literatürde bulunan fosforlu bir bileşik olan Bisphenol-A bis(hidroksifenilfosfat) (BABHPP)'yu [54] polimerin ana omurgasına bağlayarak alev geciktirme performanslarını daha da iyileştirmektir. Sentezlenen poliüretanlar PPPUCE, PUSiThCE, PUSiAmCE olarak adlandırılarak, prepolimerizasyon yöntemiyle köpük haline getirilmişler. Poliüretanların FTIR, NMR ve SEM ile karakterizasyonları, DSC ve TGA/ DTGA termogramları alınarak camsı geçiş sıcaklıkları, kristallenme noktaları ve ısıl bozunmaları ölçülmüştür. Çalışmanın ikinci ve üçüncü amacı olarak sentezlenen poliüretan köpük malzemelerin sinerjik etki oluşumlarını incelemek için yanmazlık testleri yapılarak, LOI değerleri ölçülmüştür [36, 43, 53-58].

Bu çalışmada hedeflenen soya yağından çıkılarak bitkisel kökenli polimer köpük malzemeler elde ederek yanmalarının geciktirilmesi, yanmaları sonucunda ise toksisitesi az gaz açığa çıkarmaları sağlanarak, yangın anında gerek tedbirsizlikten gerekse insan hayatının önemsenmeyerek sadece kazançların düşünüldüğü, insan ölümlerini en aza indirebilmek ve çevre sağlığına katkı sağlamaktır. Gezegenimizdeki karbon salınımının yaklaşık olarak yüzde ellibeşinden sanayii sorumlu olduğuna göre, çözüm sürecinde de yine üretim sektöründe bulunan her birey üzerine düşen sorumlukları yerine getirmeli, küresel iklim değişiklikleri, çevre sorunlarının önüne geçilmelidir [59].

BÖLÜM 2. YENİLENEBİLİR BİO KÖKENLİ KAYNAK; BİTKİSEL YAĞLAR

Kimya sanayinde yağlı tohumlardan bitkisel yağların hammadde olarak üretilmesi ve kullanımı her geçen gün önem kazanmaktadır. Bitkisel yağların küresel üretiminin %30'u sanayide, yaklaşık %17'side poliol ham maddesi olarak kullanılmaktadır. Yenilenebilir bio kökenli kaynak olarak dünya da en yaygın kullanılan bitkisel yağlar soya, ayçiçek, keten, pamuk, hint, palm ve kolza yağları sayılabilir.

2012-2017 yılları Global yağlı tohum milyon ton üretimi Tablo 2.1.'e göre, soya tohumunun, diğerlerinin üretimlerine göre fazlalığı onun önemini ve yağlı tohum sektörünün piyasasını nasıl etkilemekte ve gelecekte de etkileyeceğini göstermektedir. Global tohum üretiminin yaklaşık olarak 510 milyon tonunun, %60 üretim ile soya %9'luk payı ile ayçiçeğinden ve diğer bütün tohum üretimlerinin içerisinde lider konumdadır. Yağ asitlerindeki çift allilik pozisyonu (Şekil 2.7.'de Epoksi soya yağı oksidasyon reaksiyonları) potansiyel reaktif bölgelerdir [60, 61].

Tablo 2.1. Global yağlı tohum (milyon ton) üretimi

	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Palm Yağı	56,4	59,3	61,8	58,9	64,8	69,7
Soya Tohumu	43,1	45,2	49,3	51,5	53,9	55,9
Kolza Tohumu	24,7	27,2	27,6	27,8	28,3	28,4
Ayçiçek Tohumu	13	15,4	14,9	15,3	18,1	17,7
Pamuk Tohumu	5,2	5,1	5,1	4,2	4,4	5,0
Diğer Tohumlar	18,2	19,3	18,5	18,8	19,3	20,1
TOPLAM	160,8	171,8	177,3	176,9	189,0	197,1

Klaas ve ark., (1999); Piazza ve ark., (2005)'de bio kökenli yağların epoksidasyonunda, enzimatik kaynaklı yöntemler rapor etmişlerdir [62, 63].

Nayak ve ark., (2004); Güner ve ark., (2006) tarafından bitkisel yağlar gliserol ile alkolize edilerek monogliseritler üretilmiş ve bunların her birinin gliserol yapısının sonunda, iki hidroksil grubu içermesi sağlanmıştır [64, 65].

Nieto (2011) epoksilenmiş yağ asitleri polivinil klorür ile diaminler, anhidrit grupları gibi çapraz bağlamada, katyonik polimerizasyonda foto kimyasal başlatıcı, polioller ve makro monomer sentezinde de kullanabilmiştir [66].

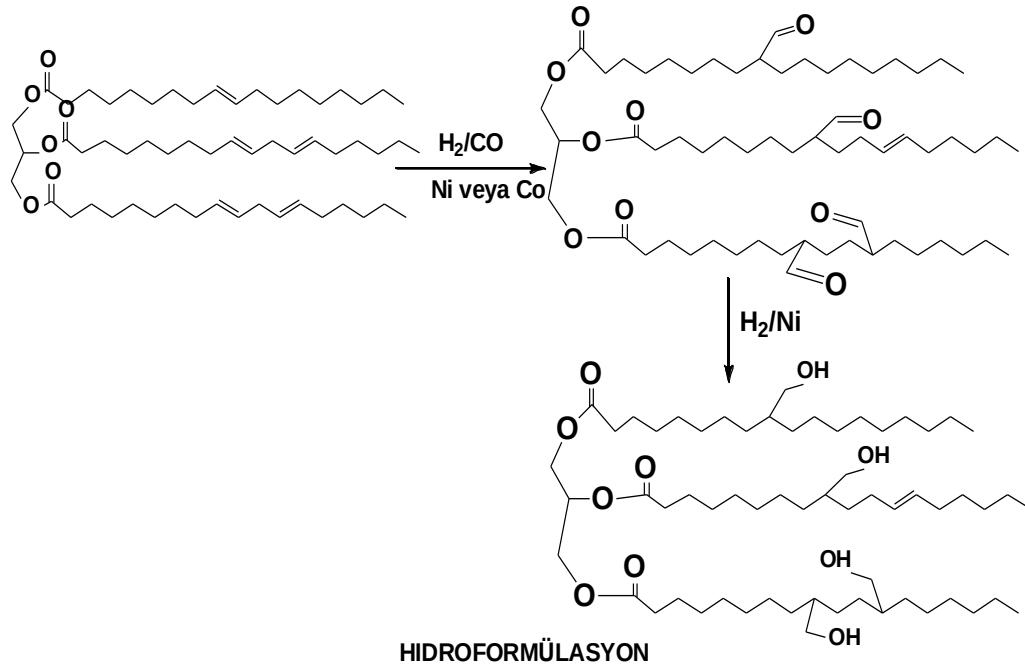
Desroches ve ark., (2012) asetik asitten perasetik asit, formik asitten performik asiti H_2O_2 katalizör varlığında, reaksiyon sonucu oluşturulmuş ve elde edilen ürün yağ fazına emdirilmiş böylece epoksi halkaları elde edilmiştir, ancak He ve ark., (2013) yaptıkları çalışma ile reaksiyon ortamı eğer fazla asidik olursa yan ürünler oluşabildiğini rapor etmişlerdir [10, 67].

Literatürde bio kökenli yağlardan polioller sentezleyebilmek için farklı yöntemler bildirilmiş ancak bunların içerisinde en çok tercih edilenleri halka açılma reaksiyonu (Şekil 2.7. Epoksi soya yağı), hidroformülasyon (Şekil 2.1.), transesterifikasyon (Şekil 2.19. Hint yağından fosfor bazlı polioller sentezi) ve ozonlama (Şekil 2.3.) yöntemidir [68].

2.1. Bio Kökenli Yağlardan Polioller Sentez Yöntemleri

2.1.1. Hidroformülasyon yöntemi

Hidrojenasyon yönteminde bitkisel yağlar ilk önce rodyum ve kobalt katalizörler ile hidroformülasyona uğratarak aldehit uçlu fonksiyonel yapı oluşturulur, elde edilen polioller daha reaktif primer alkol özelliğindedir.

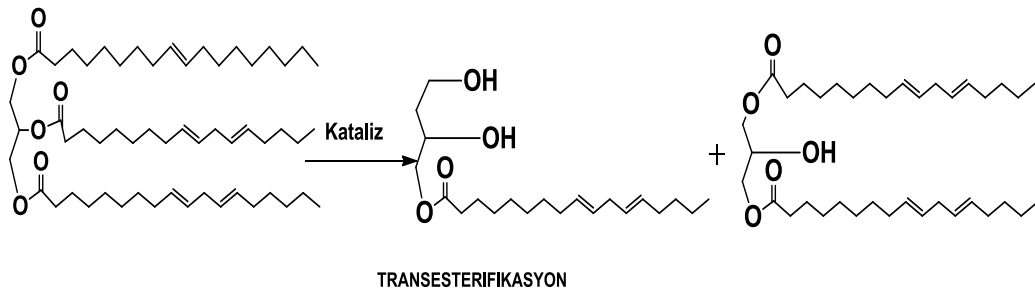


Şekil 2.1. Hidroformülasyon reaksiyonu

Şekil 2.1.'de gösterilen hidroformülasyon reaksiyonu 110°C ve karbon monoksit veya hidrojen ortamında gerçekleştirilir. İkinci adımda Raney nikeli ile hidrojenasyon yapılarak sekonder alkol elde etmişlerdir [10, 69, 70].

2.1.2. Transesterifikasyon yöntemi

Bitkisel yağlarda bulunan trigliseritin katalizör varlığında küçük molekül kütleli alkolle reaksiyonu sonucunda alkolik uç grupları oluşturmaktadır (Şekil 2.2.).

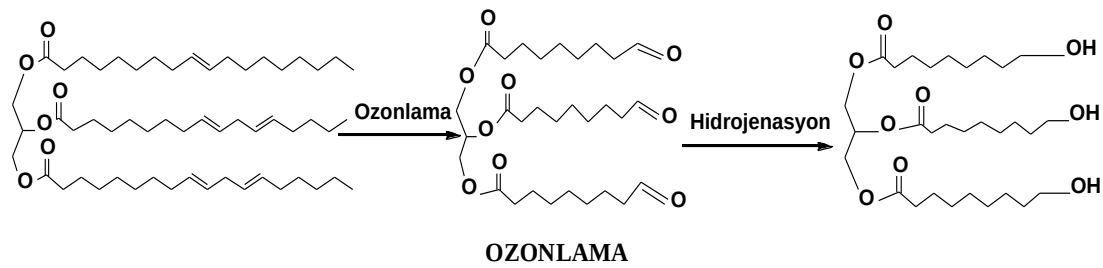


Şekil 2.2. Transesterifikasyon reaksiyonu

Transesterifikasyon reaksiyonunda katalizör seçimi sabunlaşma yan reaksiyonuna sebep olabileceğinden çok önemlidir. Genellikle sodyum metoksit veya potasyum hidroksit gibi alkali katalizörler tercih edilir. Bitkisel yağlar da asit katalizörleri reaksiyon süresini uzattığından tercih sebebidirler [10, 71].

2.1.3. Ozonlama yöntemi

Ozonlama yönteminde ilk önce bitkisel yağlarda terminal aldehit grupları oluşturulur ki bir trigliseritten en fazla üç aldehit grubu elde edilir, bu grupların indirgeme reaksiyonu ile hidroksil gruplarına dönüşmesi sağlanarak primer alkoller elde edilmiş olur.



Şekil 2.3. Ozonlama reaksiyonu

Endüstriyel uygulamalardaki en önemli reaksiyonlarından birisi oleik asitin ozonlamayla oksidatif ayrılmasıdır (Şekil 2.3.).

Literatürde üç ozonlama tekniği rapor edilmiştir. 1. Sodyum bor hidrür ile metanol ve diklormetan karışımı reaksiyonu. 2. Trigliseritin suda ozonlanması sonrası tetrahidrofuran (THF) ile Raney Ni varlığında hidrojenlenmesi 3. Soya yağının etilen glikol varlığında CaCO_3 ile ozonlanması sonucu ester kovalent bağ kurularak diol grupları meydana gelmesi sonucu poliester polioller elde edilirler [10].

2.1.4. Halka açılma yöntemi

Epoksi bölümünde Şekil 2.8.'de Epoksi soya yağı VPA ile halka açılma reaksiyon mekanizması ile detaylandırılmıştır.

Literatürde Hwang ve ark., (2003) mono alkol ile sekonder alkol yapıları asidik reaksiyon ortamında halka açılımı ile sentezlemişlerdir [70].

Asper ve ark., (2006); Sharmin ve ark., (2007), Epoksilenmiş bitki yağları buzlu asetik asit ve bir miktar su ile $\sim 75^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılarak epoksi halkalarını açabilmişler [72, 73].

Sharma ve ark., (2006); Desroches ve ark., (2012) perklorik asit katalizörü ile tiyoller alkol yerine nükleofilik ajan olarak kullanarak tiyol bazlı bileşiklerle de halka açılım reaksiyonu yapmışlar [69, 10].

Desroches ve ark., (2012)'de organometalik katalizör eşliğinde su ve sülfirik asitle epoksi halka açılımı gerçekleştirerek, hidroksillenmiş bitkisel yağı sekonder alkol (poliol) niteliğinde elde etmişlerdir[10].

2.2. Poliol Sentezinde En Yaygın Kullanılan Bitkisel Yağlar

2.2.1. Keten yağı (Linseed Oil)

Keten bitkisi tohumunun yağında en fazla bulunan yağ asitleri %26 oleik asit, %60 α -linolenik asit, %30 linoleik asit'dir. Latince ismi *Linum usitatissimum* olarak bilinir. Keten tohumu yağı, doymamış yağ asitleri bakımından zengin, içeriğinde bulunan fazla çift bağlardan dolayı ışığa ve oksijene karşı duyarlı olması kendi kendine polimerleşmesine sebep olmakta onun için kullanım sırasında (poliol eldesi) ışık geçirmeyen sistemler tavsiye edilmektedir.

Calvo Correas ve ark.,(2015) 4,4-diizosiyanat difenilmetan (MDI) kullanarak keten tohumu yağı bazlı poliolden sert poliüretan köpükler sentezlemişlerdir. Formik asitle hidrojen peroksit reaksiyonunda performik asitle, keten tohumunun hidroformülasyonu ile keten tohumu yağı bazlı poliol üretmişler. Yapısal karakterizasyon sonucu yüksek hidroksil, iyot değerleri göstermiştir ki, yüksek çapraz bağ içeren poliüretanlar üretilmektedir [74].

2.2.2. Kolza yağı (Rapeseed Oil)

Kolza tohumu (*Brassica napus*) yağı halk arasında kanola olarak bilinmektedir. Yağ asitleri oranı yaklaşık %9 doymamış yağ asitleri, %9 linolenik asit, %20 linoleik asit ve %62 oleik asit ile sanayide ham madde girdisi olarak kullanılan bio bazlı çevre dostu yağlardan biri olarak kabul edilmektedir [75].

Fridrihsone ve ark., (2013) yaptıkları çalışmada trietanol aminle kolza tohumu yağını kullanarak poliol sentezlemişler ve gözenek yapılı poliüretanlar elde ederek mekanik, termal özelliklerin enerji yoğunluğuna etkisini incelemişler [76].

Zieleniewska ve ark., (2015) farklı ağırlık oranlarında kolza bazlı ve petro kimyasal bazlı poliollerden literatürde olmayan rijit köpük sentezleyerek kolza tohumu yağının köpüklerin özelliklerine etkisini, endüstriyel uygulamalar açısından değerlendirerek, su emme özelliği, sıkışma, yaşlanma ve boyut stabilitesinin yüksek ancak yoğunluk ve ufalanabilirlik özelliklerinin ise oldukça düşük olarak tespit etmişlerdir [76, 77].

2.2.3. Hint yağı (Castor oil)

Hint yağı en ekonomik, uçucu olmayan, doğal bitkisel yağdır. Latince *Ricinus communis* adında bitkinin tohumundan üretilmekte. İçeriğinde en fazla %90-95 risinoleik asit olan hint yağı poliol eldesinde en fazla kullanılan bitkisel yağlar arasındadır. Hint yağı yüksek hidroksil grup içermekte. Risinoleik asit zincirinin 12. karbonunda hidroksil grubunun varlığı alkollerde çözünürlük, viskozitede fazlalık getirerek ileri bir modifikasyona ihtiyacı olmadan poliol olarak kullanılabilme özelliği sunmaktadır [78]. İçerdiği hidrofobik özelliği dolayısıyla poliüretanlara ısısal kararlılık ve gerilme mukavemeti özellikleri kazandırmaktadır [78, 79, 80]. Diizosiyanat ile hint yağı bazlı poliüretanlar [81], kaplamalar ve yapıştırıcıların, türetilmiş üretan köpüklerin, poliüretan elastomerlerin [82, 83] önemli ürünleridir.

Corcuera ve ark., (2010) yaptıkları çalışmada yumuşak faz olarak hintyağı ile farklı petro kimyasal bazlı zincir uzatıcılarla (1,4-Bütandiol) poliüretanlar sentezlemişler. 1,3-Propandiol ile prepolimer yöntemiyle rijit faz oranını değiştirerek, sentezledikleri poliüretan malzemelerin termal ve mekanik özellikler açısından oldukça yüksek dayanım gösterdiğini tespit etmişler [84]. Hint yağı bazlı bir poliolü transesterifikasyon ile elde ederek bunu 4,4'-difenilmetan diizosiyanat (MDI) sentezlemeleri sonucu elde ettikleri poliüretanlar için üretan grupları ilişkisini incelemişler [85].

İbrahim ve ark., (2015) hint yağı bazlı poliolü ve MDI'n reaksiyonu ile literatürde olmayan poliüretan sentezlemişler, elektrolit polimerlerin yerine, foto elektro kimyasal cihazlarda kullanıma uygun bio kökenli polimer membranlar elde etmişlerdir [86].

2.2.4. Soya yağı (Soybean oil)

Latince Leguminosae familyası Glycinemax tohumları yağı olarak üretilmektedir. Sıvı yağ pazarında ayçiçeği yağı ilk sırayı alırken soya yağı yok denecek kadar azdır. Doymamış ve doymuş yağ asitlerinden oluşur, yetiştirildiği yere göre doymamış yağasidi oranı %80-85 değişmekte. Soya fasulyesi yağı içinde Triaçil gliserollerin yapısı molekülden moleküle değişmektedir.

Bitkisel yağlar beş farklı yağ asitinden oluşan trigliserit'lerdir. Soya tohumunda % 40'dan yüksek olan protein ve % 18-20 oranında yağ bulunmaktadır. Soya yağında toplam doymuş yağ asidi % 9-20 arasında değişmekte dolayısıyla sıvı ya da katı yağ hammadde girdisi olarak üretim sektöründe kullanılabilir. Triaçil gliserollerindeki beş büyük yağ asitlerinin yaklaşık 35 farklı kombinasyonu vardır. Yağ asitleri ile gliserinin oluşturduğu soya yağının yapısındaki yağ asitlerinin ağırlık olarak yaklaşık oranı: (18:3) linolenik %5, (18:2) linoleik asit %54, (18:1) oleik asit %23, (16:0) palmitik asit %16 ve (18:0) stearik asit %2 şeklindedir [22, 61, 68]. Yapısının büyük bölümünde (%90) gibi C18 yağ asitleri yağların sayıca

ortalama moleküler ve ağırlıkça ortalama moleküler (M_n ve M_w), bileşim ile çok az değiştiği ve yaklaşık 870-874,3 olduğundan, soya yağı triaçilgliserol başına çift bağların ortalama sayısı literatürde yaklaşık 4,5/4,6 olarak tespit edilmiştir. Örneğin trioleinin M_n 'si 885'tir. Bu yüzden, yağlar, hemen hemen tek dağılımlı maddelerdir. Soya fasulyesi yağı 25°C' de yaklaşık 60 mPa.s, viskoziteye sahip iken, epoksilenmiş soya fasulyesi yağı viskozitesi yaklaşık 220 mPa.s'dir ve soya fasulyesi yağı poliollerin viskozitesi OH gruplarının sayısı ve oligomerizasyon derecesine bağlı olarak, 5,000 ve 10,000 mPa.s, arasındadır, 40°C de reaktif endeksi 1,46-1,47 ve oda sıcaklığında yoğunluğu 0,92 g/cm³'tür.

Diğer bitkisel yağlar arasında oldukça yüksek olan fonksiyonlitesi ile soya temelli yağ asitlerinden poliöl üretimi ilaç, mürekkep, kaplama gibi çok geniş yelpazede petrol türevli polimerlerin yerine kullanılma avantajı sağlamaktadır[85, 87].

Literatürde Yang ve ark., (2008) soya yağının trigliserit yapısı ile ilgili çalışma yapmışlar. Yapılan bu çalışmaların başında da yağ asidi zincirindeki çift bağların oksitlenerek epoksitlendirilmesi gelmektedir [88].

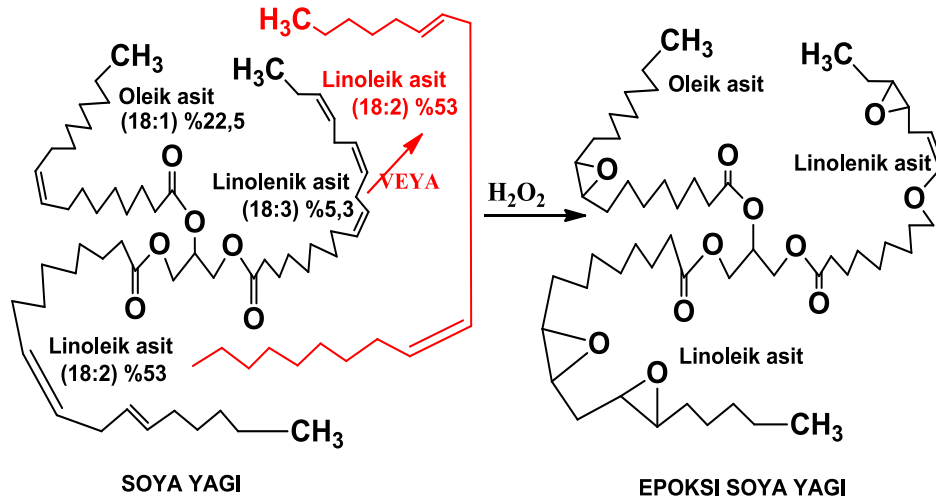
Soya yağının reaktivitesini arttırmak/fonksiyonelleştirmek için değişik yollar vardır. [89]. Bunların en önemlilerinden birisi yağ asidi zincirinde bulunan çift bağların fonksiyonlandırılmasıdır [90, 91]. Bitkisel kökenli çift bağlar [29] asetik asit ve hidrojen peroksitin tepkimesinden oluşan perasetik asit ile iyon değiştirici reçine eşliğinde tolüen içinde epoksitlendirilerek fonksiyonlitesi arttırılmaktadır [10, 92]. Epoksilenmiş soya yağı (ESBO)'yu, metanol ve hidrojeni, hidroklorik asit, hidrobromik asit reaksiyonu ile halojenli ve halojensiz soya yağı esaslı polioller bildirilmiştir [19, 22, 93].

Literatürde Heidbreder (1999); Bogdal (2012); Bernard (2012); Aronne ve ark.,(2012); Fang ve ark.,(2015), Firdaus (2012a-2012b); Douli ve ark. (2015), soya yağı trigliserit zincirleri çift bağları, peroksi asitler, gliserol ya da trietanolamin ile alkolize edilerek, köpük üretiminde kullanılabilir hidroksil değerine ulaşılarak da işlevselleştirmişlerdir [89, 90, 91, 94-98].

Jın ve ark., (2004) toluen içinde amberlit katalizörlüğünde buzlu asetik asit ve H_2O_2 kullanarak soya yağını $55^\circ C$ 'de epoksilendirmiş [29].

Baldessari ve ark., (2010), Hidrojen peroksit H_2O_2 ve formik asidin $HCOOH$ reaksiyonundan anlık olarak elde edilen performik asit ile soya yağının benzen içinde $20-40^\circ C$ 'de reaksiyonundan [24].

Aronne ve ark., (2012), $Nb_2O_5 - SiO_2$ katalizörlüğünde etil asetat içinde soya yağının H_2O_2 ile yükseltgenmesinden [90] epoksi soya yağı elde etmişlerdir.



Şekil 2.4. Soya yağı ve epoksilendirilmiş soya yağı açık yapı formülleri [88, 99].

2.3. Epoksi (Oksiran Halkası)

Epoksiler olefinlerin doymamışlık içeren çift bağlarının oksidasyonu sonucu oluşan düşük molekül ağırlıklı, oda koşullarında yapışkan, sıvı, prepolimerlerdir. Olefinlerin çeşitli per-asitlerle üçlü bir siklik eter meydana getirmesi epoksilenmesi/oksiran halkası oluşturması anlamına gelmekte [100]. Epoksiler, bağlama ajanları veya homopolimerizasyon ile çapraz bağlanabilmektedirler [101]. Bitkisel yağların ve bunların alkil esterlerinden elde edilen epoksiler, halka gerginliği ve reaktivitesinin yüksek olması nedeniyle sanayide ara ürün, hammadde ve nihai ürün olarak kullanılma avantajına sahiptirler. Dolayısıyla bitkisel yağların

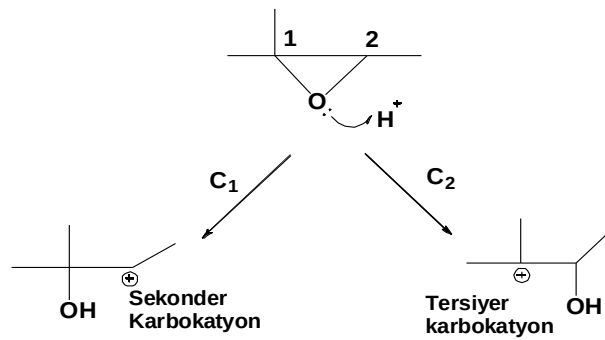
doymamış çift bağlarının oksidasyonu ticari açıdan da önemli bir reaksiyondur [100].

1909 yılında Prieshajew tarafından ilk epoksi reçine keşfedilmiştir. Sanayii de düşük molekül ağırlıklı pre-polimerler olarak kullanılsa da, modifiye edilmeden kullanılma alanları oldukça sınırlıdır. Dayanıklılığı artırmak için bitkisel yağ esterleri ve poliamin polietilen karışımları kullanılmakta ancak modifiye edilmiş polimerler yine de asit ve bazlara karşı dayanıksızdırlar. Sertleşme maddesi ve uygun kombinasyon türleri kullanılarak sertleşme reaksiyonları ile termoset reçineler halinde üretilmektedirler.

Epoksi reçineler iyi mekanik özellikleri, ısı, yapışkanlıkları ve kimyasal dayanımları nedeniyle yapıştırıcı, yüzey kaplayıcı malzemeler olarak daha çok kullanım alanları bulmakta [102]. Hidrojen bağı yapma kabiliyetleri nedeniyle yapısal yapıştırıcılar olarak kullanımları öne çıkarken, termoplastik ve termoset reçinelerde oligomer oluşumu için diepoksiler, vinil ester reçineleri olarakda kullanılmaktadırlar [101].

Epoksiler kararlı karbokatyon üzerinden açılmayı tercih ederler. Ancak asidik ve bazik ortamda farklı hareket etmektedirler.

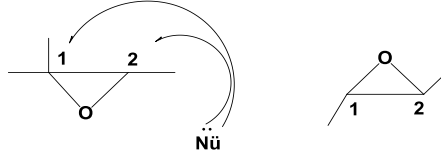
Asidik ortam; Ortamda bulunan hidrojen iyonunun hangi karbon atomunu tercih ederek bağlanacağına bakacak olursak, 1 numaralı karbona C_1 , yoksa 2 numaralı karbona C_2 bağlı yapıya mı;



Şekil 2.5. Asidik ortamda açılma

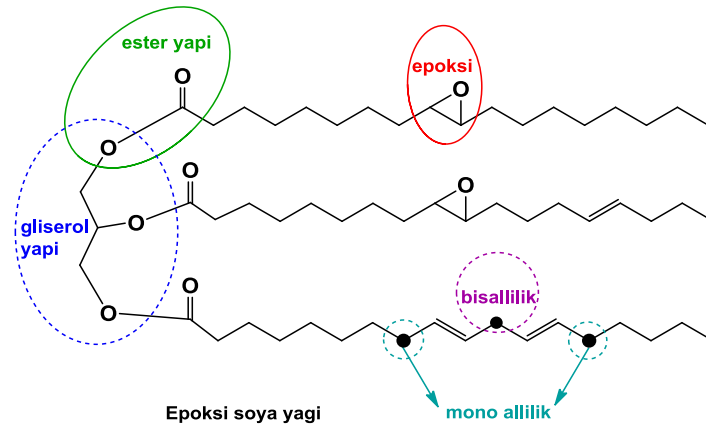
Oluşan ara üründe tersiyer karbokatyon daha kararlı olduğu için tersiyer yapıyı seçerek (OH) hidroksil grubu 2 numaralı karbona C₂ bağlanmış olur.

Bazık ortam;



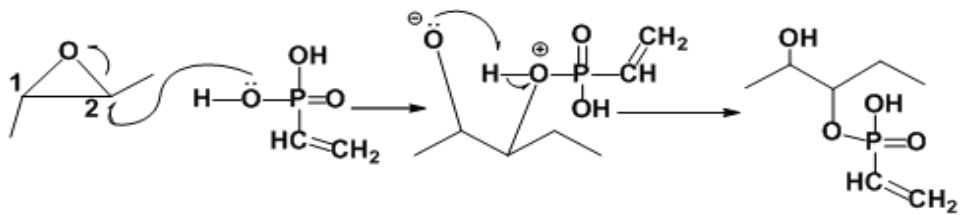
Şekil 2.6. Bazık ortamda açılma

Nükleofil C₁ ve C₂ numaralı yerlere saldırı gerçekleştirecek ancak sterik engelin az olduğu C₂ numaralı karbondaki yeri, diğer karbon atomu kalabalık olduğundan nükleofil sığamayacağı için tercih edecektir.



Şekil 2.7. Epoksi soya yağı

Bu çalışmada kullanılan vinil fosfonik asitin (VPA) epoksi halkası üzerine nükleofilik etkisi; vinil fosfonik asit (VPA) reaktifi yapısındaki herhangi bir (OH) hidroksil grubundaki oksijen atomunun ortaklanmamış elektron çiftlerini kullanarak saldırı gerçekleştirmektedir.



Şekil 2.8. Vinil fosfonik asit (VPA) ile epoksi halka açılma mekanizması

Burada tercih edilen nükleofil çok güçlü olursa gliserit (gliserol) yapısındaki ester grubunu parçalayıp sabun oluşturacaktır. Üçlü gergin epoksi halkasını açmak için çok az enerjiye gerek olduğundan bizim nükleofilimiz öncelikle epoksi halkasını açacaktır. Triglicerit yapısında epoksitimizin C₁ ve C₂ numaralı bölgelerinde eşit dallanma olduğundan nereye saldıracağı pek fark etmemekle birlikte C₂ numaralı karbon atomu çevresi daha az sterik engelli olduğu için burayı tercih ederek bağlanmış, epoksi halkasını açmış ve poliol elde edilmiştir.

2.4. Epoksi Halka Açmada Kullanılan Nükleofiller

Epoksilendirilmiş soya yağının epoksi halkaları nükleofilik özelliğe sahip birçok kimyasal kullanılarak açılmakta ve poliollere dönüştürülmektedir. Bu kimyasallar fonksiyonel gruplara göre sınıflandırılırlar. Epoksi halka açmada başlıca aşağıdaki nükleofiller kullanılmaktadır.

Tablo 2.2.Epoksi halka açmada kullanılan başlıca nükleofiller

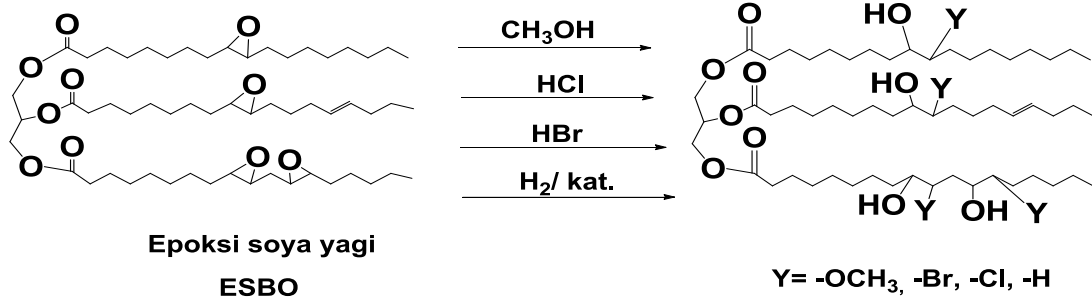
Mono Fonksiyonel Reaktifler	Di Fonksiyonel Reaktifler	İki Farklı Reaktifler
Monotioller [99]	Dioller [113]	Tiyoglikolik asit[36]
Monoalkoller [107]	Glikolik asit [37]	Metiltioglikolik asit [36]
Primer aminler [108]	Diaminler [114]	
Karboksilik asitler [106, 109, 110]	Dikarboksilik asitler [115]	
Fosforik asit [111, 112]		

2.4.1. Mono fonksiyonel gruplar

2.4.1.1. Tioller ve mono alkollerle halka açma

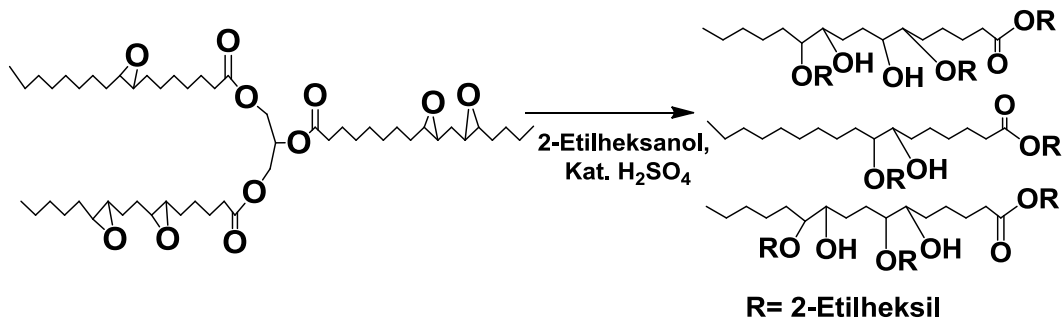
Guo (2000); Petrovic (2000-2002) epoksi gruplarının halka açılması organik-inorganik asitler ve hidrojenasyon ile asit katalizörleri eşliğinde alkoller ya da su ile yapmışlar [19, 103, 104]. Alkollü halka açılması ile elde edilen polioller sıvı, hidrojenasyon ve HBr, HCl'li halka açılma yoluyla elde edilenler, oda sıcaklığında katı olmuştur. Poliollerin reaktivitesi sıralamanın tersini takip etmektedir. İkincil hidroksilli petrokimya poliollerden daha düşük reaktivite göstermişler ve ikincil

hidroksil gruplarına sahip bu poliolleri reaktivitelerini geliştirmek için etoksilasyonla ikincilleri birincil gruplara dönüştürme önerilmiştir [22, 93, 105].



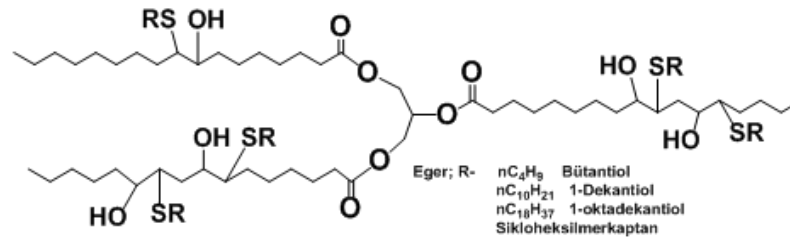
Şekil 2.9. Alkoller, inorganik asit ve hidrojenleme ile açılma [19, 22, 93, 103, 104, 105].

Erhan ve ark., (2003) epoksi halkasını sülfürik asit katalizörlüğünde 120°C’de 2-Etil heksanol gibi bir mono alkolle açarak yağ asitlerinin eterleri haline dönüştürerek poliöl elde etmişlerdir [106].



Şekil 2.10. Epoksi halkasının mono alkol (2- Etilhegzanol) ile açılması[106].

Adhvaryu ve ark., (2003-2009) epoksilenmiş soya yağındaki epoksi halkalarını metilen klorür içinde perklorik asit katalizörlüğünde 1-bütantiol, 1-dekantiol, sikloheksilmerkaptan gibi tioller ile açarak hidroksi yağ asitlerinin tioeterleri haline dönüştürmüşler [99, 107]. Elde edilen tioeter ve eterin formülleri Şekil 2.10. ve Şekil 2.11.’de verilmiştir.

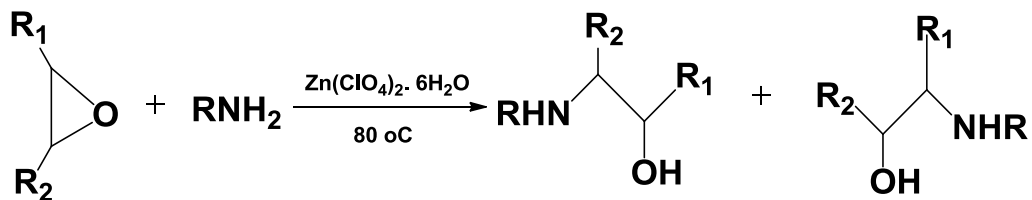


Şekil 2.11. Epoksi halkasının tiolle açılması [99, 107]

2.4.1.2. Primer aminlerle halka açma

Kamboj (2010) yağ asidi zincirindeki epoksi halkaları değişik primer aminlerle açarak aşağıda Şekil 2.12.'de görüldüğü gibi β-amino alkollerine dönüştürmüştür [108].

Epoksi grubu nükleofilik saldırı sonucu nükleofilin karakterine bağlı olarak farklı ürünler oluşturmaktadır. Epoksi grubunun bağlı olduğu karbondan bir sekonder ya da tersiyer alkol grubu meydana gelmesiyle, yağın trigliserit yapısındaki epoksi grubunun değişimi bir poliol oluşturmaktadır [99].

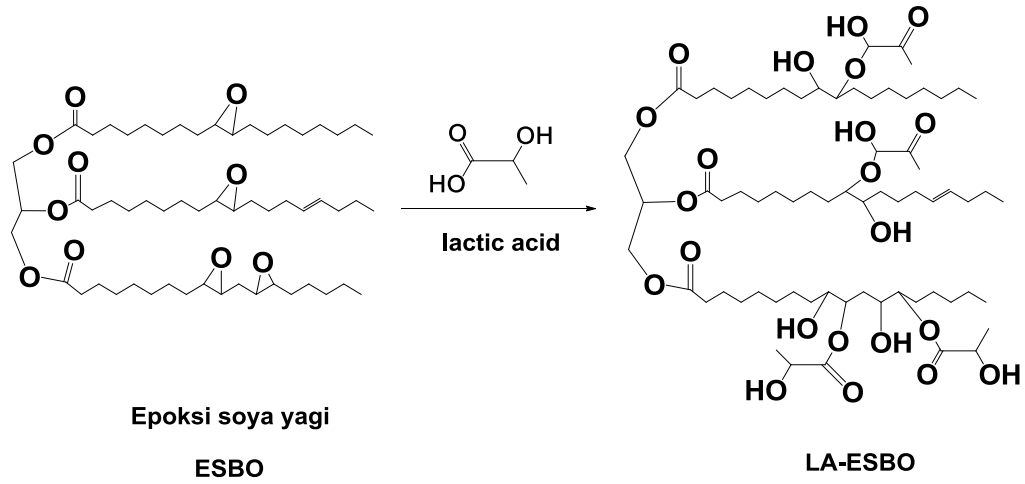


Şekil 2.12. Epoksi halkasının primer aminlerle açılması [108].

2.4.1.3. Karboksilli asitle halka açma

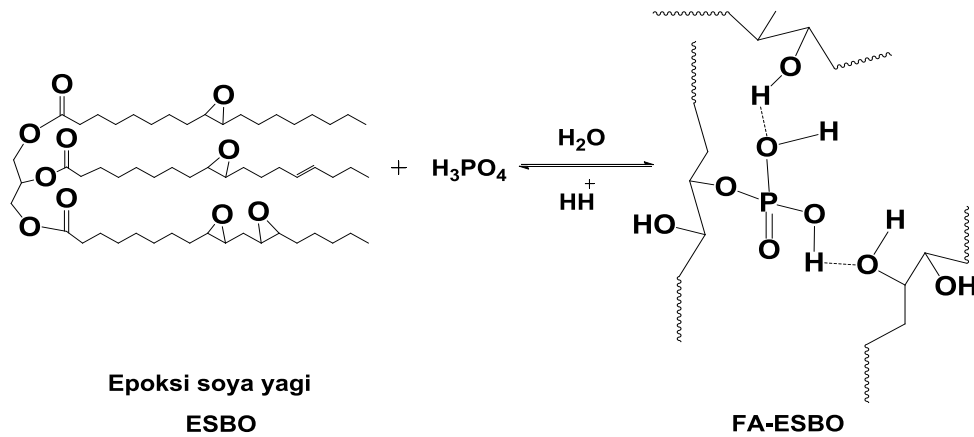
Erhan ve ark., (2007) propiyonik ve oktanoik asitleri kullanarak yağ asidi diesterler elde etmişlerdir [106].

Wang ve ark., (2009) Laktik asitle 90°C'de gerçekleşen halka açılma reaksiyonu ile Şekil 2.13. LA-ESBO elde etmişler [106, 109, 110].



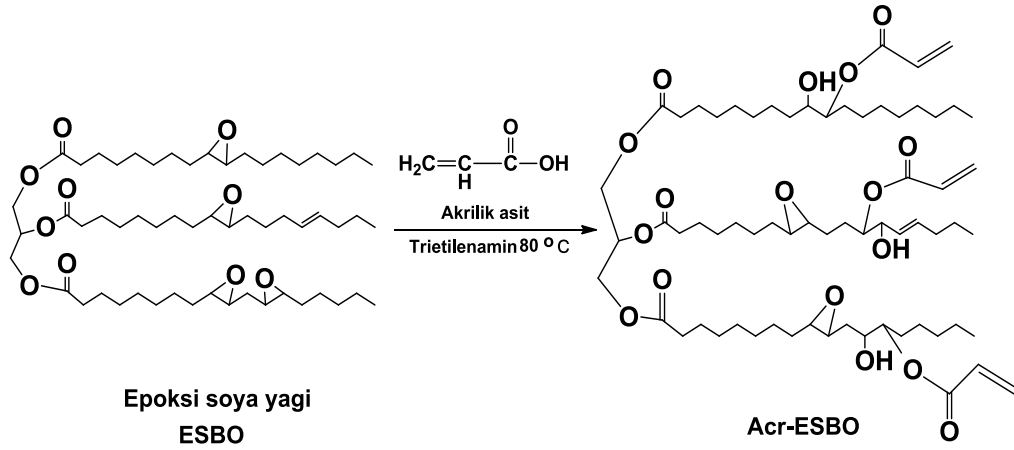
Şekil 2.13. Laktik asitle halka açılma reaksiyonu [109]

Guo ve ark., (2007); Firdaus (2012), epoksilenmiş soya yağını fosforik asit eşliğinde hidroliz ederek Şekil 2.14.'deki fosfor içeren poliölü sentezlemişlerdir [111, 112].



Şekil 2.14. Epoksi halkasının fosforik asit ile esterleşme reaksiyonu [111, 112].

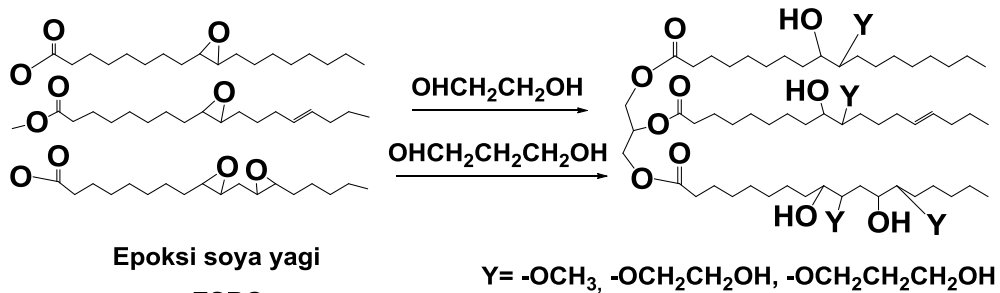
Miamo ve ark., (2010); Bajpai ve ark., (2011) akrilik asit gibi monokarboksilli asitler ile epoksi halkasını açarak yağ asitlerinin esterlerini elde etmişlerdir [109,110]. Akrilik asitle olan esterleşme reaksiyonu aşağıda Şekil 2.15.'de verilmiştir.



Şekil 2.15. Epoksilenmiş soya yağının akrilik asitle açma reaksiyonu [109, 110].

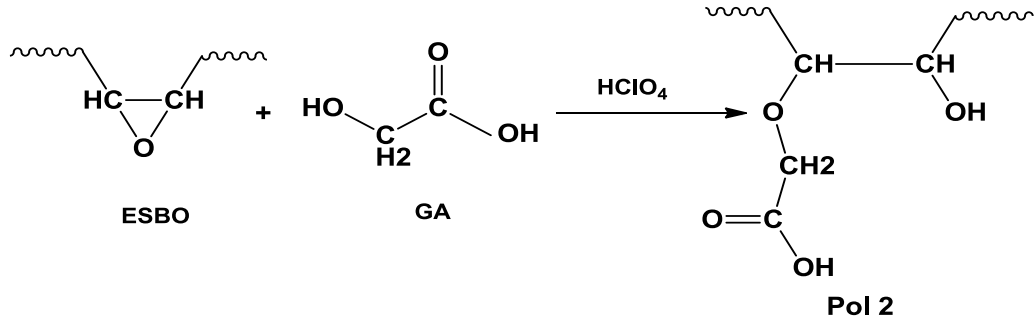
2.4.1.4. Diollerle halka açma

Dai ve ark., (2009) etandiol ve propandiol gibi dioller kullanarak epoksitlenmiş soya yağından Şekil 2.16.'da görüldüğü gibi polioller elde etmişlerdir [113].



Şekil 2.16. Epoksi halkasının diollerle açılması [113].

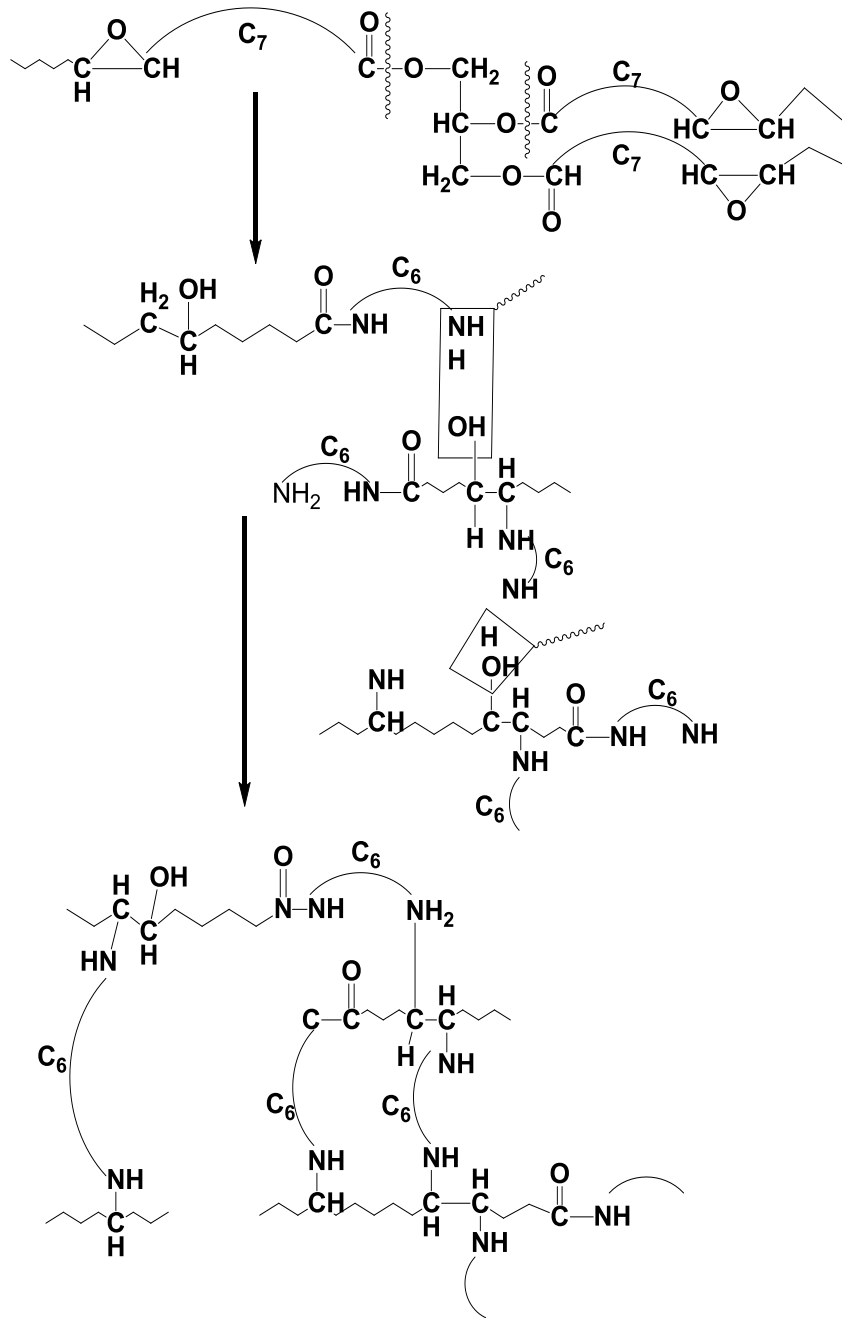
Karadeniz ve ark.,(2017), Şekil 2.17.'de olduğu gibi glikolik asit kullanılarak bitkisel kökenli soya yağından epoksi halkası açılmış yeni polioller elde edilerek FTIR ve NMR spektrumları ile karakterizasyonu incelenmişler. Elde edilen soya bazlı polioller diizosiyanatlarla reaksiyona sokularak ilk kez poliüretanlara dönüştürülmüş ve bunların spektroskopik yöntemlerle yapıları, termal ve mekanik özelliklerini incelenmişlerdir [37].



Şekil 2.17. Epoksi halkasının glikolik asit Pol2 ile açılması [37].

2.4.1.5. Diaminlerle halka açma

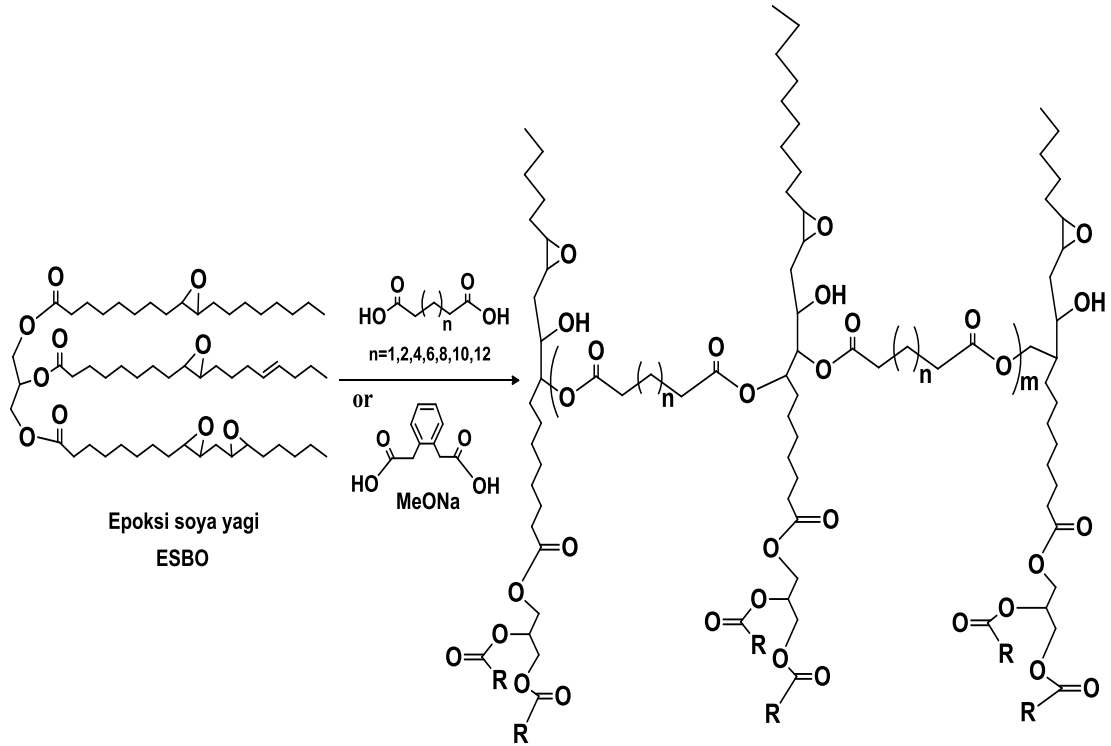
Chung ve ark., (2008) hekzametilen diamin gibi bir diamin ile epoksi halkasını açarak bir amitleşme reaksiyonu ile Şekil 2.18.'de görülen bileşiği sentezlemişlerdir [114].



Şekil 2.18. Hekza metilendiamin ile amitleşme reaksiyonu [114].

2.4.1.6. Dikarboksilli asitle halka açma

Audic ve ark., (2015) Glutarik asit ve adipik asit gibi bir dikarboksilli asit kullanarak yağ asitlerinin epoksi halkaları açılarak yeni polioller elde etmişlerdir [115]. Önerilen formül Şekil 2.19.'da görülmektedir.

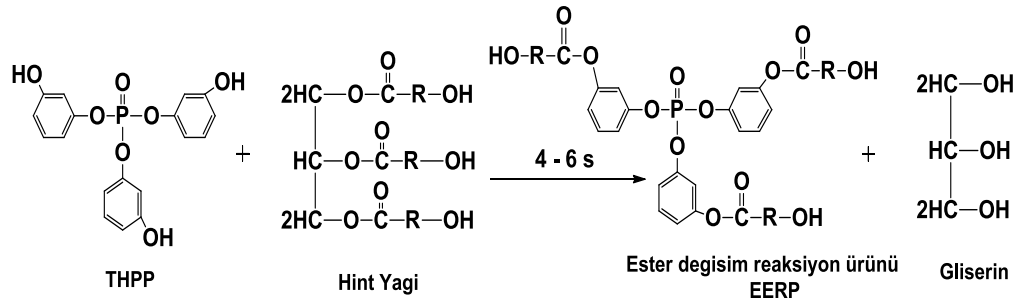


Şekil 2.19. Dikarboksilli asit ile epoksi halka açılma reaksiyonu [115].

2.4.1.7. Triol/Fosfor içeren reaktiflerle halka açma

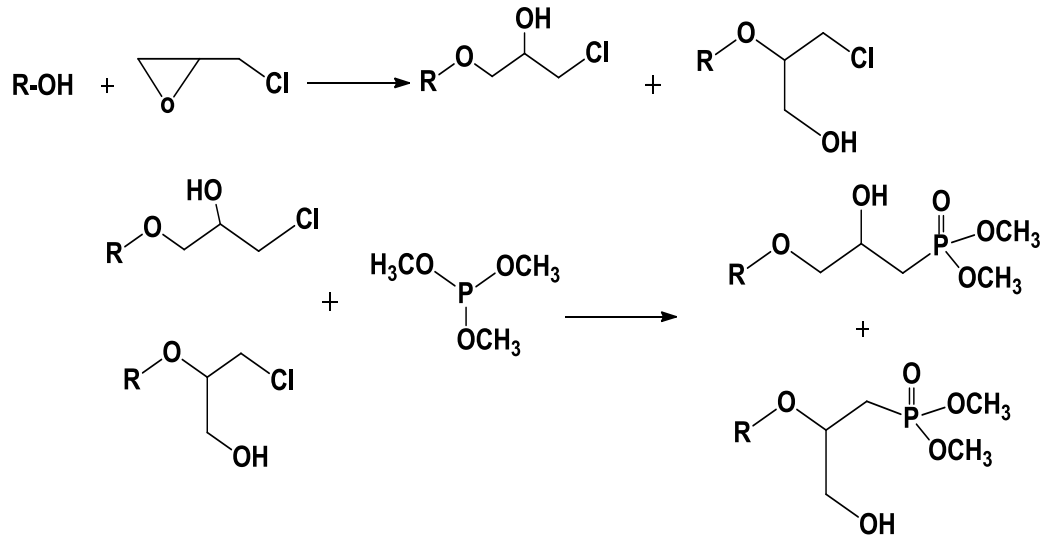
Fosfor, poliüretan yapısına ya fosfor içeren bir poliöl, fosfor içeren bir zincir uzatıcı veya diizosiyanat kullanılarak dahil edilmektedir. Literatürde fosforik asit dışında fosforlu bileşikler kullanılarak epoksi halkasının açılması çalışmasına rastlanmamıştır. Bunun yerine başka yöntemlerle fosfor içeren poliöl sentezleri mevcuttur.

Bunlardan biri de aşağıda görüldüğü gibi Tris-(m-hidroksifenil) fosfat ve hint yağı kullanarak bir ester değişim reaksiyonu ile Şekil 2.20.'de poliöl sentezi yapılmıştır [116].



Şekil 2.20. Hint yağından fosfor bazlı poliöl sentezi [116].

Chiu ve ark., (1997); Zhang ve ark., (2014) yapmış oldukları başka bir çalışmada da sıvılaştırılmış pancar posası epiklorhidrin ile reaksiyona sokulmuş, elde edilen ürün trimetilfosfat ile işleme tabi tutularak Şekil 2.21.'de görülen bio poliöl fosfonat sentezlenmiştir [40, 117].



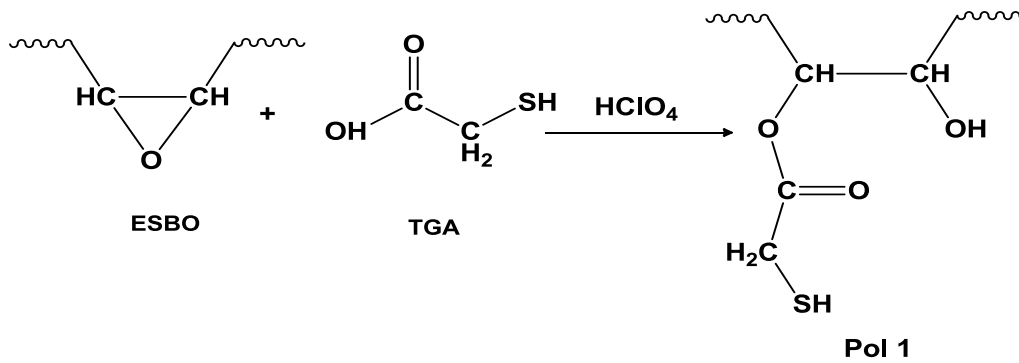
Şekil 2.21. Biofosfonat sentezi [40, 117].

Laktik asit, fosforik asit, etandiol ve hekzametilen diamin kullanılarak elde edilen poliollerin poliüretanları literatürde sırası ile Şekil 2.13., Şekil 2.14., Şekil 2.16., Şekil 2.18.'de verilmiştir.

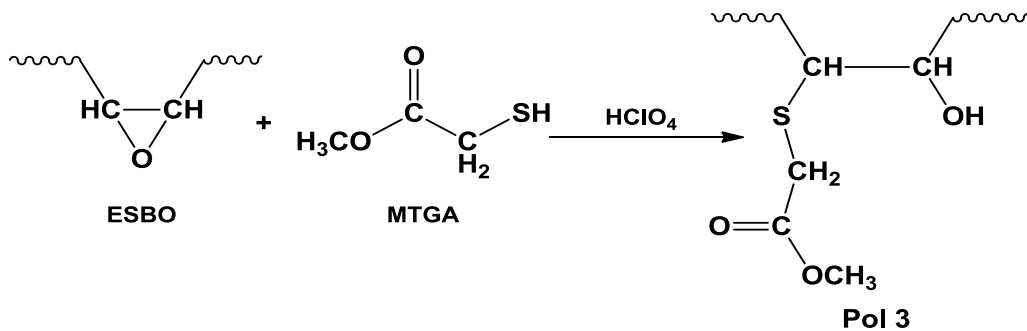
2.4.2. Çift fonksiyonlu reaktiflerle halka açma

2.4.2.1. Tiol ve hidroksil grubu

Karadeniz ve ark.,(2015- 2017), Şekil 2.22. ve Şekil 2.23.'de olduğu gibi ilk defa iki farklı fonksiyonel grup taşıyan reaktifler, tioglikolik asit ve metiltioglikolat kullanarak bitkisel kökenli soya yağından epoksi halkası açılmış yeni polioller elde edilerek FTIR ve NMR spektrumları ile karakterizasyonları incelenmiş, epoksi halkası karboksilik asit grubu tarafından açıldığı ve hidroksil grubu halka açma reaksiyonuna katılmadığı görülmüştür. Elde edilen soya bazlı polioller diizosiyanatlarla reaksiyona sokularak ilk kez poliüretanlara dönüştürülmüş ve bunların spektroskopik yöntemlerle yapıları, termal ve mekanik özellikleri incelenmiştir [36, 37].



Şekil 2.22. Epoksi halkasının tioglikolik asit Pol1 ile açılması [36].



Şekil 2.23. Epoksi halkasının metiltioglikolat asit Pol3 ile açılması [36].

Yukarıda bahsi geçen epoksilenmiş soya yağı kökenli poliollerin diizosiyanatlarla reaksiyona sokularak poliüretanlara dönüştürülmüş ve bunların spektroskopik

yöntemlerle yapıları karakterize edilmiş, termal ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

2.5. Polioller

Polioller hidroksil sonlu makro moleküllerdir. Poliüretanların özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir reaktandır. Molekül ağırlıkları $M_w=25$ 'den 10.000'e kadar çok geniş bir aralıkta değişkenlik gösterirken, poliöl (oligo-poliöl) molekülünde (işlevsellik) hidroksil grupları sayısı genel olarak 2-8 OH grupları/mol aralığında olmaktadır. Moleküler ağırlıkları, işlevselliklerine bağlı olarak hidroksil değerleri ve son kullanımlarına göre karakterize edildiklerinde esnek ya da rijit polioller olarak sınıflandırılabilirler. Poliollerin işlevselliği dikkate alındığında;

Tablo 2.3. Poliollerin molekül ağırlıkları, işlevsellik ve OH sayılarının uygulama alanı ilişkisi

Uygulama alanı	Poliöl molekül ağırlığı	İşlevsellik	OH sayısı
Esnek köpükler	2,000 -10,000	2 - 3	18 - 56
Rijit köpükler	250 -1000	3 - 8	300 - 700
Elastomerler	200-2000	2	60 - 280

OH sayısı 60-280, molekül ağırlıkları $M_w=700$ ile 2,000 arasında olan polioller/oligomerler düşük molekül ağırlığına sahip glikollerin yüksek molekül ağırlıklı poliollerle bazik ortamlarda esneklik ve rijitlik eklemek için de kullanılırlar. Molekül ağırlığı $M_w=2,000-4,000$ aralığında olan bir poliester yada polieter diol ile bir diizosiyanatın reaksiyonundan çok esnek linear elastomerik poliüretan sentezlenir. Moleküler yapıya bağlı olarak üre ya da ürethan bağlarından dolayı ikincil hidrojen bağlarının oluşumu meydana gelerek, poliüretan elastomerin sert etki alanı/rijit segment oluşacaktır. Yüksek molekül ağırlıklı M_w ve işlevselliğe sahip poliöl zinciri yumuşak etki alanı/yumuşak segment/soft segment meydana getirerek poliüretan elastomerin çok yüksek elastekiyete sahip olmasını sağlayacaktır. 2 yada 3 hidroksilgrup değeri, işlevsellikli/fonksiyonlu ve 3000-6500

arasında yüksek molekül ağırlıklı bir poliol ile bir diizosiyanat reaksiyona girerse, düşük çapraz bağ yapılı esnek poliüretan bir yapı oluşur ki bu yapı esnek, M_w sonsuz değerde bir poliüretan köpük özelliği gösterir. Çünkü çapraz bağlanmış bir yapı elde edilir. Sadece linear poliüretanlar sonlu ve belirlenebilir M_w sahiptirler. Düşük M_w ve mol başına yalaşık 3-8 hidroksil gruplu yüksek işlevselliğe sahip poliolün poliizosiyanat yada bir diizosiyanat ile reaksiyonu, çapraz bağ yapısı fazla sert poliüretan meydana getirir. Talepler doğrultusunda poliollerin yapı özellikleri, uygun yöntemlerle ve farklı kombinasyonlar kullanılarak elde edilebilmektedir [118-123]. Son yıllardaki araştırmalar ve poliol üretim sanayisindeki alternatif arayışlarla petrol kökenli olmayan yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polioller daha az enerjiye ihtiyaç duyulan daha az maliyetle ve çevre dostu olarak üretilmeye başlanmıştır [118]. Poliollerin seçimi son kullanım/uygulamaya dayanır ve pek çok poliol çeşidi kullanılırken genel olarak iki sınıfa ayrılır: Hidroksil sonlu polieterler ve hidroksil sonlu poliesterler [120, 121, 122, 123].

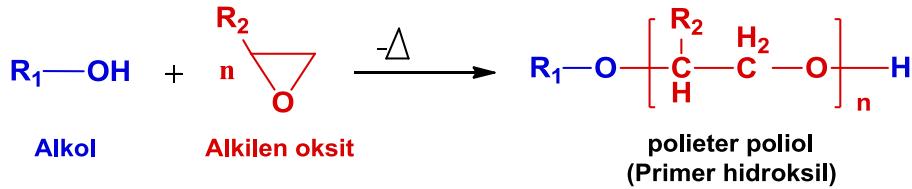
2.5.1. Polieter polioller

Polieter poliollerin en karakteristik özellikleri, düşük ısı esnekliği (düşük T_g), hidrolize karşı dayanıklı, mikrobial bozulmaya karşı dirençli, uygun maliyetle üretilabiliyor olmalarıdır.

Polieter polioller, alkol ve aminlerin alkilen oksitlerle alkali metal hidroksit katalizörlüğünde, polimerizasyonla sentezlenirler ve genellikle başlatıcılar adı verilmektedir.

PU'lar için en önemli poliol grubu olan, polialkilen oksit polieter polioller toplam oligo-poliol üretiminin %80'ini oluşturmaktadır. Oligo poliol sentezinde kullanılan en önemli alkilen oksitler epoksiler/oksiranlar; etilen oksit (EO), propilen oksit (PO) ve bütlen oksittir (BO). Hidrojene polibütadien ve poliizobütlen tabanlı poliüretanlar, genellikle ısı, ışık ve hidrolize çok iyi direnç göstermektedirler [120-126].

Bir oligo poliöl mol başına iki, üç... maksimum sekiz hidroksil gruba sahip olabilir. 1 molde sadece bir hidroksil gruba sahip oligo polioller, propilen oksit bazlı polieter poliollerde görülmektedir. Daha fazla hidroksil grup/mol'e sahip polioller, dendritik polioller gibi çok nadiren kullanılmaktadır.



Şekil 2.24. Polieter poliöl oluşum reaksiyonu

Hidroksil gruplar ile başlatılan, alkilen oksit polimerizasyonu için kullanılan katalizörler:

- Anyonik katalizörler: NaOH, KOH, CsOH, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂, kalsiyum oktanatlar, fosfazen bileşikler.
- Katyonik katalizörler: Lewis asitleri ve Brönstedt süperasitleri BF₃, PF₅, HSBF₆, CF₃SO₃H(triflikasit), Al(CF₃SO₃)₃, Y(CF₃SO₃)₃, Nd(CF₃SO₃)₃
- Koordinatif katalizörler: Alüminyum ve çinko alkiler ve alkolatlar [(Al(OR)₂, Zn(OR)₂], aliminyum ve çinko tetrafenil porfirinatlar, titanyum alkolatlar (Ti(OR)₄), Zn₃[Co(CN)₆]₃ bazlı dimetalik katalizörler (DMC).

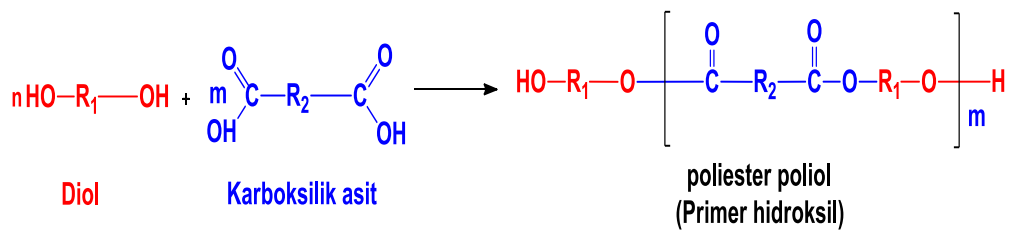
Suyun aşırı yüksek hidroksil sayısından OH=6233,3 mgKOH/g dolayı, kullanılan monomerlerin hidroksil sayısında artışa sebep olacaktır. 25-36 mgKOH/g gibi düşük hidroksil sayılarına sahip polieterleri elde etmek imkansız olacaktır. Daha yüksek M_w polieterleri elde edebilmek için, başlatıcı oranı yüksektir ve monomerler ile reaksiyona sokulan toplam su miktarı yüksek olmalıdır. Polieter trioller, gliserolle başlatılan ve KOH katalizörlüğündeki PO anyonik polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Polieter trioller gibi, f=2'den yüksek işlevselliğe sahip poliollerde suyun varlığı, çıkan polieter poliölün işlevselliğini azaltır. Eğer monomerlerdeki su içeriği fazla ise (su içeriği > % 0,05-0,1), yüksek

M_w polieter elde edilmesi imkansız olurken düşük hidroksil sayılı polieterler elde edilebilecektir. Yüksek M_w diolleri (3000-4000 dalton) ve yüksek M_w triolleri (5000-6500 dalton), sadece su içeriği oksiranik monomerlerde % 0,01'den düşük ise sentezlenebilmektedir.

1957'lerde çok fonksiyonlu polieter polioller esnek ve rijit poliüretan köpük sentezinde kullanılmaya başlanmış, günümüzde ise rijit polieter köpükler poliüretan pazarında baskın durumdadır. Polieter trioller, polieter poliollerin en önemli sınıfıdır ve esnek köpük üretiminde kullanılmaktadır. Esnek köpüklerde kullanılan polieter triollerin büyük bir bölümü, PO-EO'nun kopolimeridir. Ataktik kopolimerler döküm (levha stok) esnek köpüklerde kullanılırken ve terminal poli(EO) bloğa sahip blok kopolimerler (PO-EO), kalıp köpüklerde (sıcak kalıplama ve soğuk kür kalıp süreçleri) kullanılmaktadır. Tetraol veya daha yüksek işlevsellikli polieter polioller esnek köpüklerde az oranda, özellikle halı altlıkları gibi yüksek sıkıştırma gücü gerektiren ürünlerde kullanılırlar.

2.5.2. Poliester polioller

Doymuş alifatik veya aromatik karboksilli asitlerden ve diol yada diol karışımlarından oluşmaktadır [120, 121, 122, 124].



Şekil 2.25. Poliester polioller oluşum reaksiyonu

Geleneksel poliester polioller saf glikol ve diasit monomerlerinin seçimi, molekül ağırlığı ve dallanma derecelerine (1,4-bütandiol, 1,6-heksandiol, neopentil glikol ve adipik asit) göre ayırt edilerek, doğrudan poliesterleştirilmeleriyle üretilmektedir [120, 121]. Poliesterler ticari olarak alifatik polikarbonlar ve polikaprolaktonlardır. 1,6-heksandiol gibi bifonksiyonel başlatıcı ile fosgen veya dietil/difenil karbonat

gibi düşük moleküler ağırlıklı karbonatların transesterifikasyonu ile hidrolitik kararlılığa sahip polikaprolaktonlar sentezlenebilmektedir. Moleküler ağırlığı 2000 olan lineer poliester polioller ile elastomerler, dalı poliester polioller ile köpük ve kaplama uygulamaları için kullanılmakta. Poliester polioller, polieter poliollerden ısı ve kimyasallara dayanıklılık, yırtılmalara karşı gösterdikleri direçle mekanik özellikleri bakımından öne çıkmaktadırlar. Düşük molekül ağırlığına sahip aromatik poliester polioller ve poliisosianuratlar, dökme poliüretan köpük ve sprej köpük olarak düşük maliyetle üretilerek yalıtım ve iyi yanma gibi özellikler sağlamak için rijit köpük üretiminde kullanılmaktadır [120, 121, 122].

2.5.3. Hidroksil sayısı

Poliollerin hidroksil sayısı, izosiyanatlı reaksiyonlar için mevcut hidroksil grupların sayısal değeri olarak tanımlanan en önemli özelliğidir. Hidroksil sayısı numunenin/poliolün 1 gramının (mgKOH/g) potasyum hidroksit eşdeğeri olarak ifade edilir. Hidroksil sayının belirlenmesi için en önemli analitik yöntem, terminal hidroksil grupların organik anhidridlerle (asetik anhidrid ya da fitalik anhidrid) reaksiyonu sonucu oluşan asidik karakterdeki karboksil grupları ile eşit moleküler miktarda potasyum hidroksit ile nötürleştirilmeleridir. Titrasyon ile nötürleştirme sırasında bir molKOH ile poliolda bulunan bir hidroksil grubunun eşleşmesiyle bir mol KOH harcanmış olmakta. Poliölün hidroksil sayısı şöyle hesaplanmakta: 1 mol poliöl için, f hidroksil grup/mol, f x 56,100mg potasyum hidroksit gerekli, mgKOH/g cinsinden hidroksil sayısını elde etmek için (OH), toplam kullanılan mg KOH poliölün Mn'ine bölünmelidir.

$$OH = \frac{f \cdot 56100}{Mn} \quad (2.1)$$

Eğer poliölün işlevselliği ve OH sayısı biliniyorsa, sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn) veya işlevselliği (f) bu formül ile hesaplanabilir:

Mn = sayıca ortalama molekül ağırlığı (g/mol)

OH = mg KOH/g da poliölün hidroksil sayısı

f = işlevsellik, bir molde OH grup sayısı

56,100= miligram cinsinden KOH'in eşdeğer ağırlığı

$$Mn = \frac{f \cdot 56100}{OH} \quad (2.2)$$

Asetik anhidrid kullanarak hidroksil grup belirleme metodu, ASTM D1957-86 olarak bildirilmektedir. Hidroksil sayısını belirlemede diğer bir yöntem, uç hidroksil grupları ile p-toluensülfonil izosiyanatın tepkimesi ASTM E1899'da açıklanan bir metottur. Hidroksil sayısı, yakın Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile de belirlenebilmektedir [127].

Bu çalışmada ESBO halka açılması ile elde edilen poliollerin OH sayısı ASTM D1957-86 göre KOH ile titrasyon yapılarak PolP 173,17, PSiTh 261,53, PSiAm 280,29 ve zincir uzatıcı olarak BisfenolA'dan sentezlenen BABHPP'nin ise 14,65 olarak değerleri belirlenmiştir.

2.5.4. İşlevsellik

Poliollerin en önemli ikinci özelliğidir ve poliollerin bir molekülündeki hidroksil grup sayısı olarak tanımlanmaktadır. Poliollerin işlevselliği çok kolay belirlenemez. Eski bir yöntem, polioller ve diizosiyanat arasındaki reaksiyonun jel noktasındaki (p) değişiminin belirlenmesine dayalıdır.

Flory'nin İşlevsellik denklemi;

$$p = \frac{2}{f} \quad (2.3)$$

P= jel noktasındaki değişim (dönüşüm)

f= reaksiyon sisteminin ortalama işlevselliği, kullanılarak belirlenmektedir.

Polieter polioller için, işlevsellik belirlenmesi NMR yöntemi tavsiye edilirken, işlevsellik belirlemede en genel ve pratik yöntem, önce hidroksil sayısı belirlenmesi daha sonra buhar basıncı osmometrisi (VPO) ya da jel geçirgenlik kromatografisi

(GPC) gibi metod kullanılarak poliolün M_w değeri değerlendirilerek yapılarak, poliolün işlevselliği aşağıdaki (Denklemler 2.4) temel denklemleri kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$M_n = \frac{f \cdot 56100}{OH} \text{ veya } f = \frac{M_n \cdot OH}{56100} \quad (2.4)$$

Farklı işlevselliğe sahip iki oligo-poliolün karışımı durumunda (f_1 , f_2), oligopoliol karışımının eşdeğer işlevselliği aşağıdaki (Denklemler 2.5) ile hesaplanmaktadır:

$$f_e = x_1 \times f_1 + x_2 \times f_2 \quad (2.5)$$

f_1 ve f_2 : her bir oligo-poliolün işlevselliği

x_1 ve x_2 : her bir oligo-poliolün molar oranı

Örneğin, birer mol oligo-tetraol ve oligo-triol karışımı için işlevsellik 3,5 OH grubu/mol'dür [125,127].

2.5.5. Asit sayısı

Bir poliol ile poliizosiyanat tepkimesi üçüncül aminler tarafından katalizlenir. Poliüretan sentezinde tepkimenin olumsuz etkilenmesini önlemek için oligo-poliollerin asitliğini dikkatlice kontrol etmek önemlidir. Asit sayısı, bir gram poliolün asitliğini nötralleştirmek için gerekli mg KOH değeri şeklinde ifade edilir (mgKOH/g). Poliollerin büyük bir kısmı için kabul edilebilir azami asitlik yaklaşık 0,005-0,1 mgKOH/g'dır. Poliollerde asitlik sayısı ASTM D4662'ye göre saptanmaktadır.

2.6. İzosiyanatlar

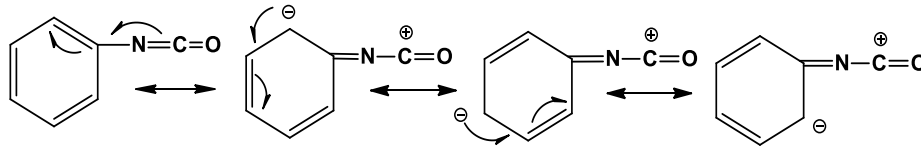
Bir poliüretanın iki temel reaktanından biriside izosiyanatlardır. İzosiyanatlar reaktivitesi çok yüksek bileşiklerdir. Nükleofilik reaksiyonla karşılaştırılırsa izosiyanatın daha hızlı reaksiyon vermesinin nedeni karbon atomunun oksijen, azot ve aromatik grup üzerinde elektronların delokalizasyonunun neden olduğu karbon atomunun elektropozitif karakterinden kaynaklı olduğudur. Şekil 2.26.'da

izosiyanat grubu rezonans yapı mekanizması gösterilmiştir. Poliüretan sentezi için tercih edilecek olan izosiyanat seçiminde moleküler yapıları, işlevsellikleri, %NCO içeriği ve viskoziteleri ön planda tutulmalıdır.

Poliüretan sanayinde iki farklı karakterizasyonda alifatik ve aromatik izosiyanatlar kullanılmaktadır.

2.6.1. Aromatik izosiyanatların yapı ve köpük üretiminde kullanımı

Aromatik yapı içeren izosiyanat grupları, alifatik olanlardan daha fazla reaktiftir. İzosiyanat yapıdaki alkil grubu aromatik yapıya sahip ise elektron yoğunluğu (negatif yük) aromatik halka üzerinde delokalize olacak ve ortamda bulunan diğer moleküllere göre farklı karakter sergileyecektir.



Şekil 2.26. Aromatik izosiyanat rezonans yapıları

Elektron çeken alkil grupları $-NCO$ grubunun reaktivitesini artırırken elektron veren alkil grupları reaktiviteyi azaltır. Eğer bu alkil grubu aromatik yapı ise negatif yük aromatik halka üzerinde delokalize olur ve izosiyanat grubunun aktifliğini artırır. Aromatik halkadan ve tercih edilen izosiyanatın yapısından kaynaklanan sterik engellemeye göre fonksiyonel grupların reaktivitesi değişecektir. Orto ya da para durumundaki elektron çeken gruplar ($-NCO$) grubunun reaktivitesini artırma eğiliminde iken, elektron yüklü başka bir grubun izosiyanat reaktivitesi üzerinde tam tersi bir etki yaratacaktır. 2,4-toluendiizosiyanat'taki metil grubu ile izosiyanat grubunun $-para$ pozisyonunda olan izosiyanat grubu orto konumunda olan izosiyanat grubundan daha reaktiftir. Üretim sektöründe maliyeti daha düşük olduğundan aromatik izosiyanatları kullanımı daha fazla tercih edilmektedir. Ancak aromatik diizosiyanatlardan elde edilen polüretanlar, havada bulunan oksijene ve ışığa maruz kaldıklarında yavaş yanma ile oksidasyona uğrayarak renk solmasına

maruz kalırlar ki bu da tercihe göre istenmeyen durum yaratabilmektedir [123, 124, 128].

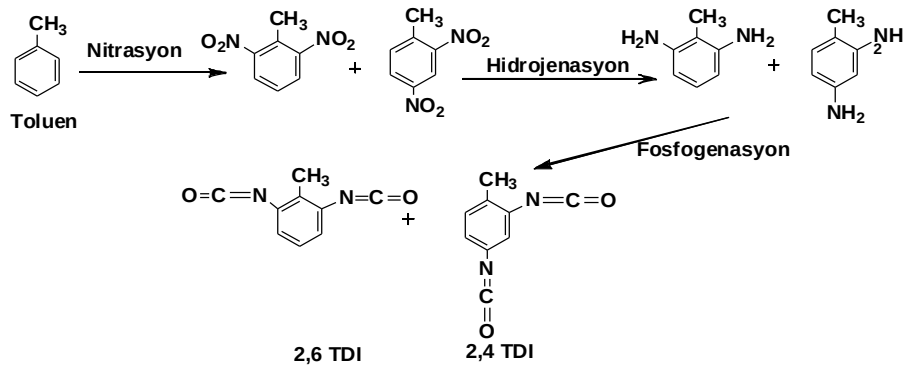
Aromatik izosiyanatlar;

- Sikloheksildiizosiyanat (CHDI),
- 1,3-bis (izosiyanatometil) sikloheksan (H₆XDI)
- Ksilen diizosiyanat (XDI)
- Naftalen 1,5-diizosiyanat (NDI),
- İzopron diizosiyanat (IPDI),
- 1,4 diizosiyanat benzen (p-fenilin diizosiyanat veya PPDI)
- 4,4'-diizosiyanato disikloheksilmetan (H₁₂MDI);

Ön-polimerler, hidroliz direncine sahip yüksek performanslı kaplamalar ve elastomerler üretmek için kullanılmaktadırlar. Günümüzde en çok uygulama alanı bulan aromatik izosiyanatlar TDI ve MDI'dır.

- TDI: Toluen diizosiyanat

Saf TDI ve TDI/MDI karışımları rijit köpük uygulamaları TDI-polieter/polyester prepolimerizasyonla yüksek dirence sahip elastomer ve kaplama uygulamaları %80:2,4-diizosiyanatotolüen ve %20:2,6-diizosiyanatotolüen izomerlerinin karışımı esnek döküm ve kalıp köpük üretiminde 2,4 saf izomeri ise bazı elastomer uygulamalarında kullanılmaktadır.

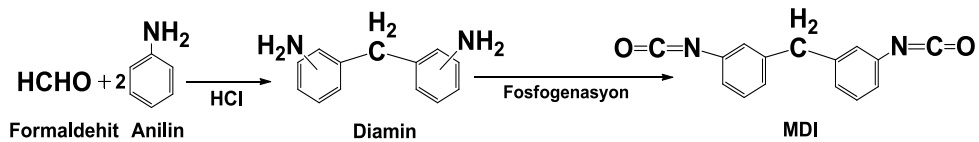


Şekil 2.27. TDI sentez reaksiyonu

Toluen diizosiyanat (TDI), toluenden sentezlenmekte. Nitrasyona bağı olarak 80/20 ve 65/35 ağırlık oranında 2,6- ve 2,4-dinitrotoluen (DNT) izomerlerinin karışımları oluşmaktadır. TDI-80, TDI-65 ve TDI-100 tipleri, hidrojenasyondan ve ardından fosgenasyondan sonra elde edilir (Şekil 2.27.). TDI-100 en aktif olanıdır. En az aktif olan TDI-“0”, yani saf 2,6 izomer, ilginç PU özellikleri gösterse de, kolayca bulunamadığı için endüstriyel olarak kullanılmaz.

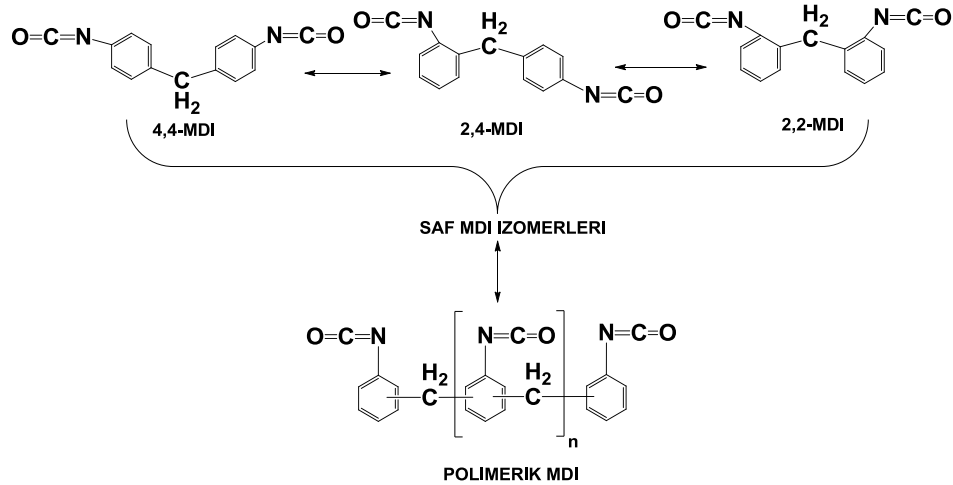
– MDI: Metilen bis 4-fenilen(difenilmetan diizosiyanat) ;

MDI'nın 3 tane izomeri 2,2-MDI, 2,4-MDI, 4,4-MDI vardır, işlevselliği üç ve daha fazla olan oligomerleri elde etmede kullanılmaktadır. 4,4'-MDI-glikol prepolimerler 20°C'nin altındaki sıcaklıklarda donmaya eğilimlidirler. %50 4,4-MDI ve %50 2,4-MDI izomeri içeren karışımları, oda sıcaklığında sıvı olduğundan prepolimerler üretiminde ve poliüre elastomer püskürtme uygulamalarında 4,4'-MDI Saf, katı pul ya da erimiş sıvı olarak piyasada satılırken yüksek performanslı pre polimerlerin üretiminde kullanılırlar. Polimerik MDI (PMDI) yerinde rijit ve esnek köpük, püskürtme köpük ve kalıp köpük, mikro-hücreli köpük uygulamalarında, büyük molekül ağırlığa sahip yüksek işlevselliğe sahip oligomerlerde, poliizosiyanurat ve poliüretan rijit yalıtım levha üretiminde kullanılmakta. Literatürde MDI alifatik izosiyanatların fosfogenasyon reaksiyonu kullanılarak alifatik diaminlerden sentezlenebildiği görülmüştür [124, 127, 128]. Ayrıca MDI hidroklorik asit katalizörlüğünde anilin ve formaldehit'den de sentezlenmiştir. Şekil 2.28.'de diaminden fosfogenasyon ile MDI sentezi görülmektedir.



Şekil 2.28. MDI sentez reaksiyonu [124].

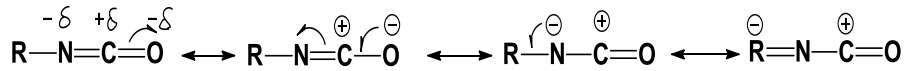
Bu çalışmada sıvı polimerik MDI kullanılarak rijit köpükler sentezlenmiştir.



Şekil 2.29. MDI izomerleri ve polimerik MDI yapı formülleri

2.6.2. Alifatik izosiyanatların yapı ve köpük üretiminde kullanımı

Alifatik/lineer yapıdaki izosiyanatların siyano grubunda bulunan C atomuna nükleofiller saldırı gerçekleştirirken, oksijen ve azot atomlarına dışarıdan elektrofiller saldırarak izosiyanat grubu diğer moleküller ile tepkime gerçekleştirmektedir.



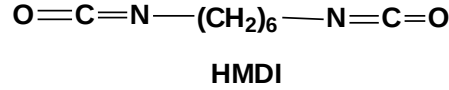
Şekil 2.30. Alifatik izosiyanat grubu rezonans yapıları

Alifatik lineer yapıya sahip olan izosiyanatlar üretimde nihai ürünün UV ışığına karşı kararlılık gibi istenilen özel şartları varsa tercih edilebilir. Aynı zamanda polüretanlara zamanla fiziksel özelliklerini kaybetmemesi için de antioksidanlar mutlaka eklenmelidir. Alifatik izosiyanatlar yüksek toksik özellik göstermelerinden dolayı, bu etkilerini azaltmak için sanayide ön-polimerlere, biürelere, dimerlere ve trimerlere dönüştürülerek kullanılmaktadır.

- Alifatik izosiyanatlar;

TMXDI/Tetrametilksilendiizosiyanat, HMDI/1,6-hekzametilendiizosiyanat, havayla oksitlenme, aşınmaya karşı dayanıklı kaplama ve vernikler için yoğun

olarak kullanılmaktadır. Alifatik izosiyanatlar renk stabilitesi gösterirler ve fiyatları daha yüksektir [127, 128].



Şekil 2.31. Alifatik izosiyanat HMDI (Hekzametilen diizosiyanat)

2.7. Poliüretan ve Poliüretan Köpük Tarihi/Gelişimi

Amerikalı mucit Charles Goodyear'ın, yapışkan doğal kauçuk sıvısını kullanılabilir hale getiren vulkanizasyon prosesini bulmasıyla 19. Yüzyılın ortalarında polimer biliminin doğuşu başlamıştır.

1847 yılında Christian F. Schönbein selülozu nitrik asit ile reaksiyona sokarak ilk insan yapımı termoplastik olan selüloidi üretmiş.

1858 yılında Alman kimyacı Kekule'nin çok sayıda karbon atomunun da birbirine bağlanarak uzun zincirli organik moleküller oluşturduğu teorisi ile polimer kimyasının temeli atılmıştır.

1870 yılında Amerikalı mucit John Wesley Hayatt'ın bilardo topunda fildişi yerine bitki selülozundan yapılmış selüloidi kullanmasıyla polimer endüstrisi başlamıştır [124].

Poliüretanların eldesinde ilk temel diizosiyanat poliadişyon reaksiyonu profesör Otto Bayer ve çalışma arkadaşları tarafından I.G.Farben laboratuvarlarında 1937 yılında kullanılmıştır. Bu reaksiyonun kullanılmasıyla şekillenen poliüretan fiber, ipeğin yerinialarak Perlon U olarak Bayer tarafından tescillenmiştir.

1940'larda ilk poliüretan (PU) elastomer üretilmiştir ve özellikleri iyileştirilerek fiber/elyaf ve elastomer/esnek köpükler yapılmıştır. 2. Dünya Savaşı boyunca Bayer naftalen 1,5-diizosiyanat (NDI) ve polyester reçinelerinden elastomerik

köpüklerin üretimi özellikle savaş uçaklarının kanatlarını güçlendirmek için kullanılmıştır [122, 124, 129, 130].

1950'lerde poliüretan kimyası toluen diizosiyanat (TDI) ve Dow Kimya tarafından üretilen ilk polieter polyols ile birlikte hızlı bir gelişim göstermeye başlamıştır.

1952 yıllarında değişik türde poliester-poliizosiyanat sistemleri Bayer tarafından geliştirilmiştir [131].

1953 te Alman kimyager Hermann Staudinger selüloz ve kauçuk gibi doğal bileşiklerle tekrarlayan izopren yapılarından oluşan bir polimerik yapı formülü eldesiyle 1953 te Nobel ödülü almıştır.

1953 yılında C-Al bağları üzerinde çalışan Alman kimyacı Karl-Ziegler Zr ve Ti vb. metal tuzlarının katalizörlüğünde düşük sıcaklık ve basınçta polimerizasyonlar gerçekleştirmiş. İtalyan kimyacı Giulio Natta benzer katalizörleri kullanarak polipropilenin sentezini yaparak 1963 yılında Ziegler ve Natta Nobel ödülünü kazanmışlardır.

1954'te Du-Pont kimyagerleri suda polietilin glikol ve toluen 2,4-diizosiyanat kopolimerizasyonunu doğal lastik ipliğın yerine kullanılacak polüretan fiber spandeks üretmeyi başarılı bir şekilde sağlamışlar [132] esnek poliüretan köpük ticari üretimi 1954 yılında başlamış. Bu köpüklerin buluşu (ilk olarak buluş sahipleri tarafından imitasyon İsveç peyniri olarak adlandırıldı) yanlışlıkla reaksiyon karışımına katılan su sayesinde olmuş. Bu maddeler aynı zamanda bükölmez köpükler, zamb kauçuk ve elastomerleri üretmek için kullanılmıştır [129, 130, 132].

1957 yılında ise Dow Chemical ve BASF Poli(tetrametilen eter)glolikol (PTMG), 4,4'-difenilmetandiizosiyanat (MDI) ve etilen diamin karışımından lıkra adı verilen elastan polialkilen poliollerü üretmiştir.

1957’de Schollenberger MDI, adipik asit ve 1,4-butandiol kullanarak lineer bir poliüretan elastomer hazırlamıştır [131]. Elde ettiği Polimer esneme, uzama, yıpranmaya dayanıklılık ve çözünürlük gibi ilginç özelliklere sahipti. Schollenberger buna “sanal çapraz bağlantılı elastomer” adını vermiş. Böylece uygulama alanında termoplastik polüretan (TPU) elastomer ailesine yeni bir üye katılmış oldu. Cooper ve Tobolsky’nin yaptığı çalışma “sanal çapraz bağlantılı elastomer”e bu alanda anlam kazandıran ilk çalışmadır. Yaptıkları çalışmalarda fazın çok zor ayrılmakta olduğunu ve TPU nun elastomerik özelliğini sağlayan etkenin de yumuşak bloklar olduğunu ortaya koymuşlardır.

1959 yılında DuPont Lycra adı altında metilen bis (4-fenil izosiyanat)(MDI) ve etilin daimin kullanılarak hazırlanan bir polieter-üre fiber piyasaya sürmüştür.

1960’lar boyunca polüretan endüstrisi çok büyük bir gelişim göstermiş ve burada elastomerik fiber yapmak için MDI kimyasal maddesi anahtar bir rol oynamıştır. MDI, poliüretan uygulamalarda kullanılan temel bir hammadde haline gelmiş özellikle soğutma, sprey köpük alanlarında kullanılmıştır. Saf haldeki MDI uygulamaları termoplastik polüretanlar, dökme elastomerler, yapıştırıcılar ve kaplama alanlarında kullanılmıştır.

Sonraki yıllarda esnek poliüretan köpükler ve rijit poliüretan köpükler (poliizosiyanurat), polieter polioller, poliester polioller, şişirici maddeler, polimerik metilenbis(4-fenilizosiyanat) (PMDI) gibi polimerik izosiyanatlar bunları takip etmiş. PMDI içeren poliüretanların (PU) termal direnç ve alev geciktirme özelliklerinin olduğu anlaşılarak, çalışmaları başlamış ayrıca alet ve kapı panelleri gibi otomotiv iç güvenlik bileşenleri, termoplastik dolgu ile yarı-sert köpük üretildi [132].

1969’da Bayer tarafından, her yeri plastikten yapılmış bir arabanın tüm aksamını enjeksiyon kalıplama olarak adlandırılan yeni bir süreç kullanarak imal etmiştir. Bu teknolojiye bir kalıp boşluğun içine sıvı bileşenlerinin yüksek basınçlı sıkışması kullanılarak, ön panove gövde panelleri gibi büyük parçalar bu şekilde

kalıplanabilmiş. 1980'lerin başında su üflenmiş mikro hücreli esnek köpük, panel ve hava filtreleri için contalar kalıp olarak otomotiv sektöründe uygulamaları yapılmıştır.

1990'ların başlarında, ozon tabakasının incilmesi üzerindeki etkileri yayınlanmasıyla Montreal Protokolü trikloroflorometan (CFC-11) gibi klor içeren üfleme maddelerinin kullanımının azalmasına yol açmıştır. Hidrofloroklorokarbon 1,1-dikloro-1-floroetan (HCFC-141b) gibi, 1994 yılında sera gazları aşamalı olarak tükenene kadar ve 1997 yılında kadar da uçucu organik bileşikler kullanılmış. 1990'ların sonunda, klorlu üfleme maddeleri, karbon dioksit, tetrafloroetan ve pentafloropropan gibi şişirici maddeler, Kuzey Amerika ve AB'de daha yaygın olarak kullanılmaya başlanırken, gelişmekte olan pek çok ülkede de kullanımda kalmıştır. Bu yıllardaki köpük teknolojisi hızla farklı sektörlerde de uygulama alanları bulmuş iki bileşenli poliüre spreyci elastomerlerin, polieteramin ve spreyci kaplama teknolojisi büyük gelişme göstermiştir. Poliüre elastomerlerin hızlı reaktivitesi ve hidrolitik kararlılıkları baca ve tünel kaplama gibi geniş yüzey alanına sahip projelere kaplama yapımlarını faydaları fark edilerek kullanılmaya başlanmıştır.

1990'larda bu çalışmalar dünya genelinde büyük bir ivme kazanmış bugün ise poliüretan işi dünya çapında BASF, Bayer, Dow ve Huntsman gibi dört büyük kuruluş tarafından yönlendirilirken Çin ticaretinin araya girmeye başlaması diğer şirketlerin yeni yatırım stratejileri geliştirmesine yol açmıştır. 2004 yılları sonrası petrol bazlı poliollerin yerine bitkisel yağlardan bio bazlı polioller dikkat çekmeye başlamış ve büyük kuruluşların ilgi odağı haline gelmiştir [93, 123, 124, 132, 133].

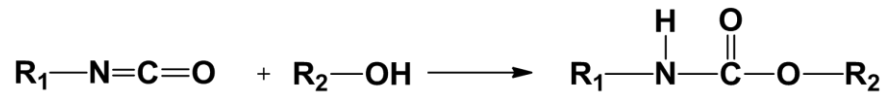
2.8. Poliüretan

Poliüretanlar yapılarında karbamat grupları $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{N} - \text{C} = \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right)$ içeren, çok sayıda monomerden meydana gelen, makro moleküler yapıda, kondenzasyon polimerizasyon tekniğiyle üretilen polimer grubu bileşiklerdir [134]. Bir

malzemenin polimer olarak tanımlanabilmesi için çok fazla sayıda monomerin polimerizasyonla özelliklerinin pozitif yönde gelişmiş olması gereklidir. Poliüretanlar, epoksiler, fenoller ve doymamış poliesterler içeren, polimerler olarak adlandırılan bileşikler sınıfında bulunmaktadır [135, 136]. Elastomerik malzemelerin en önemli özelliği bir etki ile defalarca gerilmesi ve etki ortadan kalktığında orijinal şekline geri dönebilmesidir [124]. Poliüretan elastomerler dünyada üretilen altı temel sentetik maddeden birisidir. Kimyasal olarak elastomerler yüksek derecede esnekliğe sahip göreceli olarak uzun polimerik zincirlerden oluşurlar ve eşsiz mekanik ve elastik özellikler sunarlar. Bu özellikler otomobil lastiklerinden, kalp kapakçıklarına, otomobillerdeki contalardan, jet uçaklarına ve uzay araçlarına kadar olan ticari kullanımları sentetik elastomerlerin önemini arttırmıştır [137, 138]. Geleneksel kullanımları köpükler, fiberler, yapıştırıcılar, cilalar, uzay araçları, yüzey kaplamaları, otomotiv endüstrileri, dolgu malzemeleri alanlarında her geçen gün artan bir şekilde kullanılmaktadır [139, 140].

2.8.1. Temel poliüretan sentez reaksiyon ve mekanizmaları

2.8.1.1. Genel poliüretan sentezi (Katalizörsüz)



Şekil 2.32. Genel poliüretan sentez reaksiyonu

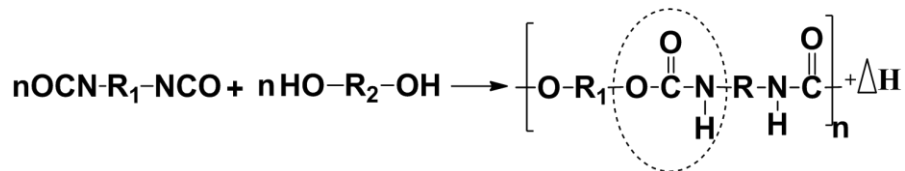
Bir üretan bağı, bir izosiyanat grubunun ($-N=C=O-$) bir hidroksil (alkol) grubuyla ($-OH$) reaksiyonu sonucu elde edilir. Karbamat ve aktif hidrojen arasındaki reaksiyon aşamalı polimerizasyondur ki buda ($\overset{\overset{|}{N}=C=$) grubundaki karbonil C atomuna bağlı, N atomuna hidrojen atomunun bağlanmasıyla oluşur. Üretan grubundaki azot atomunda bulunan eşleşmemiş elektron çiftleri katalitik olarak görev yaparak reaksiyonun otokatalitik gerçekleşmesini sağlar [134].

2.8.1.2. Poliüretan sentezi

Poliüretanlar polihidroksilli bileşiklerin diizosiyanatlar veya poliizosiyanatlar ile poliadişyon reaksiyonu ile üretilmektedirler. Bu durumda poliizosiyanat, iki ya da daha fazla izosiyanat fonksiyonel grubuna (—N=C=O—) sahip olan bir molekül ve polioller iki ya da daha çok hidroksil fonksiyonel $[\text{R}_2(\text{OH})^n \geq 2]$ içeren moleküldür.

Reaksiyon ürünü üretan bağlantısı içeren bir polimerdir $\left[\text{—R}_1\text{—N} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C=O} \end{array} \text{—O—R}_2\text{—} \right]$.

İzosiyanatlar aktif hidrojen içeren herhangi bir molekül ile reaksiyona girmektedir. Ticari olarak, poliüretanlar, sıvı izosiyanatın sıvı polioller karışımı, katalizör ve diğer katkı maddeleri ile tepkimeye sokulması ile üretilmektedir. Bu en az iki bileşenli bir poliüretan sistemi, ya da sadece bir sistem olarak adlandırılır [134, 141, 142], bunları non-izosiyanat/izosiyanatsız olarak da sentezlemek mümkündür [143, 144]. Şekil 2.33.'de olduğu gibi katalizörsüz makro-moleküller arası diol ve diizosiyanatın reaksiyon denklemi ekzotermik olarak gerçekleşmektedir:

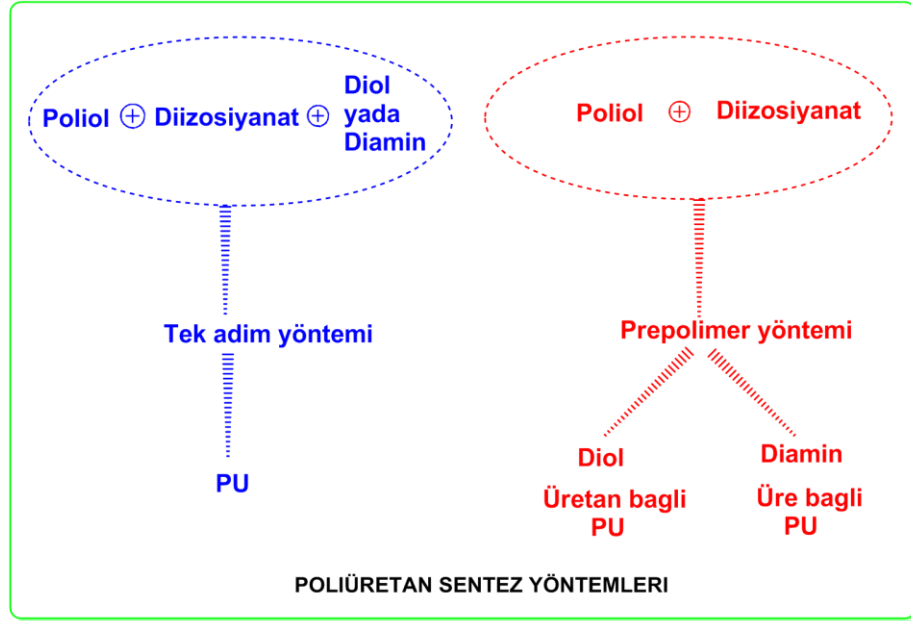


Şekil 2.33. Katalizörsüz makro-moleküller arası diol/diizosiyanat poliüretan reaksiyonu

Alkol ve diizosiyanattan oluşan karışım ayrıca "reçine" veya "reçine karışım" olarak adlandırılabilir. Reçine harmanı katkı maddeleri zincir genişleticiler, çapraz bağlayıcılar, şişirici maddeler, pigmentler ve dolgu maddeleri, yüzey aktif maddeler, alev geciktiriciler içerebilir. Poliüretan üretiminde yaygın olarak dimetilsikloheksil amin, dimetilpiperazin, diazabisiklooktan (DABCO), dibütil kalay dilaurat, organik titanyum bileşikleri, bizmut, kurşun katalizörleri kullanılmaktadır [134].

“Tek adım yöntemi” ve “Prepolimer yöntemi”, poliüretanların sentezi için kullanılan iki ana yoldur (Şekil 2.34.). Ekzotermik poliadişyon reaksiyonları

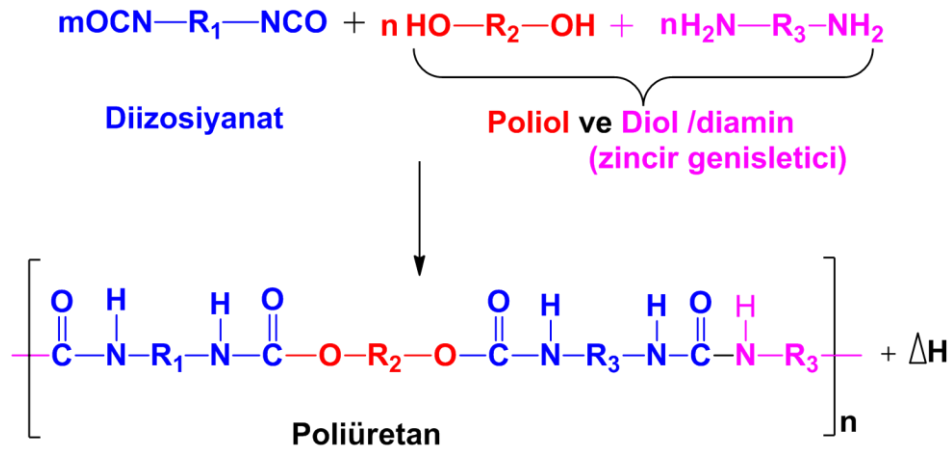
genellikle 70-80°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. İstenen özelliklere sahip bir polimer elde etmek için, izosiyanatın hidroksil/amin'e molar oranı, bir arada tutulmalıdır. Reaksiyona giren reaktanların miktarlarındaki çok küçük bir sapma bile polimer molekül ağırlığı artışını sınırlayarak tersine çevirebileceğinden çok önemlidir.



Şekil 2.34. Tek adım ve prepolimer yöntemleri ile polimerizasyon

— Tek adım sentezi

Tek adım sentezinde poliol ile tüm reaksiyon girdileri (izosiyanat ve zincir genişleticiler) aynı anda karıştırılarak polimerizasyon sağlanmakta. Polimerizasyon metodu yığın veya çözücü kullanımı gerektirmektedir. Çözücülü polimerizasyon için önerilecek çözücüler üretan sentezinde kullanılan N, N'-dimetil asetamit (DMAc) içeren diprotik çözücüler, dimetil formamid (DMF) dimetil sulfoksit (DMSO) dir. Poliüretan elastomer tepkime karışımı 80-100°C üzerine ısıtılarak hazırlanmaktadır [61, 87, 123, 124,139, 140, 145]. Reaksiyon oldukça ekzotermik ve verimi yüksektir.



Şekil 2.35. Tek adım sentez reaksiyonu

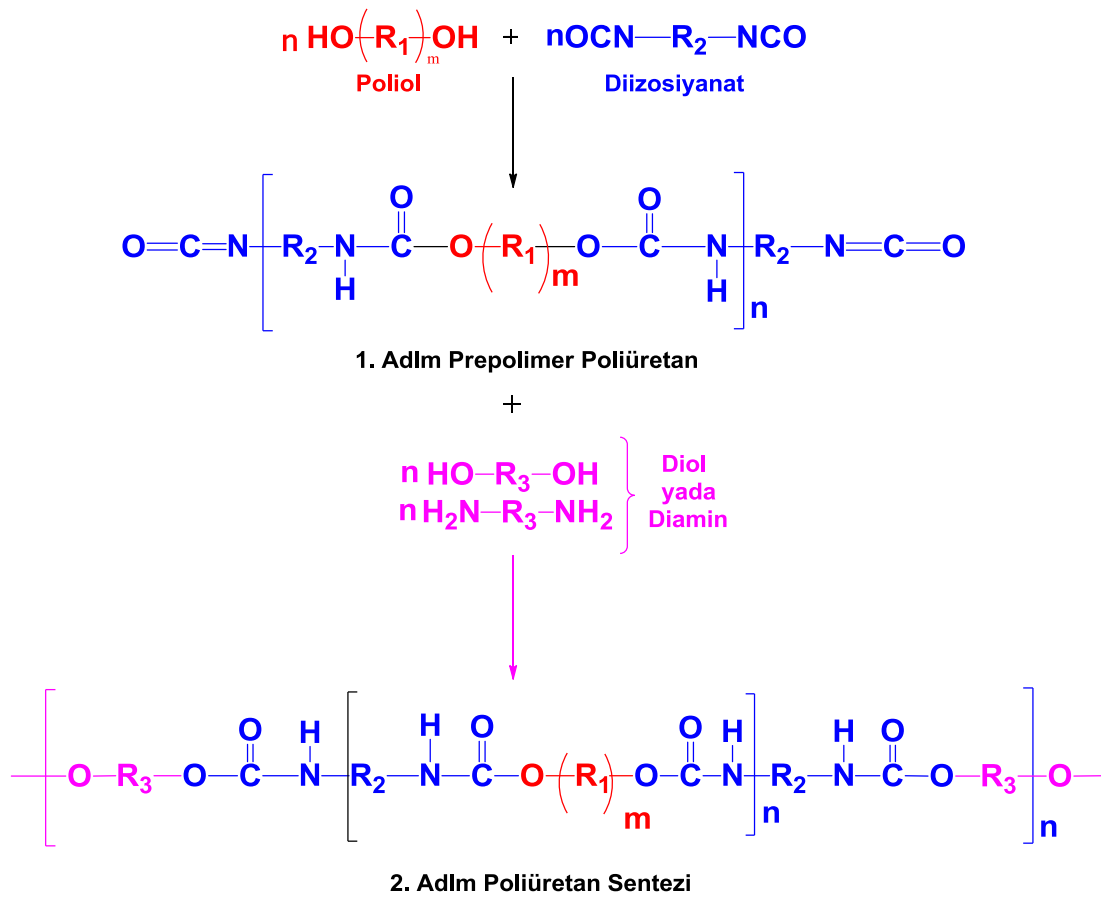
— Pre-polimer (Ön-polimerizasyon) poliüretan sentezi

Termoplastik poliüretanlar, kütle veya çözelti yöntemi polimerizasyonu ile elde edilirler. Bitkisel kökenli bio bazlı poliüretan üretiminde prepolimer yöntemi daha çok tercih edilmektedir. Kütle veya çözelti polimerizasyonları, prepolimer yöntemi (2 basamaklı) ve tek adım yöntemi (one-shot/tek basamak) üzerinden yürütülerek sonlandırılmaktadır.

1.Adımda; Yüksek NCO/OH oranına sahip bir poliol ile diizosiyanat fazlası poliölün moleküler ağırlığına ve bu iki reaktanın arasındaki orana bağlı olarak, reaksiyona sokularak NCO- terminal diizosiyanat uçlu prepolimer küçük erime noktasına sahip katı veya sıvı üretilmiş olur. Reaksiyon koşulları heterojen yapıyı ve polimerin moleküler ağırlığını etkiler. Tek adım yöntemi yığın polimerizasyonda kullanılırsa poliölün OH grupları ve farklı izosiyanat grupları arasındaki reaksiyon farklılıkları polimer zincirdeki rijit segment aralıklarını etkileyerek çok düzenli bir yapı oluşturmayacaktır.

2. Adımda; "zincir uzatma" adımı, birinci adımda elde edilen prepolimer zincir uzatıcı olarak kullanılacak diamin ya da diol ile reaksiyona sokularak ikinci adım tamamlanmaktadır. Bu çalışmada hem tek adım yöntemi kullanılarak bitkisel kökenli poliüretanlar PPPU, PUSiTh ve PUSiAm, hem de prepolimer yöntemi kullanılarak PPPUCE, PUSiThCE, PUSiAmCE elde edilmiştir. İlk önce soya yağı

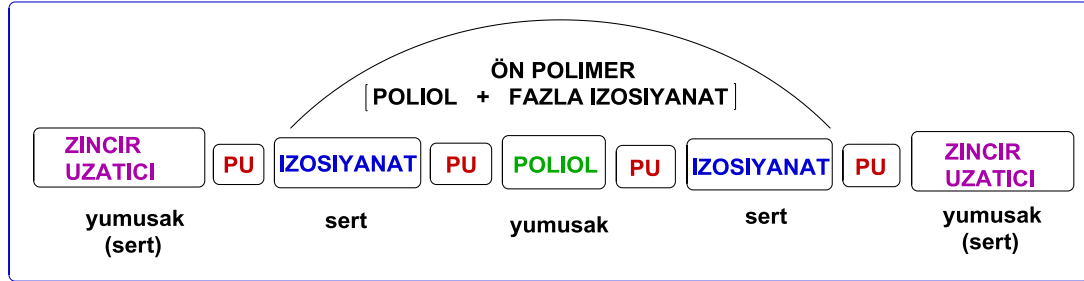
bazlı polioller (PolP, PSiTh, PSiAm) sentezlenmiş. Daha sonra prepolimer yöntemine göre 4,4-Difenilmetan diizosiyanat (MDI) fazlası ile viskoz prepolimerler hazırlanmış, köpük yapıcı ajan olarak hesaplanan miktarda su ve literatürde mevcut olan Bisfenol-A bis(hidroksifenilfosfat) (BABHPP) sentezlenerek fosfor içeren diol zincir uzatıcı/ genişletici olarak yapıya dahil edilerek, rijit yapıda poliüretan köpükler elde edilmiştir.



Şekil 2.36. Prepolimer (ön-polimerizasyon) poliüretan sentez reaksiyonu

Prepolimer yöntemiyle iki adımda sentezlenen poliüretan yapı çok daha düzenlidir. Polimer ana omurgası "sert-yumuşak-sert" segmentler şeklinde düzenli olarak yerleşerek oligomer oluşturmaktadır (Şekil 2.37.). Prepolimer yönteminde sert kısım boyutu dağılımı, tek adımdakinden daha kısa oluşurken, bu düzenli yapı mekanik özellikleri iyileştirirken, istenilen kullanım özelliklerini kazandırmaktadır.

Tek adım sentez reaksiyonunda ise gelişmiş güzel yerleşim olacağından böyle bir dizilim gözlemlenmemektedir [61, 87, 123, 124, 139, 140, 145, 146, 147].



Şekil 2.37. Prepolimer yönteminin genel zincir gösterimi

Glikollerin eklenmesi köpüklerde bulunan yumuşak segmentlerin oluşumu yönünde yardımcı olabilir. İzosiyanatlarla suyun reaksiyonundan oluşan aminler sert segmentlerin oluşumu için çok fazla izosiyanatla tepkimeye girerler. Sert segment, genellikle yumuşak segment ile karışmaz ve etki alanlarına ayrılır.

Termoplastik poliüretanlar sert ve yumuşak segmentler içeren blok kopolimerlerdir. Blokların karışmaması nedeniyle sert segmentler, morfolojisine uygun sert segment uzunluğu ve konsantrasyonuna bağlı ayrı faz/sabit/sert etki alanı oluşturur. Yumuşak segmentler genellikle esnek poliester zincirleridir. Sabit alanlar/sert segmentler genellikle yüksek erime noktasına sahip olan kristallerdir. Bunlar fiziksel çapraz bağlar olarak ve kısmen lastiğe sertlik veren dolgu maddeleri olarak hareket etmekte. Yumuşak segmentler termoplastik kauçukların fazla uzamasından/esnekliğinden sorumlu düşük camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahipken sert alanlar oda sıcaklığından daha yüksek (T_g)'e sahip maddelerdir [124, 148, 149].

2.8.2. Poliüretan (PU) yapı özellikleri (morfoloji)

Poliüretan elastomerler kauçuğun esnekliğini, dirençli yapısını, sert plastiklerin (bakalit) sertliğini yapısında toplayabilen özelliğe sahiptir. Bu özelliği poliüretan yapısında bulunan yumuşak ve rijit segmentlerin farklı oranlarda bulunabilmelerinde kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda yapısındaki yumuşak ve sert

segmentler arasındaki termodinamik uyumsuzluk mikro fazlı bir ayrışmaya neden olabilir ki bu da mükemmel bir katkı sunabilmektedir [150]. Bu özellikler kalıba dökülerek, enjekte edilerek sıkılarak ve geri dönüştürülerek kullanılabilir. Rijit segmentler dolgu ve çapraz bağlamada güçlendirici rol oynarken, yumuşak segmentler özellikle elastisiteye/esneklik oluşumunu sağlar [150, 151]. Genel olarak kristallik sert bölümün bir fonksiyonudur, mekanik ve termal özelliklerinden sorumludur. Sert segmentin erime sıcaklığı kullanım sıcaklığından daha yüksek olmalıdır. Sert segmentte bulunan güçlü hidrojen bağlarından dolayı, yoğunlaştırılmış cam veya kristal yapı şeklinde sert bölümler bulunmaktadır. Normal sıcaklıklarda sert segmentler çapraz bağlanma noktaları gibi davranır böylece soft/yumuşak segmentlerin alanlarını doldurmak daha kolay olmaktadır [145, 152, 153, 154]. Diğer taraftan yumuşak segment makrodiolden oluşur, genellikle şekilsizdir veya sadece çok az kristaldir; onun camsı geçiş sıcaklığı kullanım ısısından çok daha düşük olmalıdır. PU'larda mikrofaz ayrımını, mekanik özelliklerini ve faz yapılarını, yapı özellikleri/morfoloji ilişkilerini, yumuşak segmentler içerisinde dağılan rijit segmentlerin bileşimi, reaksiyon yöntem ve şartları, kristallliği, çapraz bağ oranı ve yapısı, zincir genişleticilerin etkilediği literatür çalışmalarıyla kanıtlanmaktadır [56, 123, 145, 150, 151, 153, 154, 155].

Bonart, (1968) ; Clough ve ark.,(1968) iki aşamalı morfolojinin ilk kanıtını küçük açılı röntgen saçılımı (SAXS) kullanarak belirtmişlerdir [156, 157].

Chen-Tsai ve ark.,(1986); Serrano ve ark., (1987) Polibutadien (PBD), toluen diizosiyanat (TDI) ve 1,4-bütandiol (BDO)'ün değişen rijit bölüm konsantrasyonlu poliüretan elastomer temelli iki aşamalı morfolojisi TEM ve SAXS kullanılarak açıklanmıştır. Rijit bölümün kütle olarak %42-67 aralığındayken poliüretanın rijit bölümlerinin yapısında çubuğa benzer yapılar rapor edilmiştir. Ama rijit bölümü kütleli olarak %31 seyrelttiğimizde rijit bölüm alanları yumuşak bölümün matrisinden dağılan kısa silindirler veya sferoid formunda gözlenmiştir [158, 159].

Petrovic ve Ferguson, (1991) Rijit ve yumuşak bölümlerin kristalleşmesinin poliüretanların davranışında büyük etkiye sahip olduğunu, rijit bölümlerin kristalin

doğasının kristalleşme çevresiyle beraber stereo kimyalarına da bağlı olduğunu belirtmişlerdir [153].

Oertel (1993) MDI/diol rijit bölgelerinin yapısındaki zincir uzatıcının etkisini, 1,4-butandiol ve daha uzun diol zincir uzatıcılarının yapılar ürettiğini ve özelliklerinin diolün metilen grubunun çift veya tek sayıya dayanıp dayanmadığına göre değiştiğini göstermiştir. Eğer bir poliüretan prepolimer zinciri “çift” diollerle uzatılırsa en düşük enerjiye sahiptir ve hidrojen bağlanmasına ve yüksek sıralı kristalleşmeye izin veren uyarlanabilir özgürlük sağlar. Bu diollerin metilen gruplarının çift sayılara dayanan poliüretanların sert bölümlerinin neden daha iyi özellikler gösterdiğini, bu tür zincir uzatıcılara dayanan rijit bölümler kolayca kristalleşebildiği ve iyi faz ayrımı gösterebildiklerini açıklamıştır [145].

Takahara ve ark., (1985); Lelah, (1986); Batner, (1988); Oertel, (1993); Yüzeyi analiz etmek için XRD, SEM, SAX ve temas açısı ölçümü gibi çeşitli fiziksel tekniklerin mevcut olduğunu açıklamışlardır [145, 147, 160, 161].

Zhang ve ark., (1996) PU temelli polikarbonatlar hazırlamıştır ve yüzey hasarını belirlemek için kimyasal işlemler yapmışlardır. PU yüzeyine alkaline ve asidik çözeltiler uygulanmıştır. Çözeltilerin gücünün etkisiyle korozyona uğrayan yüzey FTIR spektroskopisi, SEM ve DSC ile yüksek alkaline çözeltisinde kimyasal hasarı değerlendirmişlerdir [57].

Desai ve ark. (2000); Lee ve ark. (2000) termoplastik elastomer hammadde olarak PPG, HTPB, TDI, ve MDI kullanarak farklı özelliklerde farklı elastomerler hazırlayarak, basınç direnci, uzama gibi kimyasal ve fiziksel değişiklikler gerçekleştirerek incelemişler [162, 163].

Sa'nchez-Adsuar ve ark., (2001) termoplastik elastomerleri hazırlamak için farklı miktarlarda reçine ekleyerek elastomerlerin fiziksel özelliklerindeki farklılıkların yumuşak ve sert segment yapılarındaki değişikliklerinden kaynaklandığı ortaya koymuştur [164].

Sardanopoli ve ark.,(2001) elastomerleri geliştirmek için polieter ve poliester karışımı kullanarak mekanik direnç gibi tek bir özelliği hedefleyerek kimyasal ve fiziksel değişiklikler gerçekleştirmişlerdir [162, 163, 165].

Kloss ve ark., (2002) DSC, DMTA, WAXS ve SEM kullanarak morfolojik değişiklikleri çalışmışlar ve Kaprolakton bazlı PUEs'lerin kristalleşmesinin yumuşak bölümün uzunluğuyla beraber arttığını bulmuşlardır. Daha ileriki çalışmalar yumuşak bölgelerin faz ayrımının; PUEs'lerin yumuşak ve sert bölümleri arasındaki kimyasal karşılıklı bağdan etkilendiğini ortaya çıkarmıştır. Dahası SEM görüntüleri üretan içeriği ktle olarak %17-26 aralığındayken PCL kristalitlerinin boyutları 1-2m arasında olduğunu göstermiştir [166].

Qin ve ark., (2007) sülfon (-O=S=O-) içeren aromatik diammin sentezlemişler ve zincir uzatıcı olarak PU iskeletine katmışlardır. Morfolojisi DSC, DMTA analiz kullanılarak gözlenmiştir. PUEs'lerin kristalliği, polimerik malzemenin hidrojen bağını güçlendirmek için aril sulfonun müdahalesinden dolayı yok olmuş. WAXD nin uygun kristalleşme kanıtının olmadığı görülmüştür [167].

Pilch-Pitera ve ark.,(2008) bölünmüş PUEs'lerin spermolekler yapısını nicelik ve nitelik olarak çalışarak WAXD ve SEM analizleri, DSC alışması da zayıf faz ve düşük kristalliği desteklediğini göstermiş [168].

Larraz ve ark., (2009) yığın polimerizasyonu olmaksızın PUEs bazlı HDI bazlı polikaprolakton hazırlamış. Bu rnekler ATR-IR, AFM, DMA ve DSC kullanılarak karakterize edilmiş ve büyüyen kristalleşme bölgeleri ortaya çıkarılmıştır [55].

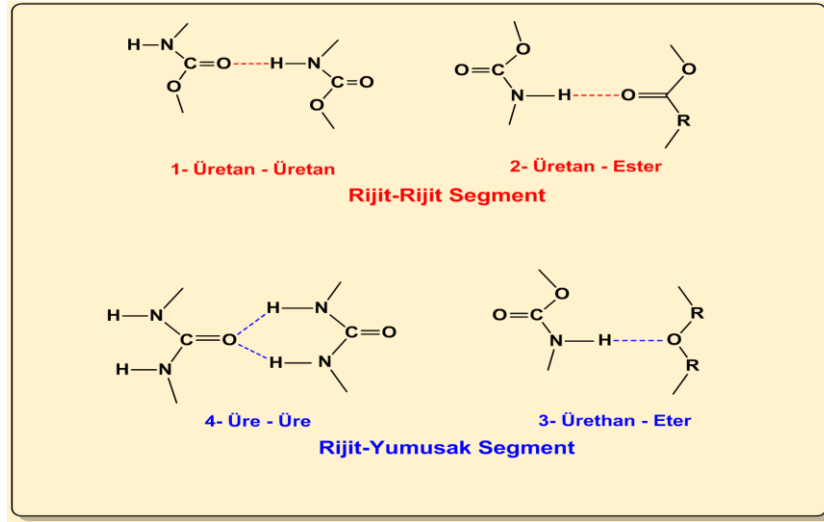
Lai ve ark., (2009) HTPB, IPID ve trans polihedra oligomerik silseskioksanların (POSS) bazlı hibrid kaplamayı çalışmışlar. Bu rnekler FTIR spektroskopisi, XRD, SEM ve AFM görüntüleriyle karakterize edilmiş ve PU matrisinde POSS'un homojen dağılımını, POSS içeriğinin arttıķa kristalleşme davranışının açıkça arttığını göstermişlerdir [56].

Çapraz bağ ajanının olmadığı durumda bile bazı çapraz bağlar (alofonatlar ve biüretler) PU sentezi sırasında ortaya çıkar. Günümüz çalışmalarında PU'ların farklı diizosiyanatlar, zincir uzatıcılar ve boyar madde olarak yapısal, termal, mekanik ve yüzey özelliklerinin farklı etkileri üzerine odaklanılmaktadır. Bu çalışmalar alifatik alkan temelli PU'lar, diizosiyanat temelli PU'lar ve boyar madde temelli PU'lar olmak üzere üç bölüme ayrılmıştır; poliüretanlar işleme kolaylığından ve özellikle katkı maddeleri ile birleştirerek özelliklerini en üst noktaya çıkaran sınırsız yapısal değişkenliklerinden dolayı çok fazla ilgi çekmektedir. Katkı maddeleri kimyasal reaksiyon sırasında polimerizasyonu ve son polimerin özelliklerini kontrol etmek ve değiştirmek için eklenen kimyasallardır [123]. İsteğe bağlı içerikler şişirici ajan, alev geciktiriciler, emülgatörler, dolgu maddeleri ve kalıp ayırıcı ajanlar, boyar maddeler katkı maddeleri olabilirler [169].

2.8.2.1. Hidrojen bağları (Fiziksel çapraz bağlama)

Hidrojen bağları moleküller arası etkileşimlerin yaklaşık 20-50 kJ/mol enerji bağına sahip en güçlü kimyasal bağıdır. Poliüretanlardaki hidrojen bağı FTIR spektroskopisi ile kolaylıkla tespit edilebilmektedir. Poliüretanlardaki ve poliüretan ürelerdeki hidrojen bağı etkileşimi; poliester >polieter>polibütadien azalan sırayla bağlıdır. En çok ilgi çekenleri, üretan karbonil (C=O), üre karbonil (C=O) serbest N-H dir [123, 170]. Hidrojen bağının boyutu, poliüretanın kompozisyonu, yapısı ve ısıdan etkilenebilmektedir. Poliüretanlardaki hidrojen bağı faz ayrımında önemli rol oynar. Rijit ve yumuşak segmentler arasındaki hidrojen bağı ne kadar fazla ise o kadar fazla faz karışımı olacaktır. Eğer hidrojen bağları sadece rijit bölümlerde ise, kristalleşmeyi ve bunun sonucunda faz ayrımını arttırabilecektir. Rijit segment oranını arttırmak hidrojen bağını da arttıracaktır. Poliüretanın rijit segmentteki NH gruplarının yaklaşık %90'ı oda sıcaklığında hidrojen bağlarıdır. Bir polieter üretan eşit rijit segmentler içeren poliester üretandan yaklaşık %40 daha fazla hidrojen bağı içeren karbonil gruplara sahiptir. Poliüretan malzemenin sıcaklığı arttıkça ve rijit segmentlerin camsı geçişiyle (T_g) bağlantılı hidrojen bağları ortadan kalkmaya başlayacak sıcaklık 200°C'ye ulaştığında bile %35-40'ı oranında hidrojen bağlarının devam ettiği görülecektir [170, 171].

Hidrojen bağının poliüretanların mekanik davranışı üzerine etkisi önemlidir, yapılan çalışmalarda hidrojen bağının moleküler hareketliliği sınırlayamadığını, parçasal hareketliliğin poliüretanın camsı geçiş sıcaklığıyla ilgili olarak hidrojen bağlarını zayıflattığı görülmüştür.



Şekil 2.38. Molekül içi hidrojen bağları 1-2 rijit-rijit segmentler, 3-4 rijit- yumuşak segmentler

Sarkar ve Adhikari (2001)'de lignin-HTPB bazlı kopolimer sentezleyerek IR, XRD ile karakterize ederek, rijit segmentten kaynaklanan kristalimsi fazı WAXD ile belirleyerek kristalimsi davranıştaki azalmayı saptayarak, üretan bağları arasındaki hidrojen bağlarına dayandırmışlardır [171].

Kloss ve ark., (2002), PU konsantrasyonu arttıkça yumuşak zincirin kristallindeki azalmanın hidrojen bağı yoluyla zincirler arası etkileşimi arttırmasından kaynaklandığını rapor etmişlerdir [166].

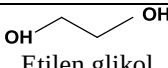
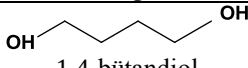
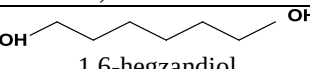
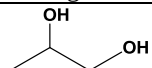
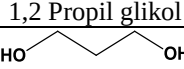
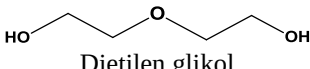
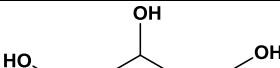
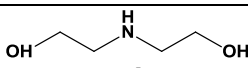
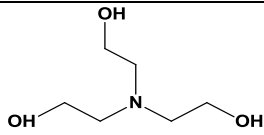
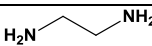
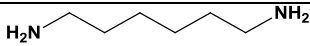
Larraz ve ark., (2009), HDI bazlı polikaprolakton PUEs'leri, yığın polimerizasyonu ile katalizörsüz hazırlayarak, IR, AFM, DMA ve DSC ile tanımlamışlar. Mekanik özelliklerinin fiziksel ve kimyasal etkileşimlerden ve ayrıca artan sert segment içeriği ile ilgili olduğu ve sonuçta faz ayrılmasının arttığı tespit ederek, bu değişikliği de hidrojen bağlanmasına bağlayarak, AFM görüntüleri ile kristalin bölgelerin büyümesini tespit etmişlerdir [55].

2.8.2.2. Zincir uzatıcı ve çapraz bağlayıcılar

Zincir uzatıcılar ($f=2$) ve çapraz bağlayıcılar ($f=3$ ya da daha fazla), düşük molekül ağırlığına sahip hidroksil yada amin uçlu, poliüretan liflerinin, elastomerlerin, yapıştırıcıların, bazı yüzey ve mikro-polimer köpüklerin morfolojisinde önemli rol oynayan bileşiklerdir. Zincir uzatıcılar poliüretan sentezi sırasında prepolimer türlerinin bağlanması için kullanılan düşük moleküler ağırlık monomerlerdir. Difonksiyonel olan tüm kimyasal bileşenler zincir uzatıcı kabul edilebilir, ancak çok fonksiyonlu bileşenler çapraz bağlayıcılar olarak kabul edilmektedir. Bu zincir uzatıcı ve bağlayıcılar aktif hidrojen grupları içerirler ve polimer yapının yumuşak ve rijit kopolimer bölümlerinin faz ayrılmasından türetilmişlerdir. Bu faz ayrılmasının ortaya çıkmasının nedeni apolar düşük erime noktasına sahip yumuşak segmentlerin ve polar yüksek erime noktalı rijit segmentler ile uyumlu olmamasıdır. İzosiyanat ve zincir uzatıcılardan oluşan rijit segmentler, sert ve hareketsiz iken, yüksek molekül ağırlıklı poliollerden oluşan yumuşak segmentler hareketli ve normal olarak sarmal şekilde bulunmaktadır.

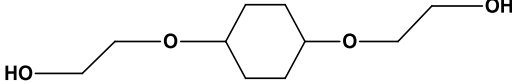
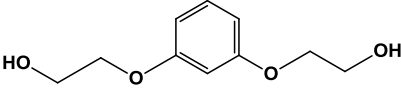
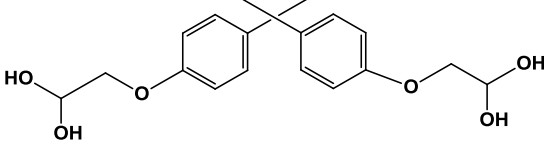
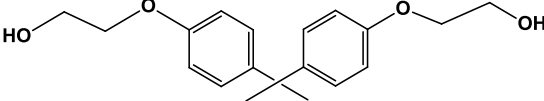
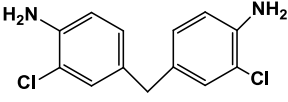
Rijit ve yumuşak segmentler birbirine kovalent bağlı olduğundan, elastomerik esnekliği oluştururlar ve polimer zincirlerinin plastik akışını engelleyerek, mekanik deformasyonun oluşmasıyla, yumuşak segmentlerin bir bölümü çözülerek gerilir ve rijit segmentler gerilim yönünde hizalanmakta. Sert segmentlerin yeniden yönlendirilmesi ve uyumlu güçlü bir hidrojen bağı, yüksek gerilme gücü, uzama ve yırtılma direnci değerlerine katkı sağlamaktadır. Zincir uzatıcının seçimi de esneme/bükülme, ısı ve kimyasal maddelere direnç özelliklerini belirlemektedir. Alifatik/aromatik daimin/diollerler olarak iki sınıfta kategorize edilirler. Poliüretan omurgası bir alifatik diamin yada diol ile genişletilirse eğer, aromatik zinciri uzatıcı olarak omurgaya katılan benzerlerinden daha yumuşak bir malzeme ortaya çıkmaktadır. 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. Literatürde karşılaşılan, en çok kullanılan zincir uzatıcı ve çapraz bağlayıcılar Tablo 2.4.ve Tablo 2.5.'de bir kaç örneği görülebilmektedir.

Tablo 2.4. Yaygın olarak kullanılan alifatik diol/diamin zincir uzatıcılar ve çapraz bağlayıcılar

Molekül Yapısı	Molekül Ağırlığı(G/Mol)	Oh Sayısı	Ekivalent Ağırlığı(G/Eq)
 Su	18	6322	9
 Etilen glikol	62	1808	31
 1,4-bütandiol	90	1244	45
 1,6-hegzandiol	118	951	59
 1,2 Propil glikol	76	1475	38
 1,3 propilen glikol	76	1475	38
 Dietilen glikol	106	1057	54
 Gliserin	92	1828	31
 Dietanol amin	105	1602	35
 Trietanolamin	149	1122	50
 Etilen diamin	60	4	3733,7
 1,6 Hekzadiamin	116	967	58

Bu dioller izosiyanatlarla birlikte iyi kristallenmiş sert kısmı oluştururlar. Diaminler izosiyanatlarla hızla reaksiyon verirler ve yüksek yoğunluklu çift bağları ile sert kısmı oluştururlar. Aminler diizosiyanatların NCO grubu ile reaksiyon veren aktif -NH grubu içerirler, bunların reaksiyonu ile üre elde edilir.

Tablo 2.5. Yaygın olarak kullanılan aromatik diol/ diamin zincir uzatıcılar ve çapraz bağlayıcılar

Molekül Yapısı	Molekül Ağırlığı(G/Mol)	Oh Sayısı	Ekivalent Ağırlığı(G/Eq)
 Siklohegzan metanol	144	779	72
 Hidrokinon bis(2-hidroksietil)eter	198	567	99
 Rezorsinol bis(2-hidroksietil)eter	198	567	99
 Bisfenol Abis(2,3-dihidroksipropil)eter	376	597	94
 Bisfenol Abis(3-dihidroksipropil)eter	316	355	158
 4,4metilen(bis2-klor anilin)	266	420	133,5

Poliüreler tipik termoset polimerlerdir. Esnek kalıplı köpüklerde dietanolamin/trietanolamin sertlik ve katalitik etki sağlamak adına kullanılırlar. Poliüretan ve poliüre elastomer formülasyonlarında dietiltolüen, diaminler yaygın olarak kullanılmaktadır [119, 120, 123, 124, 135, 172, 173].

2.8.3. Bitkisel/soya kökenli poliüretanlar

Bitkisel yağ bazlı poliüretanlar çevre ve yenilenebilirlik endişelerini taşımayan, (trیاçilgliserol/trigliserid) farklı yağlı asitlerinin esterleri olarak özel yapıları

nedeniyle popülerlik kazanmaktadır. Talepler doğrultusunda poliüretanlar üretilmek istendiğinde yağların uygulanabilirliği için belirleyici faktörler, onların bileşimi ve fiyatlarıdır. Gerek bitkisel kökenli gerek hayvansal kökenli tüm yağlarda reaktif alanlar çift bağ, hidroksil, epoksi, ester ve başka benzer gruplar olarak yapıda yer alabilmektedir. Doymamışlık seviyesi/çift bağ içeriği, 0 ile 200g I₂/100g arasında değişebilen iyot değeri ile ölçülmektedir [174]. Soya yağı molekülünde çift bağlar eşit dağılmış durum değildir. Bu çift bağların ikisi trigliserid zincirinin bir zinciri üzerinde yer almaktadır, bir kaç zinciri üç çift bağ içerir ve yaklaşık üç molekülünde bir zincir doymamışlık içermektedir. Bu çift bağların %90'ı tek bir OH gruba dönüştüğü varsayılmış olsa, elde edilen poliölün hidroksil sayısı yaklaşık olarak 200 mgKOH/g olmakta. Bu OH sayısına sahip olan soya poliollerini yarı-rijit köpükler elde edilmiş olacaktır. Rijit köpük elde edilecek olsa gerekli sertliği elde etmek amacıyla, OH sayısı 450-500 mgKOH/g kadar yükseltilmesi gerekmektedir. Bu hidroksil grubuna yükseltilmesi içinde çapraz bağlayıcı maddeler, su ya da her ikisi eklenerek elde edilebilmektedir.

- Su miktarı; Su içeriği, poliölde bulunan serbest kimyasal olarak bağlı olmayan suyun yüzdesi olarak ifade edilir. Su izosiyanat ile tepkimeye girdiğinden poliölde su varlığı önemlidir. Soya köpüklerinin basınç dayanımı su miktarının artmasıyla sürekli olarak artar. Köpükte çok sert poliüre yapının meydana gelmesi, köpük mukavemetinde artışa neden olmakta. Köpüklerin R değeri artan su miktarıyla azalır, ancak bu miktar 2 pph'yi aştığında azalarak ters etki göstermeye başlamaktadır. Bu da köpük mukavemetinin, termo yalıtkan özellikten ödün vermeden formülasyondaki su miktarını değiştirerek ayarlanabileceği anlamına gelmektedir. Genel kural olarak su içeriği, poliollerin büyük bir kısmı için kabul edilebilir olan %0,05–0,1 arasındadır (ASTM D4672).

Çapraz bağlayıcıların tipi ve miktarı; Bitkisel kökenli rijit köpük sistemlere gerekli sertliği vermek için çapraz bağlayıcılar temel bileşendir. Literatürde Sorbitol, trimetanolilpropan (TMP), trietanolamin, tripropanolamin ve gliserin çapraz bağlayıcı olarak kullanılmışlardır [175, 176]. Bitkisel yağlardan elde edilen bio bazlı polimer malzemelere, nano boyutlara sahip

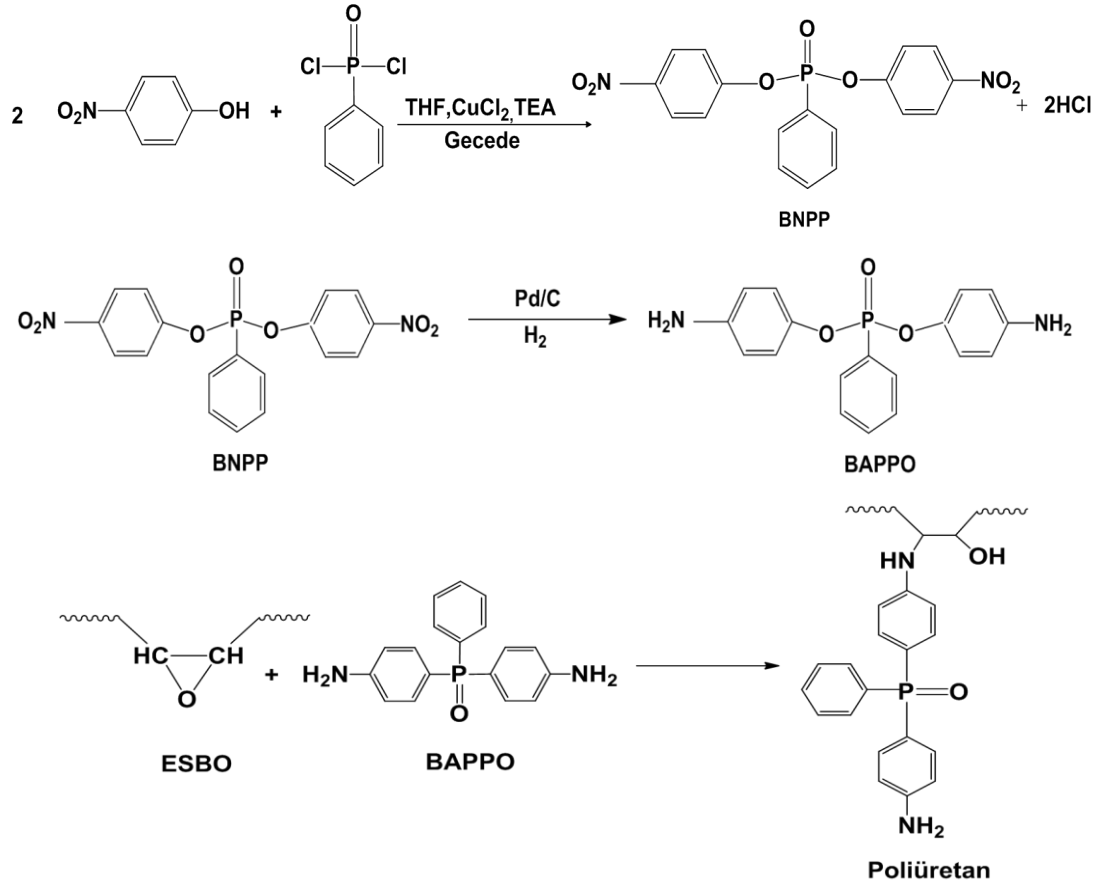
tanecikler de ilave edilerek nanokompozitler olarak adlandırılan polimerler elde edilmektedir [177].

Guo ve ark.,(2000)'de yaptıkları çalışmada soya yağı bazlı poliöl ile rijit poliüretan köpük sentezlemişlerdir. Petro kimyasal bazlı köpükler ile karşılaştırarak yüksek dayanıklılık, oksidasyon ve ısı kararlılıkları olduğunu kanıtlamışlardır [22].

Javni ve ark.,(2008) karbonil modifiye soya fasulyesi yağı ile diaminlerin reaksiyonu sonucu izosiyanat içermeyen poliüretan filmler sentezlemişler. Farklı diaminler kullanarak 10 saat 70°C sıcaklık ile daha sonrasında 3saat 100°C sıcaklıkta reaksiyon devamıyla poliüretanlar yaparak. Bu poliüretanların endüstriyel uygulamalarda gerekli olan mekanik özelliklere sahip hazırlanabileceğini göstermişlerdir [178]. Fosfor içerikli poliollerin bir özelliği de alev geciktirici özelliğe sahip poliüretanların üretilmesine imkan vermesidir. Literatürde fosfor içeren poliüretan sentezi ile ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur [116, 179, 180, 181].

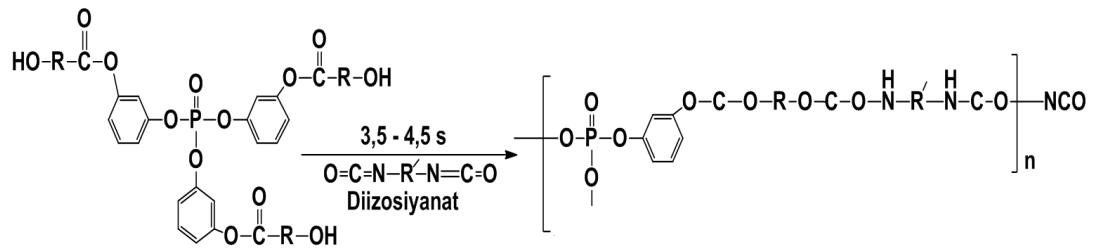
2.8.3.1. Fosfor içeren zincir uzatıcı kullanılarak poliüretan sentezi

Aras ve ark., (2003); Chen ve ark., (2014) çalışmalarında Şekil 2.39.'da görülen fosfor içeren bir diamin sentezleyerek bunu zincir uzatıcı olarak kullanarak poliüretan elde etmişlerdir [180, 181].



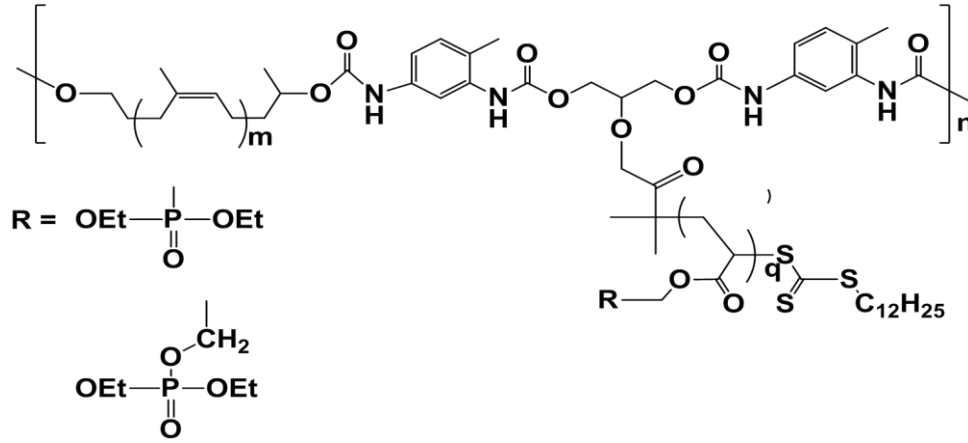
Şekil 2.39. Bis(4-aminofenoksil)fenilfosfinoksit (BAPPO) sentezi ile zincir uzatıcı olarak kullanımı [179, 180]

Patel ve ark., (2011) Tris-(m-hidroksifenil)fosfat ve hint yağı kullanarak bir ester değişim reaksiyonu ile Şekil 2.40.'da poliüretanı Şekil 2.22. Hint yağından fosfor bazlı polioli sentezi sonrası elde etmişlerdir [116].



Şekil 2.40. Poliüretanı (Şekil 2.22. Hint yağından fosfor bazlı) polioli sentez sonrası eldesi [116].

Pilard ve ark., (2015) Dietil (akriloksimetil) fosfonat gibi fosfor içeren bir zincir uzatıcı kullanarak fosfor içeren poliüretan sentezi yapmışlardır [182]. Sentezlemiş oldukları formül Şekil 2.41.'de görülmektedir.

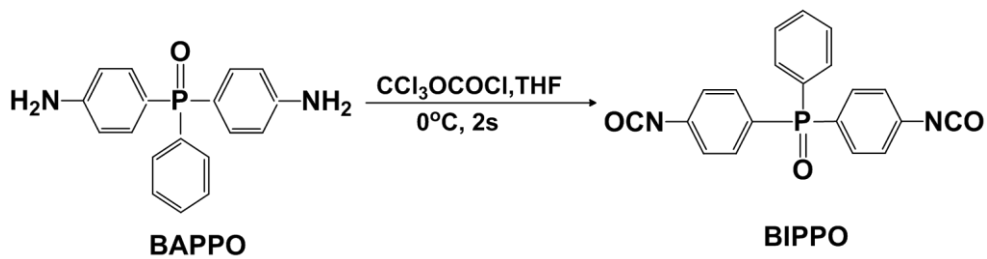


Şekil 2.41. Fosforlanmış zincir uzatıcı kullanılarak yapılan poliüretan sentezi [182].

2.8.3.2. Fosfor içeren diizosiyanat sentezi

Cracknell ve Moore (1995); Sato ve ark., (2001) fosforik asit sadece soya epoksitinin suyla açılma reaksiyonunu katalize etmekle kalmaz, aynı zamanda kimyasal olarak poliol ürününün bir parçası haline geldiğini ispatlamışlardır [183, 184].

Chiu ve ark., (1997); Liu ve ark., (2003) önce fosfor içeren diizosiyanat sentezleyerek (BIPPO) Şekil 2.42.'de olduğu gibi, bunu daha sonra alev geciktirme özelliğine sahip poliüretan eldesinde kullanmışlardır [181, 185].



Şekil 2.42. Bis (4-izosiyanatofenoksil) fenilfosfinoksit (BIPPO) sentez reaksiyonu[181].

Zhong ve ark., (2001); Dwan'İsa ve ark., (2003), O-fosforik asit (o-H₃PO₄) sert poliüretan için fosfat ester hazırlamada kullanmışlar ve de yaygın olarak kullanılmaktadır [186, 187].

Guo ve ark.,(2007) tercih edilen bileşiklere fosforik asit ilave edildiğinde, soya poliollerinin ayarlanabilir hidroksil içeriğine sahip olduklarını ve fosfat esterin işlevsel olarak polar çözücünün türünü ve miktarını kontrol edebildiğini bildirmişlerdir [111].

Firdaus (2012)'de yaptığı çalışmada, tamamen doğal fosfat ester poliollerden 50°C, 60°C ve 70°C'de, %1,5-1,0 ve 0,5 o-fosforik asit ile poliüretan köpüklerin sentezlenmesine odaklanmış. Bu çalışmada, poliüretan sentezindeki fosforik asitin köpüğün özelliklerine etkisini araştırmada başarılı sonuçlar elde etmiş ve ürünlerin homojen, düşük asit değerinde petrol poliölünün yerini almaya hazır olduğunu görmüştür [47].

2.8.3.3. Reaktan tercihinine göre bitkisel kökenli poliüretanların özellikleri

– Bitkisel yağların reaktivitesi

Trigliserid zincirlerindeki allil hidrojenlerin varlığından dolayı, bitkisel yağlardaki iç çift bağlar radikalik polimerizasyon ile doğrudan polimerize edilecek kadar reaktif değildir. Yüksek sıcaklığa ısıtıldıklarında çift bağların zinciri boyunca göç ettiği ve Diels-Alder tepkimesine göre konjuge çift bağlar oluşturdukları tahmin edilmektedir. Allilik ve özellikle yağ asitlerindeki çift allilik pozisyon (Şekil 2.7. Epoksi soya yağı) oksidasyon reaksiyonları için aynı zamanda potansiyel reaktif bölgelerdir. Çift bağlar yoluyla polimerizasyon çok kullanışlı olmayan polimerik oligomere yol açar fakat fazla kimyasal dönüşümler gerektiren ürünler için kontrollü yağ işlevselleştirme yapılarak hammadde haline getirilebilirler [61]. Yağlı asitler yerine trigliserid kullanarak, daha düşük maliyet ve daha yüksek molekül ağırlığı ve işlevselliği avantajı elde edilebilir. Ortalama olarak soya yağı, trigliserid başına 4-4,5 çift bağa sahiptir. Geniş bir işlevsellik dağılımı olan malzemeler, genellikle, düşük, orta ve yüksek çapraz bağlanma yoğunluklu ağ bölümlerinin üst üste geçişlerinin sonucu olarak geniş bir camsı geçişi göstermektedirler [188].

– Bitkisel kökenli poliüretanların hidrolitik kararlılığı

Bitkisel yağlar hidrolize duyarlı üç ester bağına sahiptir. Bitkisel yağlar uzun süre son derece nemli koşullara ya da dirençli bazlara maruz kaldığı durumlar söz konusu olursa ester bağları su saldırısına duyarlı olduğundan hidrolize olurlar [189]. Uzun hidrofobik yağ asidi zincirlerinin ester bağları için iyi bir kalkan görevi görürler ama belli bir dereceye kadar korunabilirler. Üretan bağlarının hidrolizi sonucu parçalanmalarıyla amin ve karbondioksit açığa çıkar [190]. Bitkisel kökenli poliüretanların hidrolitik kararlılığı, çapraz bağlanma derecesi, sıcaklık ve polimerin fiziksel durumu gibi özellikler ağ içerisindeki koşullara bağlıdır. Bitkisel yağlar polar olmayan, yüksek yüzey ve hacim dirençliliğini gösteren bileşiklerdir bu özellikleri ile petrokimyasal yağlarının yerine kullanılabilir olmalarını sağlamakta. Epoksi reçinelerine göre daha düşük viskozite ve düşük sıcaklıklarda elektrik kaplama malzemesi üretimi bileşiklerinin işlenmesinde kullanılabilmekteler [191].

– Bitkisel kökenli poliüretanların ısısal kararlılığı

Bitkisel kökenli poliüretanlar kararsız üretan gruplarının varlığından dolayı ısısal kararlılıkları yüksek değildir. Tüm bitkisel kökenli poliüretan bozulmalarında (%10'a kadar kütle azalması), yaklaşık 230°C-300°C sıcaklık aralığında üretan bağından oluşan bozunmalar görülür. Soya bazlı poliüretanların termal kararlılığını, çapraz bağ yoğunluğu artırır, primer hidroksilli polioller poliüretanlar, ikincil OH'li olanlardan daha fazla kararlı, hidrojene ESBO polioller metoksi içeren poliollerden daha kararlı poliüretanlar verir [192]. Çapraz bağlanma yoğunluğu izosiyanat bileşeninin seçimi ile kontrol edilebilir. Yüksek çapraz bağlanma yoğunluğuna sahip poliüretanlar yüksek direnç ve düşük uzama değerine sahip olurlar. Bitkisel yağ bazlı PU'ların, literatürde genellikle 40°C'nin altındaki cam geçiş sıcaklığına (T_g) sahip oldukları bildirilmiştir. Bu düşük sıcaklık PU malzemelerin sertliğini ve üretim yelpazesini sınırlayan bir değer olarak kabul edilirken daha geniş sıcaklık aralığında ayarlanabilir T_g'ye sahip PU'lar üretilebilmesi bitkisel yağ bazlı PU'ların uygulanabilirliğinin ve kullanımını ciddi oranda arttırdığı görülmüştür [93, 133]. Genellikle, daha yüksek işlevsellik, daha fazla çapraz bağlanmış yapıların oluşmasına neden olacağından daha yüksek T_g'ye yol açacaktır. Literatürde farklı

epoksilenmiş bio bazlı yağlarının halka açılmasıyla hazırlanan polioller 3,0-5,2 aralığında işlevselliğe sahip (MDI) ile reaksiyona sokularak PU'lar elde edilmiştir. Elde edilen bu PU'larda, yan grupların plastikleştirici olarak davrandığı ve bu da malzemenin düşük Tg değerinde kalmasına neden olmuş. Ozonlama yöntemi kullanılarak asılı yağlı asit zincirlerinin içeriğini azaltarak ve terminal primer hidroksil gruplara sahip polioller üretebileceği önerilmiştir [93, 133, 193].

– Bitkisel kökenli poliüretanların biyo uyumluluğu

Biyo malzemeler sentetik ya da doğal olarak elde edilerek canlı organizmalarda kullanılan malzemelerdir. Canlı organizmada meydana gelen işlevsel bozuklukları telafi etmek için kullanılırlar. Biyo uyumluluk; malzemenin kullanım süresi boyunca canlı organizmada meydana gelen eksikliği giderebilmeli, etrafında bulunan diğer dokularla uyuşabilmeli, fiziksel ya da kimyasal fonksiyonlar ile uyumlu olarak çalışabilmeli ve iltihaplanma oluşturmamalıdır. 2000 yıl önce altının diş olarak kullanıldığı, fil dışından protez, damar değişikliği, sentetik ameliyat ipliği yapıldığı bilinmektedir. Canlı organizmalarda kullanılan bio uyumlu malzemeler için en önemli noktalardan birisi de organizmada bulunan sıvıların asiditesinden korozyon olarak etkilenmemesidir ki son yıllarda yüksek bio uyumlu malzemeler üretilerek kullanıma sunulmuştur. En dikkat çekici olanları bio polimer malzemeler, metalik, seramik ve bio kompozit olanlarıdır.

- Biyo polimerler

Biyo polimerler, uzun zincirli büyük molekül ağırlığına sahip doğal yapı polimer malzemelerdir. Üretim aşamasında karşılaşılan en önemli sorun pahalı ve üretim miktarlarının az olmasıdır. Doğal polimerler; Polinükleotidler; DNA/RNA... Proteinler; kollajen, jelatin, elastin... Sentetik bio uyumlu polimer malzemelerin günümüzde tıbbi uygulamalarda; silikon, kalça protezleri, damar, deri böbrek zarı, kalp damarları olarak kullanımdadırlar. Hidrojeller su içeren yapılarıyla, rijit ve yumuşak kontakt lens, son yıllarda da robotik uygulamalarda akıllı kas olarak kullanılmaya başlanmıştır [194, 195, 196].

2.8.3.4. Bitkisel kökenli poliüretanların bozunurluğu;

- Poliüretan biyo bozunurluk

Bitkisel kökenli döküm poliüretanları ve köpükler biyolojik olarak parçalanabilir, kısa kullanım ömrü için tasarlanmış malzemeler olarak kabul edilirler [197, 198]. Günümüzde üretilen sentetik polimerler, doğal polimerlerdeki benzerlerine göre üretilmişlerdir. Lifler, yapıştırıcılar, sert hafif katı köpükler, esnek filmler, biyoyumluluk ve biyo bozunurluk açısından endüstrinin farklı uygulama alanlarındadır [199, 200].

Biyo bozunur polimerler katabolize olan doğal mikroorganizmalar tarafından zamanla çevreye zararlı madde oluşturmada karbondioksit ve suya kadar parçalanabilen yapılardır. Bakterilerle parçalanabilen polimerler, doğal kaynaklardan elde edilen doğal polimerler ve bitkisel yağlardan elde edilen sentetik polimerler olarak ikiye ayrılırlar. Bakterilerle ayrışabilen sentetik polimerler poliüretanlar, polipeptitler, poliüreler, polieterler, polianhidritler, poliamitler biyo bozunurluk için ilgi çeken polimerlerdir. Bakterilerle ayrışabilen polimerler köken ve sentez metodu, bileşenleri, işleme yöntemi, ekonomik önemi, uygulama alanına göre sınıflandırılabilir [200, 201]. Polimer malzemelerin bozulmaları oksidasyon, fotoliz, radyoliz, termal aktivasyon, hidroliz bozunma önemlileri olurken alkoliz, asidoliz, alkalın bölünme, aminoliz ile ana iskeletin ya da yan zincirlerin açılmasıyla meydana gelen biyolojik olarak hücre içi/dışı olmak üzere iki şekilde bozunmayla gerçekleşir. Hücre dışı parçalanmalar endo/ekzo enzimler yardımıyla aerobik/anaerobik koşullarda biyo kimyasal bozunmalar şeklinde olur. Molekül ağırlıkları yüksek karboksilik asit (COOH), amin (NH₂) ve hidroksil (OH) vb. hidrofilik gruplar içeren proteinler, parçalamayı katalize eden enzimler olarak görev yaparak, hidrolizlenme ya da yükseltgenme mekanizması ile polimerleri parçalarlar. pH=5-8 ortam sıcaklığının 20-60°C uygun nem ve oksijenin bulunduğu şartlarda hücre içine girebilecek kadar küçülmüş olan oligomerlerin mineralizasyonla enerji kazanarak CO₂, CH₄, N₂ vb. gazlar, tuzlar, H₂O, mineraller ve organik atıklar açığa çıkararak bozunurlar [198, 202, 203].

Behrendt ve Naber (2009)'da poliüretan atıklarının fiziksel ve kimyasal geri kazanılması ile ilgili çalışmalar yapmışlardır [204].

Poliüretanların yumuşak ve rijit segment yapısı bio uyumlulukta önemli rol oynamaktadır.

Rijit segment; Rijit segment tipi ve bileşimi de poliüretanların biyo parçalanmasını etkileyen faktördür. Poliüretanların alifatik izosiyanat yapısına sahip olanlar suyu absorbe edebilmeleri hidrolize olma yetenekleri, aromatik izosiyanat yapısına sahip olanlara göre daha az kararlı olmalarına neden olur.

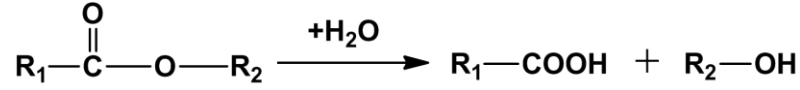
Yumuşak segment; Yumuşak segment hem oksidatif olarak hem de enzimatik olarak parçalanabilen yapısal kısımdır. Alifatik poliestерlerin ya da aromatik poliestерlerin yumuşak segmentte bulunmaları poliüretan malzemenin enzimler tarafından parçalanabilirliğini arttıracığından bio malzemelerde yara kapatıcı, implant uygulamalarında kullanılmazlar. Yumuşak segmentli bio kararlı polikarbonat, üretan, üreler ve polialifatik üretanların medikal uygulamalar için üretilmesi yönünde çalışmalar yapılmaktadır [205, 206, 207].

Sentetik polimerlerin biomedikal alandaki kullanımlarının neden olduğu zararlar ve yarattıkları “beyaz kirlilik” alifatik poliestерleri daha cazip hale getirirken, ürünlerin her geçen gün artan üretimleri, geri dönüşümlerinin artması anlamına gelmesine rağmen bunların parçalanamayan, ciddi toksisite, çevre kirliliği yaratmaları, biyo bozunur malzemelerin kullanımını zaman içerisinde zorunlu hale getirmiştir [198, 203, 208].

– Poliüretan hidrolizi

PU hidrolizi su veya buhar yardımı ile alkol, amin, CO₂, organik atıklar açığa çıkararak bozunurlar. Hidroliz, kondenzasyonun tersi olarak düşünülebilir. Poliüretan yapıda üretan bağları ester bağlarına göre hidrolitik parçalanmaya karşı daha dirençlidir. Enjeksiyon kalıplama sırasında ortam sıcaklığı ve suyun olması

polimer ana omurgasında polar yapıda olan gruplarla hızlı reaksiyona girerek hidroliz reaksiyonu meydana gelir (Şekil 2.43.) [205, 206, 207].

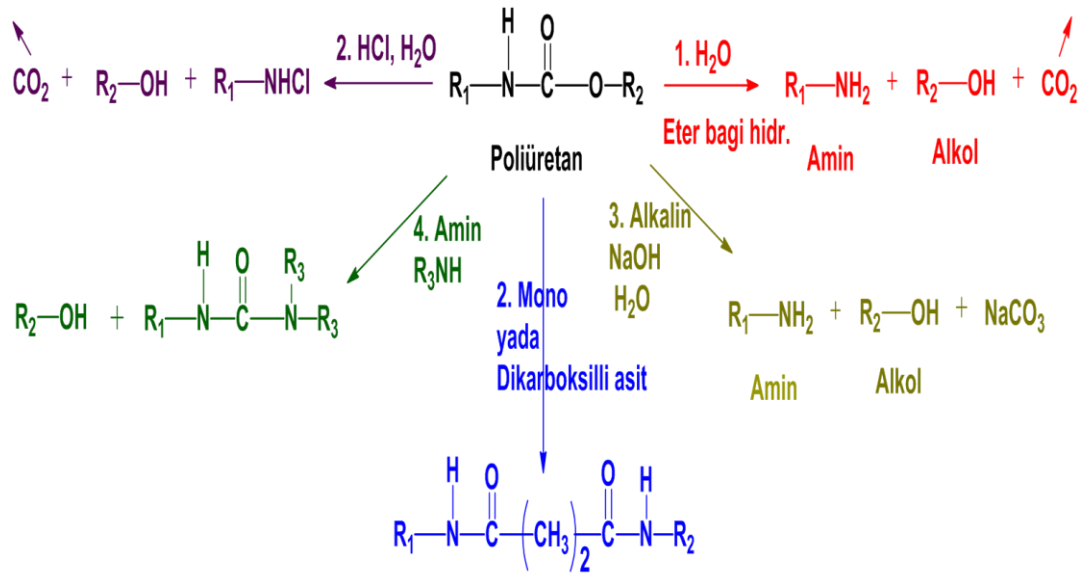


Ester bağı hidrolizi

Şekil 2.44. Poliüretan ester bağı hidrolik degradasyonu [205]

– Poliüretan asidolizi

PU organik ya da inorganik asitlerle bozunması esasına dayanır.



Şekil 2.45. Poliüretan atıklarının kimyasal geri kazanılma reaksiyonları

– Poliüretan alkalın bölünmesi

Bazık bileşiklerle bozunması için %10-20'lik sodyum hidroksit çözeltileri kullanılabilir. Karbondioksitin serbest kalmasıyla alkali metal hızla üretan grubuna saldırarak amin ve poliol meydana getirir.

– Poliüretan aminolizi

Poliüretanların aminoliz ile bozunmasında hem monoaminler hemde poliaminler kullanıldığında reaksiyon süresi daha kısa ve kolay gerçekleşerek saf polioller elde edilebilir [204].

– Termal bozunurluk

Tüm poliüretan malzemelerin termal bozulması en zayıf olan üretan bağlarının termal ayrışmasıyla ilişkili olarak yaklaşık 300°C de başlar.

Nolting 1888’de poliüretan yapısındaki üretan bağının termal bozulmasını inceleyen ilk kişidir. Yapmış olduğu çalışmada karbondioksit, anilin, metilamin ve dimetilanolin, kalsiyumoksit varlığında, 260°C’de metil karbülata pirolizini tespit etmiştir.

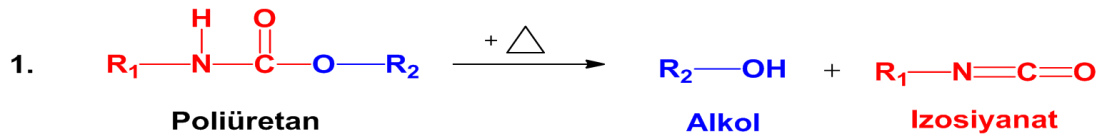
Eğer bir PU diğer hazırlanan malzemelerle karşılaştırıldığında yüksek termal kararlılık sergiliyor ise malzeme yüksek sert bölüm içeriği, çapraz bağ yoğunluğu ve zincir uzatıcı kullanılmış olduğu görülür. Poliüretanlar termal, foto kimyasal ve hidrolitik bozulmaya karşı hassastır. Faz ayrımı olmaksızın poliüretanlar genellikle tek-adım ısı indirgemesi/bozunmasıyla karakterize edilirler ve bu sert ve yumuşak bölümlerin eş zamanlı bozunmasını içerir ve genel olarak yüksek yumuşak bölüm içeren köpük poliüretanlarda görülür [209, 210]. Genel olarak poliüretanların termal bozunması iki aşamada gerçekleşir.

- Birinci aşama; yumuşak segmentlerin bozulmasını içerir (ester ve eter bağları)
- İkinci aşama; rijit segmentlerin termal bozulmasıdır (üretan grp. gibi) [211, 212].

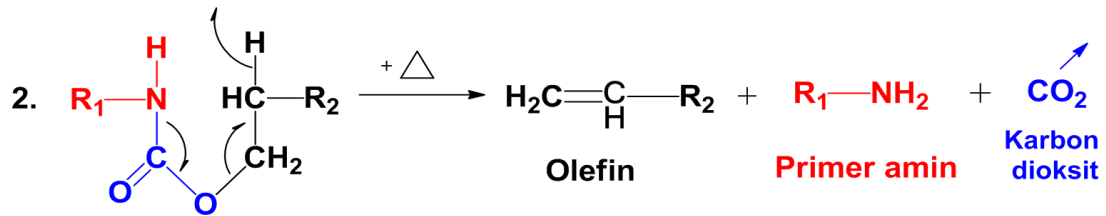
Özellikle çok fonksiyonlu bileşenler kullanıldığında poliüretanların termal bozunması çok karmaşık bir işlemdir, Dyer ve arkadaşları 1958’de üretan bağlarının termal ayrışmasını araştırmışlar ve karbamat gibi üretanların termal

ayrışmalarını çalışarak düşük ısılarda (200-300°C) ürethan bağlarının 3 şekilde kırıldıklarını belirtmişlerdir;

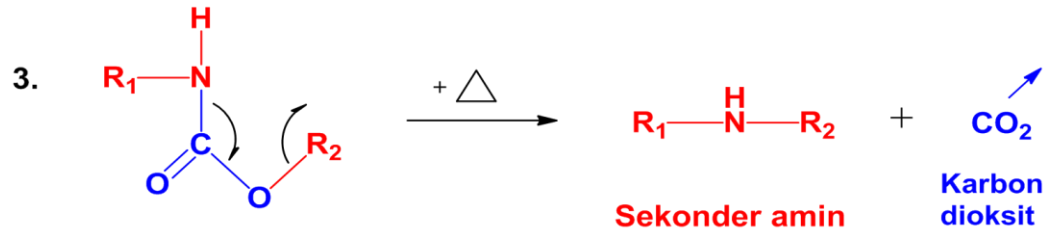
1. İzosiyanat ve alkole parçalanma (Şekil 2.45.)
2. Altı üyeli bir döngüsel geçiş durumu içeren yapıda primer amin, olefin ve karbondioksitde parçalanma (Şekil 2.46.)
3. Dört üyeli bir halka geçiş durumunda sekonder aminin oluşmasına yol açan karbondioksitin eliminasyonu Şekil 2.47.'de görüldüğü gibi gerçekleşir.



Şekil 2.46. İzosiyanat ve alkole parçalanma



Şekil 2.47. Primer amin, olefin ve karbondioksitde parçalanma



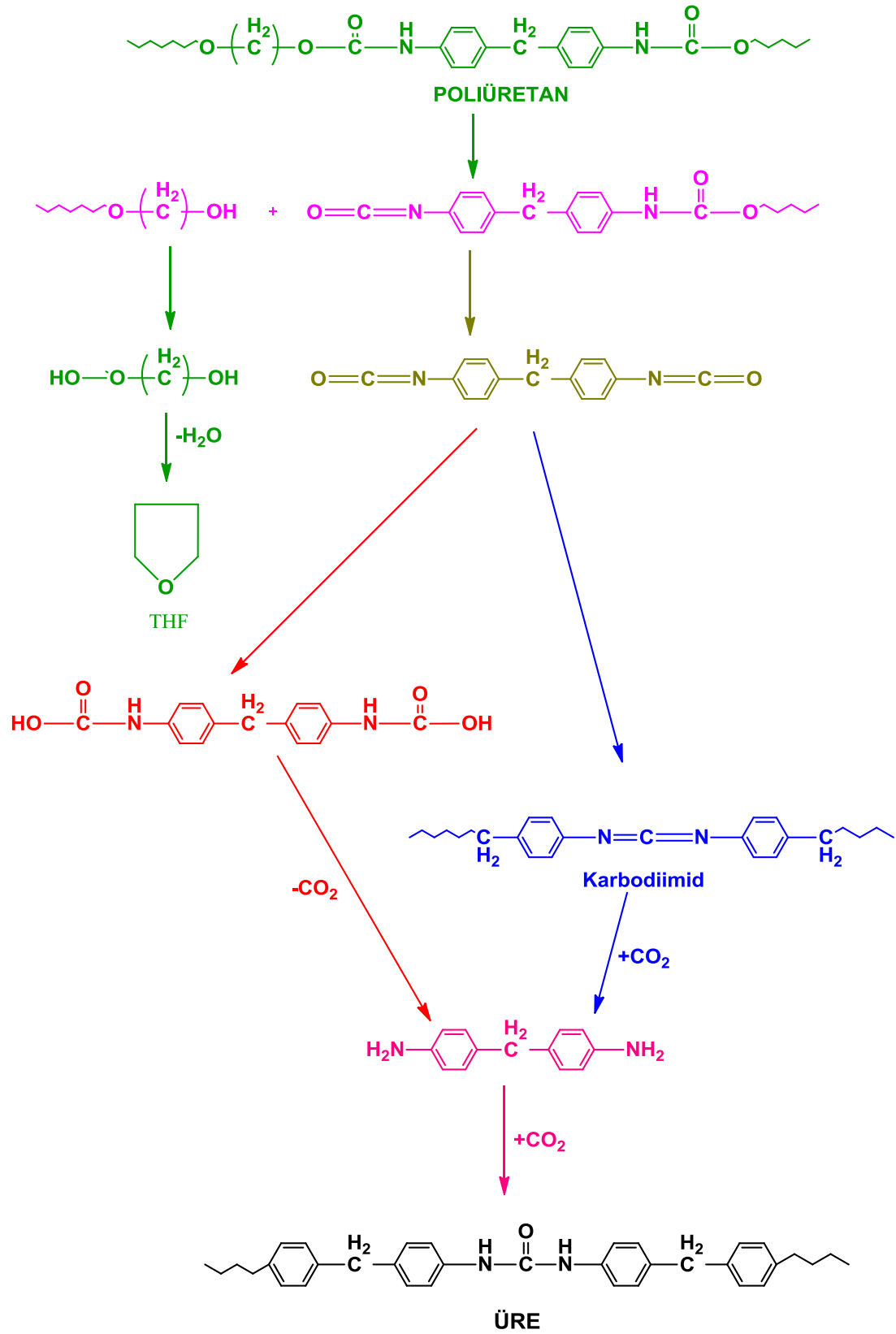
Şekil 2.48. Sekonder amin oluşmasına yol açan karbondioksitin eliminasyonu

Sert segmentlerin yüksek içeriği/çapraz bağ yoğunluğu polimer zincirlerin hareketlerinin kısıtlanmasıyla sonuçlanacak ve bu yolla yumuşak segmentlerin camsı geçiş ısıları etkilenecektir. Yüksek moleküler ağırlık elde etmek için zincir uzatıcı olarak örneğin polietilen glikol kullanılarak yüksek yumuşak bölümlerin oluşturulması son malzemeyi daha elastik, gerilme gücünde ve sertlikte azalma meydana getirecektir [213-217]. Poliüretanların termal bozunmasıyla Şekil 2.48.'de görüldüğü gibi karbondioksitlerde ikincil ürünler olarak oluşabilmektedir [218].

2.8.4. İzosiyanat içermeyen poliüretanlar

Geleneksel halojen bazlı alev geciktiriciler yanma sırasında dezavantaj olarak toksik, aşındırıcı duman çıkardıklarından, polimerler için halojen içermeyen alev geciktiriciler son yıllarda daha fazla dikkat çekmiştir. Fosfor bileşikleri de alev geciktirici katkı bileşenleri olarak toksik izosiyanatlar yerine çok iyi belirlenmiş alternatiftir. Alev geciktiricilik içeren fosforlu polimerik malzemenin dış tabakalarının yanması şişen karbon (char) oluşuma yol açmaktadır. Polimerlerin alt tabakalarına ısı geçişini ve bu yüzden daha fazla yanıcı uçucu maddelerin salınımını engelleyerek daha fazla yanma için fiziksel ve termal bariyer görevi yapmaktadır. Fosfin oksit gruplarına sahip polimerler, tipik olarak iyi bir alev geciktirici özelliği, yüksek termal oksitlenme stabilitesi, gelişmiş karışabilirlik ve yapışma özellikleri göstermektedir.

İzosiyanat içermeyen poliüretan eldesi çalışmaları literatürde Baizer ve ark., (1957); Tabushi ve Ogata (1963); Mikheev ve ark., (1983); Figovsky (2000); Garipov ve ark., (2003); Figovsky ve Shapovalov (2004) tarafından yapılmış olduğu görülmüş, ancak tekrardan kaçınılmıştır [219- 224].



Şekil 2.49. Poliüretanın termal bozunması

2.9. Soya Bazlı Poliollerden Poliüretan Köpükler

Geleneksel yöntemlerle sentezlenen poliüretanların, neme karşı oldukça duyarlı olmaları, onların ortamda bulunan az miktardaki su ile karbondioksit gazı oluşturarak, bu gazında poliüretan içinde kalmasıyla gözenekli bir yapı oluşumunu sağlamasına köpük adı verilmektedir [223, 224]. Poliollerle zehirli izosiyanat bileşiklerini kullanarak poliüretan sentezlemek, toksik açıdan oldukça tehlikelidir [223]. Poliüretan köpükler mekanik performanslarına veya yoğunluğundaki farklılığa göre esnek, rijit, yarırijit özellik gösterirler. Poliüretan köpük uygulamaları en çok mobilya endüstrisi bunu takiben esnek ve yarı rijit poliüretanlarda otomotiv sektöründe koltuk minderi, tampon ve ses yalıtımı için kullanılmaktadır.

Dimerize yağ asitlerinden alifatik diizosiyanatlar köpük uygulamaları için yeterli reaktiviteye sahip değildir ancak kaplamalar ve diğer uygulamalar için kullanılabilirliği literatürde bildirilmiştir. Köpüklerin yapımında eğer izosiyanat kullanımı tercih edilecekse aromatik izosiyanatlar kullanılmalıdır [222, 223]. Lignin ve polietilen glikol poliollerini kullanılarak yarı rijit poliüretan köpüklerin hazırlanması literatürde bildirilmiştir.

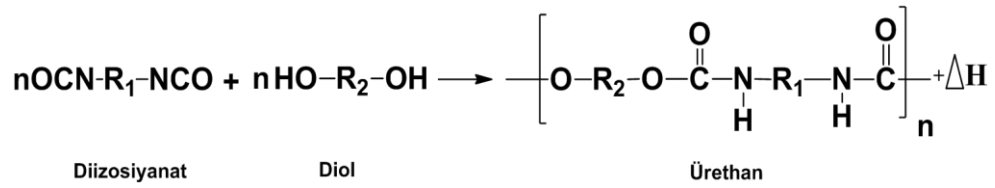
Hatakeyama (2002)'de çözeltiyi çok işlevli bir aromatik izosiyanat ile karıştırmadan önce oligoeter diollere eritilen Kraft, organo çözücüler ve sülfonatlar gibi çeşitli değiştirilmemiş lignin olarak çalışmış [225]. Lignin OH gruplarının reaktivitesinin artırılması, diolün hem lignin için bir çözücü hemde bir komonomer olarak kullanılmasıyla elde edilmiş; oluşturulmuş sert aromatik alanlar arasında ara bağlayıcı olarak esnek oligo eterin sokulması yoluyla ağların sertliğini azaltmış makro moleküllerinin izosiyanatla yoğunlaştırılmasıyla elde edilmiş. Poliüretan yoğunlukları lignin poliollerinin karıştırma oranını değiştirerek kontrol edilmiştir [226].

2.9.1. Köpük sentez reaksiyonları

Poliüretan köpük haline getirme işleminde, iki temel reaksiyon gerçekleşmektedir:

1. Poliüretan yapının üç boyutlu bir ağ oluşturmak için polimerizasyon reaksiyonu
2. 1. reaksiyondan elde edilen poliüretan yapıyı genişletmek için gaz üretme reaksiyonu.

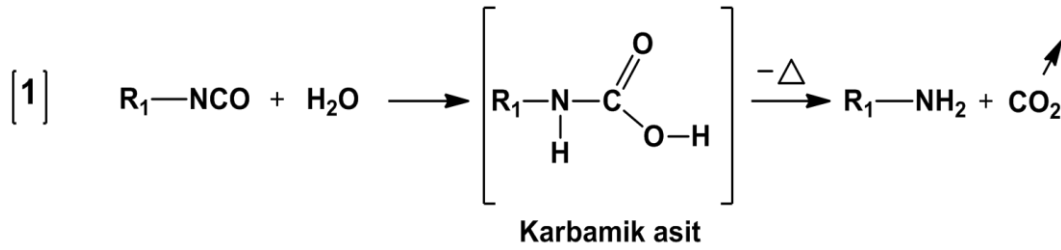
Ana reaksiyon; poliol ve diizosiyanat arasında olup poliüretan yapısını oluşturan reaksiyondur, bu reaksiyon köpük üretiminde jelleşme reaksiyonu olarak adlandırılmaktadır. Genel poliüretan reaksiyonu Şekil 2.49.'da katalizörsüz makromoleküller arası diol ve diizosiyanatı poliüretan reaksiyon denklemi olarak verilmiştir.



Şekil 2.50. Köpük jelleşme reaksiyonu

Terminal hidroksil gruplu alifatik poliollerin reaktivlikleri, ikincil hidroksil gruba sahip benzer poliollerden izosiyanatlarla karşılaştıklarında 10 kat daha hızlı reaksiyon vermektedir. Fenolik bileşikler ise izosiyanatlarla çok daha yavaş reaksiyona girerler, oluşan ürethan grupları da reaktan izosiyanat ve fenollerle karşılaştırıldığında ısıya karşı dayanıksızdır. Tersinir tepkimedir ve izosiyanat grubu yükseltilecek sıcaklıklarda yeniden kazanılabilir [122-125].

1.Temel reaksiyon; İzosiyanat ile su arasında gerçekleşmekte olup, bu reaksiyon sonucu ortaya çıkan CO₂ gazı, köpürme olayının gerçekleşmesini sağladığından gaz reaksiyonu olarak Şekil 2.50.'de görüldüğü gibi isimlendirilmektedir. [227].



Şekil 2.51. 1.Temel reaksiyon

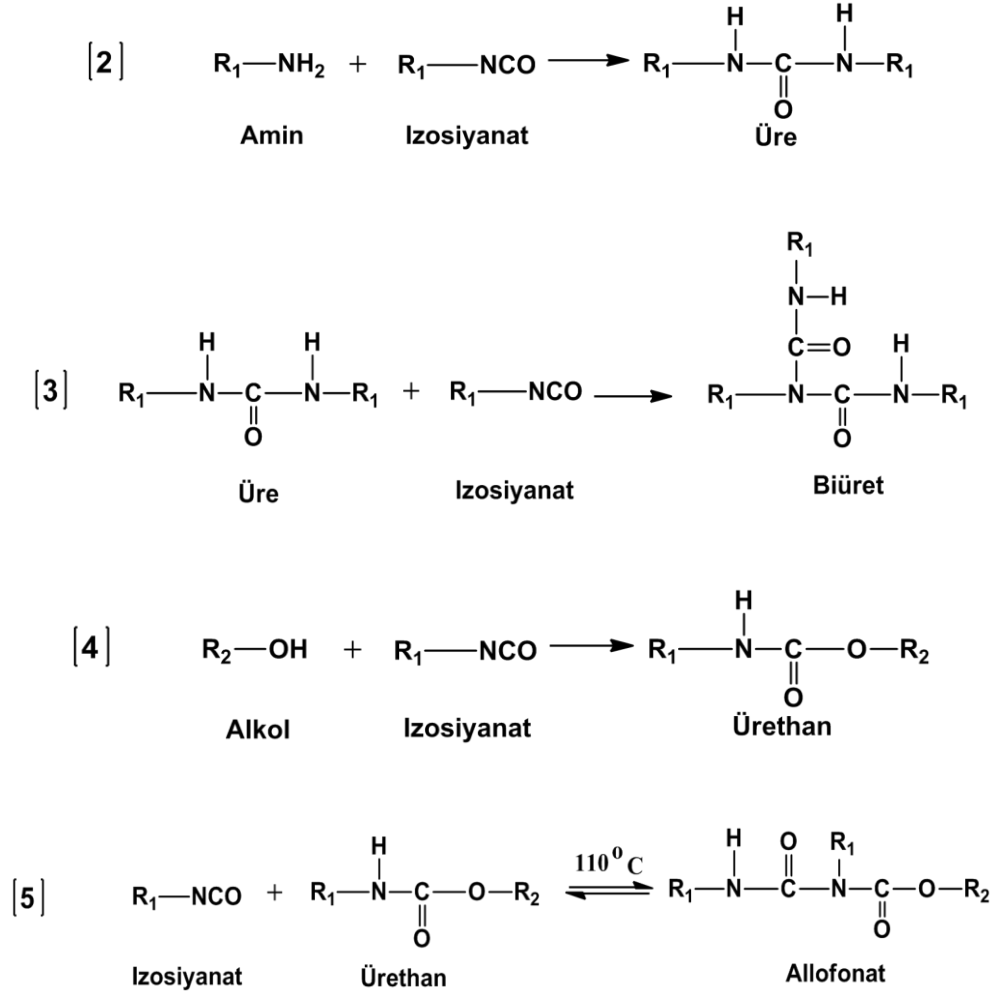
Genel poliüretan köpük oluşumu sırasında meydana gelen reaksiyonlar incelendiğinde Şekil 2.51.'deki gibi bir yol izlenecektir.

1.Temel reaksiyon sonucu oluşan karbondioksit CO₂ ile karışımın köpürmesi sağlanır. Aynı reaksiyonda oluşan amin ise içerdiği aktif hidrojen nedeniyle izosiyanatlardan tercih edilen (TDI yada MDI) reaksiyonu vererek polimer yapısına dahil edilir [227].

2. ve 5. reaksiyonlarla çapraz bağlı yapıları oluşturarak önce viskozitede artışa neden olur, sonrada jelleşmiş polimerin oluşumuna neden olmaktadır.

3. ve 5. Köpük oluşumu sırasında izosiyanatın alofanlı ve biüret bağlarını oluşturabilmesi için üretan ve üre bağları aktif hidrojen atomlarıyla reaksiyonu sonucu çapraz bağlı yapı sayısı artar. Nükleofilik tepki veren bir amino grubuna (NH₂) sahipse amin nükleofilik grubu ile NCO elektrofili (izosiyanat) grubu arasında güçlü bir üre zinciri ortaya çıkacaktır.

2. ve 5. Alofanların ve biüretlerin uygun oluşum sıcaklıkları 100/120-150°C'dir. Bu yeni zincirler ısısal olarak daha az stabil oldukları için, 150°C üzerinde ana maddelere ayrışacaklardır. Reaksiyonlar ilerledikçe çapraz bağlı yapı sayısı artarken son ürünün fiziksel özelliklerinin belirlenmesi aşaması tamamlanmış olacaktır [122-125, 228].



Şekil 2.52. Genel poliüretan köpük oluşumunda meydana gelen reaksiyonlar

Şekil 2.52.'deki imyasal reaksiyonların hız sabitleri poliüretan köpük üretim yapmak için genellikle yeterli değerlere sahip değildir. Dolayısıyla reaksiyonların hızını arttırmak amacı ile etki yapacak katalizörler kullanmak gerekmektedir. Jelleşme reaksiyonunda katalizör etkisini en iyi kalay (Sn) içeren organometalik katalizörler sağlarken. Gaz reaksiyonu üzerinde etkili olan pek çok katalizör olmasına rağmen, istenilen özellikte etkiyi en iyi tersiyer aminli yapılar sağlar.

2.9.2. Poliüretan köpük oluşumunda önemli kriterler

Poliüretan köpük oluşumunda en önemli kriterler; Jel oluşum ve gaz reaksiyon hızları, yüzey aktif maddelerin kullanımı, katalizör seçimi, şişirici ajanların kullanımı, yanmazlık özelliği kazandırılması gibi farklı katkıların kullanılmasıdır.

2.9.2.1. Jel oluşum ve gaz reaksiyon hızının etkisi

Poliüretan köpük oluşumunda en önemli kriterler jelleşme reaksiyonu ile gaz reaksiyonunun hızlarının optimum noktada tutulmasıdır. Aksi takdirde eğer gaz reaksiyonu çok hızlı gerçekleşirse, karışım istenilen mukavemeti sağlayacak yapıya gelmeden, oluşan CO₂ yapıdan uzaklaşacak ve yapı içerisinde büyük yarıklar ve çökme meydana gelecektir. Eğer jelleşme reaksiyonu çok hızlı gerçekleşir ise, oluşan CO₂ sistemi terk ederken, yerine havanın girmesine fırsat kalmadan yüksek mukavemetli, çapraz bağlı polimerik yapılar oluşacak ve köpük istenilen gözenekli özelliğe kavuşamayacaktır. Köpük sentezi sırasında büzüşme gerçekleşecek, üretilen yapı hava geçirgenliğine ve esnekliğe sahip olmayan özellikte ortaya çıkacaktır.

Primer aminlerin oda sıcaklığındaki katalizörsüz reaksiyon hızı primer alkollerden 100-1000 kat fazladır. Aminlerin reaktivitesi aminin bazlılığı ile birlikte artarken, alifatik aminler aromatik aminlerden çok daha hızlı reaksiyon vermektedir. Tersiyer aminlerin, hidrojen atomları olmadığı için izosiyanatlarla reaksiyona girmezler. Bu çalışmada aminli bileşik olarak primer amin içeren (3-Aminopropil) trietoksisilan (3-APTES) tercih edilmiştir [122, 123].

2.9.2.2. Katalizör seçimi

Katalizör tepkimenin hızını değiştirerek, değişmeden tepkime ortamından çıkan bileşiklerdir. Katalizör tepkimenin kontrol ajanı olarak kabul edilebilir. Köpük oluşum reaksiyonu katalizörler tarafından etkilenmektedir.

Jel oluşum ve gaz reaksiyonları hızların farklılığından kaynaklanan sorunların yaşanmaması ve istenilen özelliklere sahip köpük oluşumu için gaz ve jelleşme reaksiyonları kalay (Sn) ve amin (NH₂) katalizörlerinin tür ve formülasyonlar içerisindeki oranları ile istenen hızlara ulaştırılır. Köpük üretim teknolojisinde formülasyon geliştirme çalışmaları sırasında üzerinde durulan en önemli konu katalizör oranlarının optimum seviyeye getirilmesi işlemidir.

Katalizörlerin türleri ve tepkimeleri kısaca;

- Pb, Hg ve Sn organo metalik tuzları poliüretana özgü katalizör görevi görürler. Sn organo metalik tuzlar içersinde en çok kullanılanıdır ve suya göre poliollerin hidroksil grupları için daha yatkındır. Hem Hg hemde Pb toksik özellikleriyle, katalizörlerin istenmeyen özelliklerine sahiptir bu yüzden de her zaman alternatifleri aranır.
- K ve Na izosiyanatlarda kullanılır.
- Mineral asit ve tuzları reaksiyonu yavaşlatırken tersiyer amin bileşikleri ve Sn, Zn, Fe tuzları gibi metal bileşimler reaksiyonu hızlandırıcı etki sağlarlar. Tersiyer aminler en çok tepkime verenlerdir [122, 123, 124]. Artan çevre bilinci ile kokuyu ve vinil kaplama boyacılığını azaltmak amacıyla, araç içi ve mobilya uygulamalarında uygun katalizörlerin kullanımına yönelinmiştir.

2.9.2.3. Yüzey aktif katkılar

Sıvı halde bulunan karışımı emülsiyon haline getirmek, köpük hücre boyutunu düzenlemek, çökme ve yüzey kusurlarının oluşumunu engellemek ve köpük hücre yapısını stabilize ederek köpürme işlemi sırasında poliüretan yapının özelliklerini değiştirmek için kullanılır. Poliüretanın yüzey özellikleri, ara yüzeyinin modifiye edilmesi ve geliştirilmesi ile ilgili pek çok çalışma rapor edilmiştir. Zincir uzatıcı olarak diollerin, dimetilen birimlerinin sayısındaki artışın etkisi en son elde edilen PU üzerinde kimyasal etki olarak belirtilir. Bu tür kimyasal değişiklikler PU'nın yapısındaki monomerlerin kimyasal yapısına ve sadece termomekanik değil ayrıca yüzey özelliklerini de etkileyen metotlara bağlıdır.

- Esnek köpük; yüzey aktif katkılar köpüğün küçülmesini önlemek için açık hücre yapısal oranını optimize ederken reaksiyon kütlesini stabilize eder.

- Rijit köpük; yüzey aktifleri çok ince duvar yapısına sahip hücre ve çok yüksek oranda kapalı hücre üretmek için tasarlanırlar [208, 229, 230].

Poliüretan köpük üretiminde en çok kullanılan yüzey aktif katkılardan birisi silikon katkılarıdır; polidimetil siloksan-polioksi alkilen blok kopolimerleri, silikon yağları, nonilfenol etoksilatlar ve diğer organik bileşikler. İstenilen özelliklere sahip farklı tip köpüklere göre farklı türleri olan silikonlar mevcuttur. Ancak silikon katkılı yüzey aktif maddeler yanlış kullanıldığında köpük önleyici etki oluşturabildiklerinden köpük türüne göre dikkatli seçilmeleri gerekmektedir. Silikon katkılı yüzey aktif maddelerin reaksiyon karışımının homojen bir yapıya gelmesinde de olumlu etki yaptıkları bilinmektedir. Ayrıca oluşan gazların yapıyı terk etmesini kolaylaştırarak açık gözenekli ve hava geçirgenliğine sahip özellikte köpük malzeme oluşumuna pozitif etki yaparken, köpük oluşumu sırasında yükselen karışımının istenilen dayanıklılıktaki yapı oluşuna kadar çökmeden durabilmesi için gerekli mukavemeti sağlamaktadırlar.

2.9.2.4. Şişirici ajanlar

Özellikle esnek poliüretan köpük üretiminde kullanılan, düşük kaynama noktasına sahip, sentezlenmek istenen köpük yoğunluğunu düşürmek amacıyla ortama eklenen katkılardır. Poliüretan malzeme gaz yardımıyla ve kabarcıkların başlaması ile köpük elde etmek için şişirilir ve genişletilir. Şişirici ajanlar polimer içerisine polimer oluşum sıcaklığında faz değiştirerek gaz ürün ortaya çıkarabilen, buhar basıncı yüksek sıvı olarak poliol içerisine eklenebilen kimyasallardır.

Günümüz poliüretan köpük üretiminde genellikle metilenklorit kullanılmaktadır. İlk köpük üretiminin yapıldığı uzun yıllar kloroflorokarbonlar (CFC) kullanılmıştır. Bu tip maddelerin çevreye özellikle ozon tabakasına verdiği olumsuz etkileri nedeni ile artık kullanımı azaltılmış durumdadır. Yeni teknolojik gelişmelerle birlikte, sıvı CO₂'nin şişirici ajan olarak kullanıldığı sistemler oluşturulmaya başlanmıştır.

2.9.2.5. Diğer katkı maddeleri

Sentezlenmesi istenen köpük özelliğine göre, yanmazlık, renk uygulamak için pek çok boya ve pigment gibi farklı katkıları kullanılmaktadır. Boyar maddeler doğal ve sentetik kökenli olabilirler. Sentetik renkler kağıt, deri, saç, gıda, ilaç, kozmetik, madeni yağ, cila, tekstil malzemeleri ve plastik gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar. Bir boyar madde eğer kullanıldığı ortamda çözünabiliyorsa boya olarak adlandırılır, pigmentler ise genellikle çözünemezler. Poliüretanın kendi rengi yoktur ancak estetik görüntü için özellikle renklendirilirler [122, 124, 208, 230, 231, 232]. Sıradan boyalar yerine boyanın kimyasal bağ yoluyla polimerik zincirin bir parçası haline gelmesi boyanın polimerden çıkarılamaz haline neden olmaktadır. Ayrıca polimeri renklendirmek için kullanılan boyanın miktarı oldukça düşük olması gerekmektedir. Çift fonksiyonlu aktif hidrojen grupları içeren boyar maddeler PU'larda büyük yeniliğe yol açmıştır [152, 233].

2.9.3. Rijit köpük polioller

Rijit köpük poliollerinin işlevselliği 3-6 arasında, moleküler ağırlıkları ise 1000 altındadır. Tablo 2.6.'da poliollerin molekül ağırlıkları, işlevsellik ve OH sayılarının uygulama alanı ilişkisi verilmektedir. Eşdeğer ağırlıkları (bir mol hidroksil grubu başına molekül ağırlığı) 100 ve 200 arasında olmalıdır. Sert köpük uygulamasında istenilen özellikler düşük yanıcılık ve yüksek basınç direnci ise polioller seçiminde aromatiklik içermesi aranmaktadır. İyi mekanik ve termal özelliklere sahip sert poliüretan köpükler, çoğu zaman yüksek OH hidroksil değerine sahip polioller ve düşük molekül ağırlıklı gliserin, trimetilol propan (TMP), pentaeritritol, sorbitol ya da dietanolamin ve trietanolamin içeren çok fonksiyonlu hidroksil ile transesterifikasyonla elde edilmiştir. Biyo bazlı yağ asitleri, seyreltici ya da plastikleştirici olarak rol oynarken, sertliğin bir kısmı su eklenerek izosiyanatlardan üretilen izosiyanat ve aminin reaksiyonu ile sentezlenen üreden meydana gelmektedir. Yüksek oranda çapraz bağlanmış sistemlerin içindeki yapısal kusurlar esnek uygulamalarda daha kolay tolere edilirler. Literatürde sert poliüretan

köpüklerin bitkisel yağların doğrudan hidroksilasyonu ile elde edilen, halojen içeren poliollerden hazırlandığı görülmüştür [192, 234].

Tablo 2.6. Polieter poliollerin kullanım ve özellikleri [235].

Reaktan	Alkil Oksit	Fonksiyenili t	Moleküler Ağırlık	Hidroksil Değeri	Poliüretan Köpük
Trimetilpropan	EO-PO	3	4800	36	Esnek kalıplanmış Köpük
Trimetilpropan Propilen Glikol	EO-PO	2,78	3.180	49	Esnek levha köpük
Trimetilpropan	PO	3	306	550	Sert Köpük

2.9.4. Rijit poliüretan köpükler

Rijit köpüklerin ısıl bozunma, yanmaya karşı dirençleri düşük olduğundan bu malzemelerin kullanım yelpazesini daraltmaktadır. Bu özelliklerinin iyileştirilmesi için reaktif ya da katkı maddeli alev geciktirici bileşiklerin bağlanması önerilmektedir [236, 237]. Ancak dikkat edilmesi gereken fiyat artışının fazla olmaması, mekanik, yanma/alev direncinde iyileşmeler olurken pozitif katkı sağlayacak yönde ayarlanması gerekmektedir [238, 239].

Bu özelliklerinin iyileştirilmesi için kullanılan maddelerin boyutlarının büyük olmaması nano boyutta katılması, hücre duvarlarının yıkılmadan yapısının korunması sağlanarak termal, mekanik özelliklerine olumlu katkı sağlanmalıdır. Poliüretan köpük ham maddelerinin fiyatlarına göre katılacak olan dolgu maddelerinin fiyatlarının düşük olması özellikle rijit poliüretan köpükler için bir avantaj olarak görülmektedir [189].

2.9.5. Yarı-rijit poliüretanlar köpükler

Günümüzde sanayiide slabstock/dökme kalıp tekniği kullanılarak sünger üretimi yapılmakta. Bu teknikte kullanılan polioller ise üretilecek süngerlerin özelliğine

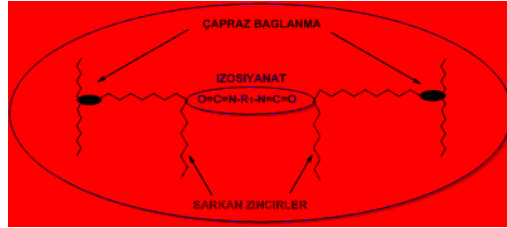
göre değişmekte olup genellikle OH sayısı 25–100 ve moleküler ağırlığı 1000-6500 aralığında olan polieter poliollerdir. Kullanılan diizosiyanatlar genellikle TDI izomerlerinin (2,4 ve 2,6 - TDI) karışımıdır. Güncel uygulamalara baktığımızda %80 2,4-TDI, %20 2,6-TDI izomerlerinin karışımı daha çok kullanılmakta olup, bu karışım TDI 80 olarak adlandırılmaktadır.

2.9.6. Esnek köpük polioller

Soya yağı bazlı poliollerden çıkılarak esnek köpük eldesine literatürde rastlanmıştır. Ancak düşük konsantrasyonlarda petro kimyasal polioller ile karıştırılması gerekmektedir [240]. %100 bitkisel yağ bazlı esnek köpükler için kullanılabilen ticari poliollere rastlanmamıştır. Propilen ve etilen oksit ile bitkisel yağ bazlı poliollerin kopolimerize edilerek melez polioller hazırlanmıştır [240, 241, 242]. Bio bazlı poliüretan eldesinde kullanılan trigliserit yağ asidi zincirlerindeki işlevsel grupların zincir sonunda olmaması epoksi veya üretan yapılarına farklı ayrıcalıklar kazandırmaktadır. Poliester polioller öncelikle elastomer uygulamalarda, daha sonra da esnek köpük ürünlerin üretimi için önemli bir reaktandır. Poliester polioller toplam küresel üretim kapasitesinin neredeyse yarısını oluşturmaktadır. Bu yüzden petrokimya bazlı polioller yerine bitkisel yağ bazlı polioller tercih etmek çok ilgi çekmektedir. Bunun için istekleri doğru karşılayacak trigliserit zincirleri içeren bitkisel yağlar tercih edilmeli ve uygun iyileştirmeler yapılmalıdır. Genel olarak bitkisel yağların moleküler ağırlıkları 1000'den az, hidroksil grupları çift bağların pozisyonları gereği iç kısımlarda bulunmakta (genellikle petrokimyasal polioller terminal OH içermektedir). Moleküler ağırlığı 3000 ve OH sayısı 56 mgKOH/g, Moleküler ağırlığı 6000, OH sayısı 28 mgKOH/g işlevselliği yaklaşık 3 olan en esnek polioldür. Daha yüksek OH sayısı daha yüksek izosiyanat sarfiyatı anlamına geleceğinden buda üretim maliyetini arttırmaktadır.

Oleik asit zincirinde olduğu gibi çift bağ işlevselliği tam ortadadır, bu zincirler çapraz bağlandığında zincirin C9'dan yarısı bir yan zincir (sarkan zincir/uzaması) olarak görünür ki buda fonksiyonel türlerde heterojen özellikleri etkiler. Oleik asit zincirindeki doymamışlık içeren çift bağ C9 ya da C8 karbonuna aittir bu OH

grupları Sarkan yan zincirler, ana iskeleti oluşturan zincirlerinin rotasyonel hareketlerini yavaşlatır ve böylece bu ağların elastik özellikleri azalmaktadır. Sarkan zincirler, köpüklerde sönümlleme özelliklerinin istendiği uygulamalarda faydalı olacak şekilde kullanılabilirler [243, 244].



Şekil 2.53. Biyo bazlı poliöl ile diizosiyanat çapraz bağ yapısında iki sarkan zincir gösterimi

İşlevselliğin tanımı ve poliüretan özelliklere poliöl işlevselliğinin etkisi son onbeş yılda ele alınmıştır [192, 234]. Soya yağının doğrudan işlevselleştirilmesi çift bağ başına iki veya daha az hidroksil, oda ortalama işlevselliğin 1-9 arasında değişebildiği anlamına gelmekte. Çift bağ başına bir hidroksil eklenmiş olsa bile bu poliollerde, ortalama 4,5 hidroksil ile iyi çapraz bağlantı olduğudur. Bu işlevsellik değeri sert köpüklerde daha yararlıdır. Soya fasulyesi yağı içinde işlevselliklerin gerçek dağılımı dikkate alındığında, bir kimse, bir çift bağ başına bir hidroksilli bir poliöl için, 5,0 ortalama ağırlık elde edecektir. İşlem açısından, sayı ortalaması işlevselliğinden daha önemlidir. Sayı ortalama işlevselliği, direkt olarak ölçülebilir, ancak ağırlık ortalaması işlevselliği için, poliöl fonksiyonel türlerin dağılımı bilinmelidir. Ağırlık ortalama işlevsellik doğrudan jel noktasıyla ilgilidir [245, 246].

2.9.7. Esnek poliüretan köpükler

Bitkisel yağ bazlı esnek poliüretanlar blok kopolimerler olarak üretilmektedir. Elastik özelliklerini “sert blok” ve “yumuşak blok” olarak adlandırılan fazların farklılıklarından almaktadırlar. Sert blok katıdır ve sertliğini içerdiği çapraz bağ yoğunluğundan, yumuşak blok esneyebilen bağlara sahiptir ve elastik polimerler vermektedirler [247]. Esnek köpük üretiminde hücre açma derecesi değiştirilerek istenilen fiziksel özelliklerde köpükler hazırlanır. Sanayiide esnek köpük uygulaması için soya yağı bazlı polioller düşük konsantrasyonlarda petrokimya

polioller ile karıştırılarak üretilmektedirler [240]. Esnek köpüklerin, levha ve kalıplanmış köpükler olarak üretim ve uygulama alanları mevcuttur. Kalıp uygulamasında kullanılacak olan poliollerin reaktivitesi daha yüksek ve genellikle ikincil OH gruplu polieter triollerdir. Polipropilen oksit ya da propilen oksit-etilen oksit bazlı ataktik kopolimerdir.

Kalıplanmış esnek köpükler, yüksek teknik gerektirmekte ve kapalı kalıplarda üretilmektedir. Esnek köpükler hafif, düşük yoğunluğa sahip, fazla yük taşıma kapasitesine sahip olması gerekmektedir. Günümüzde en çok araba koltuklarında iyi elastik koruma göstererek, büyük deformasyon olmadan bir yolcuyu desteklemesi için üretilmektedir. Kalıplanmış köpük uygulamalarında genellikle tam hücre açıklık elde etmek için ezilirken, levha köpük hücrelerinin eş zamanlı açılması beklenmektedir. Levha köpük karışımları açık kalıplara dökülerek sürekli seri olarak üretilerek, istenilen boyut ve şekillerde kesilir [244]. Esnek poliüretan köpükler, jelleşme reaksiyonu ile gaz reaksiyonunun birlikte ilerlemesi ile ortaya çıkan yapıdır. Köpüklerde katılan alev geciktiricilik miktarı literatürde poliüretan yapıların özelliklerini nasıl etkilediği;

Aneja, (2002); Narine ve ark.,(2007) yaptıkları çalışmalarında epoksit soya yağı (ESBO); bitkisel yağ polioller, geleneksel poliollerin yerini almak üzere, izosiyanatlarla reaksiyona girerek esnek poliüretan köpük (PUF), elastomer ve kaplama elde etmek üzere kullanılabilirliğini araştırmışlardır [248, 249].

Thirumal ve ark.,(2009)'da yaptıkları çalışmada rijit köpük yapıya yaklaşık olarak % 5 oranını geçmeyecek şekilde nanokil ilave edilmesinin değişik oranlarda yapılmasının, ısı iletim katsayısında artarak oluştuğunu kanıtlamışlardır [250].

Pashaei ve ark.,(2010) tarihli çalışmalarında köpüğün ısı etkisiyle daha yavaş bir şekilde bozunmaya uğraması için farklı miktarlarda nanokil katmışlar ve katkı oranına bağlı olarak da bozunmanın azaldığını fazla direnç gösterdiğini tespit etmişlerdir [251-254].

Aydoğan ve Usta (2015)'de ısı iletim katsayısının ve kabarak kömür oluşumuyla alev geciktirici özelliklerin artırılabilmesi için yaklaşık %15 toplam kütle içerisinde alev geciktirici bileşiklerin dolgu/katkı maddesi olarak ilave edilebileceğini [255] göstermişlerdir.

2.9.8. Biyo kökenli bitkisel yağ poliollerin endüstriyel uygulamaları

Polimer sentezinde kullanılan ticari kimyasalların çoğunluğunu petrolden üretilen aromatik bileşikler oluşturmaktadır. Poliüretan endüstrisinde, poliollerin tedarikçileri hammadde olarak petrokimyasal ham maddelerle birlikte doğal yenilenebilir kaynakların değerlendirme çalışmalarını ön planda tutmaya başlamışlardır [256, 257]. Sentetik polimerlerin sanayide üretim ve kullanımının çoğalması, atık miktarının dolayısıyla çevreye salınan toksik etkinin parçalanma süresiyle doğru orantılı olarak her geçen gün artmasına sebep olmaktadır. Biyolojik olarak parçalanabilen bitkisel yağ bazlı poliüretanların üretim sektörüne kazandırılma çalışmaları hız kazanmıştır [1, 2]. Pek çok sektörde de petrol bazlı polimerler ile yarışabilecek maliyette olmalarından dolayı her geçen gün üreticiler tarafından dikkat çekici hale gelerek üretim yelpazeleri çoğalmakta. Son yıllardaki bu gelişmelerde “Yeşil Kimya” adı altında toplanmaktadır [4, 5, 6, 111, 258, 259]. Dolayısıyla son zamanlarda bio kökenli termoset reçineler epoksi reçineler, fenol reçineler, doymamış poliesterler ve kompozitler gibi reaktan/hammadde üretimleri artmıştır. Onları sentetik polimerlere karşı üstün kılan dikkat çekici özellikleri ise tıpta biyo uyumluluk ve biyo bozunurluk açısından güçlülükleridir [256, 257]. Bitkisel yağ bazlı poliüretanlar alifatik lineer yapılarından dolayı esnek, darbe emici özellikleri üretim sektörü için dikkat çekicidir. Koltuk süngerleri, otomotivde koruyucu bariyerler, izolasyon, mobilya endüstrilerinde tercih edilmekteler. Bitkisel yağ asitleri, değişik asitlerle sentezlenerek yapı malzemeleri üretim sektöründe kullanılabilmekteler [247,260].

2.10. Alev Geciktiricilik

Günümüzde fosil kaynaklı yakıtlardan elektrik, ısı ve mekanik enerjiye dönüşüm gibi yöntemler halen 19.yy dayanan temel prensipler kullanılarak elde edilmektedir. Günümüz modern dünyasında bile, hala fosil temelli yakıtlar kullanılarak “yanmaksızın” dönüşüm sürecinin olduğu çevre kirliliği yaratmadan, pahalı olmayan bir teknoloji geliştirilmiş durumda değildir.

Dünya’da enerji ihtiyacının çoğalmasıyla bilinçli kullanılamaması çevre sorunlarını ortaya çıkartırken, uzun vadede küresel ısınmaya ve iklim değişikliklerinin oluşmasına zemin hazırlamaktadır. Fosil yakıtların kullanımıyla açığa çıkan kimyasallar (C_xH_y , CO, SO_2 ve N_xO_y), hava kirliliği, asit yağmurları ve günümüz güncel konularının başında gelen küresel ısınmanın nedenleri arasında görülmektedir. Bu gazların atmosferdeki su, güneş ışınları etkisiyle oksit asitlerine dönüşerek asit yağmuru olarak toprak, göl ve nehir sularına karışması, asit oranlarının çoğalmasına, canlılar için yaşam koşullarının zorlaşmasını beraberinde getirmektedir [261]. “Sera gazları” olarak bilinen azot oksitler, CO_2 (hidrokarbonlar, metan, ozon, klorofloro karbonlar, su buharı ve diğer gazlar yeryüzünün üstünde sera çatısı olarak ısının uzaya yansımaya engel olarak yeryüzünün ısısının gerekenden daha sıcak olmasına sebep olmaktadır. İklim bilimcilerin açıklamaları bu ısı artışının her yüzyılda $0,5^{\circ}C$ olduğu, bu yüzyılda ise bir öncekine göre 20 kat fazla olduğunu ve böyle devam ederse 2100 yılına kadar sıcaklık artış değerinin yaklaşık $2^{\circ}C$ ’yi bulacağıdır. Küresel ısınmayla birlikte; aşırı sıcaklar, kuraklık, içme suyu sıkıntısı ve doğal afetler artarak dünyadaki dengenin bozulmasına ve iklim değişikliklerine neden olmaktadır [262, 263]. Çevre koşullarının insan sağlığını tehdit edecek kadar olumsuz gelişimi dünyadaki yetkilileri harekete geçirerek özel yasaların çıkarılması ve uluslararası anlaşmaların yapılmasını zorunlu hale getirmiştir. Özellikle hidrokarbon (C_xH_y), azot oksitler, (NO_x) ve (CO) emisyonlarına sınırlamalar getirmek için “çevrecilik” akımı ile 1960’lı yıllarda başlamış, 1994 Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi (BMİDÇS), 2005 yılı Kyoto Protokolü gibi uluslararası anlaşmalarla sanayii ülkelere salım oranlarına bağlı olarak hedefler belirlenmiştir [264, 265].

ABD, Avustralya, Hırvatistan ve Monako protokole imza atmamış durumdadır. ABD Kyoto'yu "vahim gedikleri olan" anlaşma olarak görürken, Avrupa Parlamentosu (AP), (BM) Çevre Programları tarafından desteklenmekte. Çevre ve Kalkınma Dünya Komisyonu 1987 yılında Brundtland Raporu'nda "sürdürülebilirlik" kavramını "Sürdürülebilir kalkınma, kendi ihtiyaçlarını karşılamak için gelecek kuşakların ihtiyaçlarını tehlikeye atmadan bugünün ihtiyaçlarını karşılar" şeklinde tanımlayarak [261, 264, 266] önemini vurgulamaktadır.

İnsanoğlu var oluşundan günümüz modern çağına gelişen teknolojisiyle sürekli yeni kimyasal maddeler üretmiştir. Günlük kullanımda olan kimyasal madde sayısı 70.000 dolayında iken her geçen gün artmakta olan madde sayısı 12 milyon üzerindedir [9, 267]. Bunun doğal sonucu olarak tehlikeli boyutlardaki global atık sorunu ortaya çıkmıştır. Çevre dostu olarak kabul edilen bir ürünün üretim sürecinin temiz, kendiliğinden bozunabilir ve yenilenebilir olması "yeşil malzeme" olarak kabul edilmesine yetmez. Bunların yanında "Yeşil Kimya"da malzemenin ulaşımının kolaylığı ve atıklarının toplanılması süreçlerinde tasarlanmış, "Yaşam Döngüsünün Değerlendirilmiş (LCA-LifeCycleAssessment) olması gerekmektedir [268].

Tang ve ark., (2008) yeşil kimyanın temel ilkelerini İkleme (Akrostiş) kullanarak, İngilizce "PRODUCTIVELY" iklemesiyle tanımlamışlardır [269].

Ülkemizde de yangınlarda oluşabilecek kayıpları en aza indirebilmek için yanmayan veya yanmayı geciktirici malzemeler kullanımına geçmiştir. 2002 yılı 7126 sayılı Sivil Savunma Kanunu ile 2007 tarihli Resmi Gazetede "Binaların Yangından Korunması " yönetmeliği ile zorunlu olarak uygulanmaya başlanmıştır [270].

2.10.1. Yanma

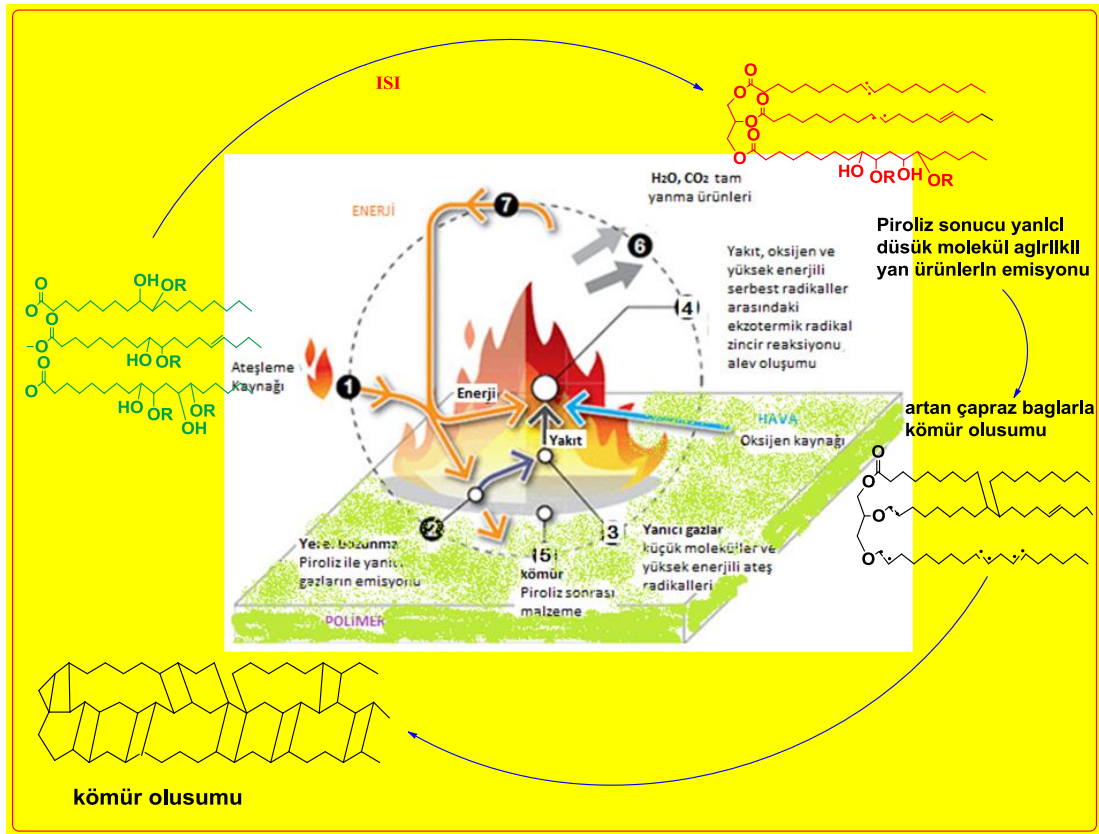
Bir malzemenin oksidasyonla ekzotermik ısı ve ışık üretmesi yanma olarak tanımlanabilir. Bu olayın meydana gelebilmesi için, maddenin yanıcı ve tutuşabilir

özelliğinin eşik seviyede olması, ortamda mutlaka oksijenin varlığı ve bunların uygun oranda bulunmalarını gerektirir [271, 272]. Eğer bunlardan biri yeterli düzeyde değil yada aralarındaki denge bozulmuş ise yanma gerçekleşmeyecektir.

Yanma aşamalı olarak gerçekleşen bir olaydır;

1. Isıtma: Ateşleme kaynağından ortam sıcaklığın artmasıyla ısınma
2. Bozunma: Piroliz sonucu yanıcı gazların emisyonu
3. Ateşleme: Havadaki oksijen varlığında yükselen sıcaklık, yanıcı gazların (küçük moleküller ve yüksek enerjili radikaller) yakıt oluşturması
4. Yanma: Yakıt oksijen ve yüksek enerjili serbest radikaller arasındaki ekzotermik radikal zincir reaksiyonu alev oluşumuyla gaz ve ısının ayrılması
5. Yayılma: Oluşabilecek istenmeyen gazların itilmesi, ısı artışıyla alevli olarak yanma ve yayılma.

Ortamın sıcaklığı, havada bulunan oksijen ve yanıcı olarak kabul edilen madde arasındaki dengedeki değişiklikler yangının şiddetini belirleyen faktörlerdir. Yanma dört farklı şekilde incelenmektedir: Yavaş yanma, kendi kendine yanma, hızlı yanma, parlama ve patlama şeklinde gerçekleşen yanma. Yangın anında her 30 sn alev iki katına çıkar. Yapılan çalışmalarda başlangıçtan itibaren 4 dk'nın sonunda %1100 yayıldığı bilinmektedir. Yanma geciktirme özelliğe sahip ürünler kullanıldığında yaygının hasar gücü ve ölüm oranları daha az olduğu bilinmektedir. Buna göre, malzemelerin alevlenebilir özelliğinin azaltılması hedeflenmeli ve yanma mekanizmasının aşamalarını yanma hızını azaltarak veya mekanizmanın dengesini bozarak yarıda kesme çalışmaları ön planda tutulmalıdır [272, 273, 274, 275].



Şekil 2.54. Olası yanma ve kömür oluşum aşamaları

2.10.2. Alev geciktiriciler/duman bastırıcılar(FR)

Mısırlılar ağaç malzemeleri alüminyumlu çözeltilere, Eski Yunanlılar deniz suyuna, Roma kil-balçık-kireç karışımlarını ahşap malzemelere uygulayarak alev dayanımı kazandırmaya çalışmışlardır. 1821 yıllarında Gay-Lussac, selüloza NH_4Cl , boraks kimyasallarını uygulayarak alev dayanımının oluştuğunu belirterek, günümüz modern su bazlı alev geciktiricileri formüle etmeye başlamıştır [141, 276]. Polimer malzemelerde alev geciktiriciler/duman bastırıcılar, fiziksel bariyer oluşum mekanizması üzerinden polimeri dış ısı kaynaklarına karşı koruyup, piroliz ve yanma esnasında uçucu maddelerin difüzyonunu engelleme mekanizması esasına dayanarak alev geciktirici özelliğinin artırılması amacıyla tasarlanırlar [277, 278].

Polimer malzemelerde alev geciktiricilik sağlama yolları;

- Polimere izosiyanat katılmasıyla doğal yanmazlığının sağlanması
- Polimerizasyon sırasında zincir uzatıcı katılımı
- Birleştirme işlemi sırasında
- İşleme esnasında yanmaz boya kullanılması
- Kaplama yöntemidir [279].

Alev geciktirme, yanmayı bastıran ya da durduran bir prostestir ve ateşe karşı oluşturulan direncin bir ölçüsüdür. Alev geciktiriciler organik ve inorganik bileşikler olduğundan ortamda yanarlarken fiziksel ve/veya kimyasal olarak önemli rol oynamaktadırlar [277, 278]. Bazı inorganik maddeler yüksek miktarlarda eklenmeyi gerektirir ki bu durumda da ürünün özellikleri, fiyatı, işlem kolaylığı gibi istenmeyen etkiler ortaya çıkarmaktadır [277, 278, 280].

Fiziksel olarak: Alevi oksijenden izole ederek (Fosfor içeren bileşikler), ısı akışını polimere geri dönmesine engel olarak malzemenin sıcaklığını ve kendiliğinden alevlenebilmesi için gereken sıcaklığı düşürerek soğutucu etki sağlarlar [281, 282, 283]. Metal oksitler ya da metal tuzları fiziksel olarak etkileri zayıf olan alev geciktiricilerdir [284].

Kimyasal olarak: Alev geciktirici maddeler, yanma sürecini, gaz fazında meydana gelen serbest radikal mekanizmasını (piroliz işlemini değiştirmek) kesintiye uğratma esasına dayanarak [285, 286], kömürleşmeyi arttırmakta [287], ısıl bozunma sıcaklıklarını düşürerek ekzotermik tepkimeyi durdurarak, sistemi soğumaya yanıcı sıvı ve gaz miktarını azaltarak [285, 286], alev almayan gazlar çıkararak, alevin yayılmasını ve şiddetini azaltıcı etki yaparak, termal kararlılıklarını nedeni ile yanmayı geciktirerek veya bir süre sonrada alevi tamamen sona erdirirler [288]. Kimyasal olarak gaz fazında etkili olan alev geciktiriciler, fosfor, azot, brom ve klor içeren organik sistemlerdir [284].

Katı faz tepkimesinde; iki olasılık söz konusudur.

- Birincisinde; Eklenen katkı madde polimerin bozulmasını hızlandırarak eriyik polimerin alevin etkili olduğu bölgeden uzaklaştırılmasını sağlar.
- İkincisinde; Katkı madde dehidrasyon etkisiyle polimer yüzeyinde çifte bağlar oluşturarak karbon tabaka meydana getirir [284]. Oluşan kömürleşmiş karbon tabaka/kül, düşük yoğunluklu ve yoğun gözenekli olduğundan yanıcı zehirli gazları azaltarak, malzemenin yanan yüzünde koruyucu tabaka meydana getirerek alev ve ısı akışını keserek, farklı yanıcı ürünlerin oluşumu engeller. Bu kimyasallarla yapılan çalışmalarda özellikle toksisite göz önünde bulundurulmalıdır [289]

İdeal yanma geciktirici malzeme; Isı dayanımı yüksek, alev yayılımını azaltan [277], kullanılan malzeme ile uyumlu [290], minimum miktarda kullanım ile maksimum koruma sağlayan, zehir etkisi ve aşındırıcı özellikler göstermeyen, ekonomik ve kolay bulunabilir olmalıdır [291].

Yanmaya dayanıklı hale getirilmiş polimerik malzeme; orjinal görünüş ve performans özelliklerinin değişmemesi, yüksek yanma direnci oluşturması, düşük yanma hızı nedeniyle alev aldığı anda düşük alev yayılma hızı göstermesi, yanma esnasında az miktarda toksik olmayan gaz oluşturması, yanma dayanım özelliğini zamanla kaybetmemesi, ürünün fiyatına etkisinin az olması, çevre ve sağlık sorunları oluşturmaması beklenen özelliklerdir [279].

Alev geciktiriciler en genel selülozik ve polimerik malzemeler olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Selülozik malzemeler, yüksek oranda OH grubu içermeleri nedeniyle polimerik malzemelerden farklı tekniklerde yanmazlık işlemi uygulanmaktadır [290]. Poliüretan malzemelerin formülasyonlarına alev geciktirici özelliği iki farklı şekilde kazandırmak mümkündür [278, 292]. Bunlar, reaktif ve katkılı duman bastırıcı/alev geciktiricilerdir.

2.10.2.1. Reaktif duman bastırıcı/alev geciktiriciler.

Polimerin ana omurgasına kovalent bağlar ile genellikle yan gruplar olarak katılan, hetero atomlar içeren, orijinal yapının mekanik özelliklerine değişiklik getirmeden, uzun ömürlü alev dayanımı olan kimyasallardır [278, 287, 293]. Reaktif tip alev geciktiriciler daha çok termosetlerde (poliester, epoksi reçine ve poliüretanlarda) kullanılırken, organosilikon, organoboran bileşikler, siklotrifosfazenler, organofosfor bileşikler, fosfor polioller ya da etilenglikol bisfosfat, fosfonatlar gibi bileşikler örnek olarak verilebilmektedir [278, 294].

2.10.2.2. Katkı maddeli duman bastırıcı/alev geciktiriciler

Katılan bileşikler polimerle kimyasal olarak reaksiyona girmeyerek, fiziksel olarak polimerle karıştırılmaktadır [293]. Geniş kullanım alanına sahiptirler. Poliüretan köpük malzemenin hücre şekli ve homojen yapısını düzenlerken, polimerin omurgasının dayanımına olumlu katkı sağlarken, düşük karışabilirlik, zehirli gaz oluşturma, yüksek oranda uçuculuk gibi dezavantajları vardır [278, 287, 293]. Fosfor bileşikler, fosfat, fosfonat, trifenil fosfinoksit, melamin, inorganik fosfor içeren bileşikler, kırmızı fosfor, bor içeren inorganik bileşikler, brom içeren bileşikler, silikon içeren bileşikler örnek verilebilir [287, 293, 281]. Otomotiv, inşaat sektörü, vernikler, kaplama, askeri çadırlar, boyalar, sentetik elyaflar, nanoteknoloji, rijit/esnek poliüretan köpük, yapıştırıcıların üretimi alanlarında yaygın uygulamaları üzerine çalışmalar yapılmaktadır [278, 290]. Pazarın CAGR (Bileşik yıllık büyüme oranı) nın sürekli artacağı tahmin edilmektedir. Günümüzde coğrafi bölge açısından Asya Pasifik pazara hakim durumda ve önümüzdeki yıllarda da bölgenin artış göstereceği tahmin edilmektedir. Saf kimyasallar pazarı polimer katkı maddeleri, ilaç, tarım kimyasalları, elektronik, boyalar 2021’de 191 Milyar Dolara ulaşacağı tahmin edilmektedir [295, 296].

2.10.3. Polimerlerde alev geciktiriciler (FR) ve mekanizmaları

Polimerik malzemelerin yanması, ısı ve kütle transferi, akışkanlar dinamiği ve bozunma kimyası eşzamanlı olarak yürüyen karmaşık bir yöntemdir [297, 298]. Genel olarak, dört ana adım polimer yanmasını içerir: ateşleme, piroliz, yanma ve geri besleme [290, 297, 298]. Gerçek yanma ilk üç aşamadan sonra meydana gelmektedir [271]. Harici ısı kaynakları malzeme üzerine ısıyı iletirler. Isınma sonucu malzemenin sıcaklığı artar ve ısı yayılır. Polimerik malzemeler (amorf/kristal yapılı) kritik sıcaklığa/ısısal bozunma noktası/erime noktası/camsı geçiş noktasına ulaşıldığında yumuşamaya başlarlar, poliüretan zincirlerin kovalent bağları termal uyarılmayla, yanma ürünü zehirli ve yanıcı gazlar küçük moleküller, buharlaşarak yüksek sıcaklıkla parlayabilen [α -metilstiren)/poli(metilakrilat) yapılı polimerler] monomerler halinde alev bölgesine yayılarak, havada yeterli oksijenin bulunması ile ısısal bozunmayı kolaylaştıran yanabilir karışımı oluştururlar, küçük moleküllere parçalanmaya başlayarak yanıcı uçucular oksijen ile birleşerek “piroliz” [271, 278, 297, 298,299] radikalik reaksiyon ile yakıt olarak kullanılacak H_2 ve O_2 üretilmeye başlanmaktadır. Artan ısı karşısında malzemenin yanıcılık sınırına bağlı olarak bozunma sonucu buharlaşan zehirli ve yanıcı gaz karışımı konsantrasyonu, ortamdaki havanın sıcaklığı, havalandırma ile herhangi bir alev kaynağı olmadan ve sistem sıcaklığı yanabilirlik limitinin üstüne çıktığında ateşleme gerçekleşerek yanma başlamaktadır [293]. Sonraki aşamada hidrokarbonlardan su, karbonmonoksit ve alkil radikalleri açığa çıkarak, bunlardan karbonmonoksit, radikallerle tepkimeye girer ve yükseltgenerek karbondioksit oluştururlar. Son aşamada ise radikallerin fazlası açığa çıkar ve kademeli olarak ısısal denge sağlanarak kendiliğinden devam eden bir yanma döngüsü meydana gelmektedir. Şekil 2.53.’de meydana gelen radikalik tepkimelerin sonucu açığa çıkan gaz bileşiklerine göre değişmekle beraber 100 ile 5000°C arasında sıcaklıklar, 10-13 saniyeden daha kısa sürelerde gerçekleşmektedir. Hidrokarbonların yanma sonucu oluşturdukları sıcaklık genellikle 1500-2500°C arasındadır [300, 301]. Çapraz bağlı/termoset polimerler/fenolik reçineler kısmi olarak bölünerek daha karmaşık yapıyla bozunurlar. Bu yapıların, alev alabilirliği ve miktarları polimerin tutuşurluk özelliklerini belirlemede son derece önemlidir. Poli(vinilklorür) gibi

polimerlerin ısısal bozunmalarında, hidrojen klorür gibi insan hayatını tehlikeye sokan zehirli gazlar açığa çıkarken [271, 301] ortamdaki ısının bir bölümü yoğun faza geri dönerek daha çok uçucu ve yanan kimyasallar üretilmesine sebep olurken ortam daha da yanıcı hale gelmektedir [278, 293, 299]. Termoset polimerler yapılarına uygun bozunma sıcaklığına ulaşılan kadar sertliklerini kaybetmezler [271, 299].

Yanmaya karşı tam koruma imkansızdır. Alev geciktiricilerin türü/yapısına bağlı olarak, katı, sıvı veya gaz fazlarında fiziksel ve/veya kimyasal olarak reaksiyona girerler ve farklı aşamalarda yanmaya müdahale ederek polimer malzemenin yanma performansına yansımaktadırlar. İçerdikleri kimyasallara ve hedefledikleri polimer tiplerine göre sınıflandırılmaları; İnorganik/metal hidroksil halojenli, halojensiz, bor, azot, silikon ve fosfor esaslı alev geciktiriciler olmak üzere ayrılmaktadırlar [274, 289, 295, 300, 302, 303].

2.10.4. İnorganik/metal hidroksit bazlı alev geciktiriciler

Sentetik polimerlerle birlikte kullanılan inorganik alev geciktiricilerin en çok kullanılanları magnezyum hidroksit, boratlar, hidratlı alümina bileşikleri, ATH (Alüminyumtrihidrat) [293, 304, 305, 306] boraks, fosforik asit, borik asit, amonyum sülfat, amonyum klorürdür. Bu tip kimyasallar 150-400°C aralığında etkili endotermik olarak ayrışır ve piroliz bölgesini soğutacak serbest su bırakırlar [280, 295, 305, 306, 307] ayrılan su molekülleri, soğutma etkisi ile yanmayı durdurarak, gaz fazında yanabilen gaz ürünlerin konsantrasyonunu seyreltici bir etki yaparlar (bir süreye kadar) ve su salınımı tükendikten sonra polimerin yanma yüzeyi üzerinde koruyucu kömürleşmiş tabaka oluşumunu arttırarak, pirolizde açığa çıkan gazların oluşumunu en aza indirerek oluşan dumanın miktarını azaltırlar [293]. ATH'yi kullanmanın sakıncası, mukavemet özelliklerini düşüren etkili bir alev geciktirici olması için fazla miktarda ilave edilmesidir [293, 306, 308].

2.10.5. Halojen bazlı alev geciktiriciler

Halojen bazlı alev geciktiriciler son derece etkili olmakla birlikte yanmada korrozif gazlar, yoğun duman meydana getirerek çevreye zarar verirler [302]. Yanma sırasında gaz fazında kimyasal olarak radikal zincir mekanizmasında madde miktarı sabit kalır ancak açığa çıkan ısı azalmaktadır. Oluşan yüksek enerjili ($\text{OH}\cdot$ ve $\text{H}\cdot$) radikaller, alev geciktiriciler salınan halojen radikalleri ile birleşir [297, 298]. Genel olarak, karbon-klor/brom bağı zayıf ve termal olarak kararsızdır [280]. Yüksek enerjili karbon-hidrojen bağı ($413\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) yerine daha düşük enerjili karbon~halojenür bağı (karbon-klorür; $326\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sisteme dahil olarak tepkime entalpisini ve dolayısı ile açığa çıkan enerji miktarını düşürmektedir [290]. TBBP tetrabromo bisfenol A, HBCD hekza bromo siklodo dekan, penta-BDE (penta-bromo difenileter); ((~%50-62 penta bromodifenil eterler, % 24-38 tetra-bromo difenil eterler)), okta-BDE(okta-bromo difenileter); ((%10-12 hekza bromo difenil eter, %43-44 hepta bromo difenil eterler)) oluşur. Penta, okta ve deka, çeşitli bileşiklerin ortalama brom içeriğine karşılık gelmektedir [309-312]. Çinko Borat ve Antimuan trioksit gibi alev geciktirici ürünlerin kombinasyonlarının kullanılması; yanmada zehirli halojen asitleri içeren gaz olmamasını sağlamaktadırlar.

2.10.6. Bor bazlı alev geciktiriciler

Bor bileşikleri çevre dostu olmaları, sinerji ve yanma dirençlerinin yüksek, korozif, zehirlilik etkilerinin az, maliyetlerinin düşüklüğü nedeniyle güncellik kazanmışlardır. Dünyadaki en zengin bor kaynaklarıyla ülkemizde de yeni kullanım alanlarının araştırılması, teşviklerinin arttırılarak, üretim yelpazesinin genişletilmesi gerekmektedir [287, 302, 313, 314]. Yanmaları sonucunda açığa çıkan CO gazının oluşumunu yerine ergiyerek yanan yüzeyi kaplamaları tercih sebepleridir [315-320].

Bor fosfatlar, amonyum floroborat, boraks, borik asit en çok kullanılan alev geciktirici bileşikleridir [318, 321]. Çinko boratlar $290-450^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında endotermik ayrışma ile ($\sim 503\text{ kJ / kg}$) su, borik asit ve bor oksidi (B_2O_3) açığa

çıkarırlar. B_2O_3 , $350^\circ C$ 'de yumuşar, $500^\circ C$ 'nin üzerinde akar ve koruyucu kömür tabakayı oluşturmaktadır [322].

Bertelli ve ark., (1989); Camino ve ark.,(1989) PVC' nin yanmaya başlamasıyla hidrojen klorür, karbondioksit, uçucu olmayan çinko klorür oluşmaya başlar, karbondioksit iyonları PVC'de doymamış gruplarla reaksiyona girerek bir dizi çapraz bağlanma reaksiyonu yapar, birincil karbonyum iyonu daha sonra alken, hidrojen klorür ve çinko klorüre ($ZnCl_2$) ayrıştır, $ZnCl_2$ çapraz bağlanmayla kömür tabaka oluşumu arttırırken, duman oluşumunu azaltarak alev geciktirici etki göstermiş [323, 324]. Başka bir çalışmada,

Liden (2006)'da duman bastırıcı, alev geciktirici özellikleriyle de bulunduğu yapıda etkili olduğunu bildirmiştir [325].

Yıldız (2009)'da PU'nin alev geciktirici ve oksidatif stabilitesini arttırmak için ağırlıkça 0,5–7 kısım çinko borat ($4ZnO \cdot 6B_2O_3 \cdot 7H_2O$) kullanmışlardır [326].

2.10.7. Azot bazlı alev geciktiriciler

Azot bazlı alev geciktiriciler, halojen bazlılara göre daha az zehirli, çevre dostu, yangın sırasında düşük miktarda duman açığa çıkarma ve düşük yangın geciktirici verimliliğe sahiptirler. Azot içeren bileşiklerden melamin %67 azot atomu içeren stabil kristalli, yaklaşık $350^\circ C$ 'de süblimasyona uğrayan bir üründür. Melamin (veya melamin siyanil, melamin fosfat, melamin pirofosfat, melamin polifosfat tuzları gibi), triazin, üre (fosfat) ve guanidin bazlı bileşiklerin kullanımı baskındır [327, 328]. Daha yüksek sıcaklıklarda amonyak ve seyreltme oksijen/yanıcı gazlar giderilerek ve termal olarak kararlı kondensanlar, melam oluşumuna neden olmaktadır [328]. Geleneksel alev geciktiricilerin aksine, melamin ve tuzları damlamalar oluşturarak yanarlar. Triazinler ve türevleri ayrıca çeşitli polimerler içinde kendi aralarında veya APP (Amonyum polifosfat) ile kombinasyon halinde pozitif sonuç veren püskürtücüler olarak kullanılırlar [329] siyanürat esaslı diğer maddeler de azot ve siklik yapıları nedeniyle kullanılmışlardır [330]. Azot bazlı

alev geciktiricilerin yanma mekanizmasındaki etkisi hala tam olarak açığa kavuşturulamamış, tek başlarına olduklarında çok etkili olmadıkları, ancak fosfor içerikli bileşiklerle bir araya gelerek sinerjik etkisinin çok yüksek olduğu vurgulanmaktadır. Yanma sırasında uçucu polimer bileşiklerini seyrelterek yanmayı zorlaştırması ve daha az toksik olmasından dolayı tercih edilmektedirler [331].

Gnedin ve ark.,(1991), amonyum polifosfat, pentaeritritol ve melamin ile diğer sistemlere dayanan köpük oluşturuvcu sistemler, PP için yanma geciktiriciler olarak incelemişler. Bir sistemin etkinliği temel olarak fosfor, CH_2O ve amino gruplarının ağırlık fraksiyonlarının oranı ile belirlenmektedir. Kokun köpüklenme, kok kalıntısı ve gözeneklilik üzerindeki hacim değişikliği ve alev geciktiriciliğinde bu özelliklere dayandığını. Farklı kompozisyonların alev geciktiriciliğe temel oluşturulan kok köpüğün kütlesine bağlı ama köpüklenme üzerindeki hacim değişikliği sadece küçük değerlerde direnç üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu göstermişlerdir [332].

Chao ve ark., (1998), sentezlenen aleve dayanıklı poliüretan iyonomerleri, kızılötesi spektrumlar ile kanıtlanmışlardır. Sulu çözeltide, toluen diizosiyanat veya izoforon diizosiyanat tarafından yapılan yeniden dirençli poliüretan iyonomerler için yüzey geriliminin, artan 1,4-bis (2-hidroksietil) piperazin konsantrasyonu ile önemli ölçüde azaldığını, ancak artan fenilfosfonik asit ile kademeli olarak arttığı bulunmuş. 1,4-bis(2-hidroksietil) piperazin, bu iyonomerlerin hazırlanmasında kullanılan fenilfosfonik asit konsantrasyonuna sahip, sınırlayıcı oksijen indeksi değerlerinin izoforon diizosiyanat tipi için, dirençli poliüretan iyonomerin toluen diizosiyanat tipi için olduğundan daha yüksek olduğunu görmüşlerdir [333].

Jong Jeng ve ark.,(2002), fosfor içeren bir epoksi reçine, bis(3-t-butyl-4-glisidiloksi fenil-2,4-di-t-butylfenil) resorsinol difosfat sentezlenerek, ardından fosfor içermeyen aminler ve/veya yeni fosfor içeren aromatik veya polioksialkilen aminlerle kürlenmiş. Bu malzemelerin kimyasal yapıları FTIR, NMR, elementel analizi ve amin titrasyonu ile tanımlanmış. Sentetik fosfor içeren aminlerin omurgalarına yumuşak "P-O"bağının, polioksialkilenin veya sert aromatik grubun

eklenmesi, yüksek fosfor içerikli ve özel esnekliğe sahip epoksi polimerleri sağlamış. Termal gravimetrik analiz (TGA), ortaya çıkan epoksi polimerlerinin orta (Tgs) ve termal stabiliteye sahip olduğunu ortaya koymuşlar. Ayrıca, TGA analizinde yüksek kömür verimi ve yüksek sınırlı oksijen indeksi değerleri ile bu fosfor içeren epoksi polimerlerin mükemmel bir "alev geciktirici" özelliklere sahip olduğunu göstermişlerdir [334].

Liu ve ark.,(2004), gelişmiş alev geciktirici özelliğe sahip epoksi reçineleri sertleştirmek için uygun olan amin ve fosfor içeren, bis (4 amino fenoksi) fenil fosfin oksit (BAPP) sentezlemiş NMR ve FTIR ile karakterize etmişler. Amino grubunun reaktivitesi, epoksi amin karışımının diferansiyel taramalı kalorimetresi ve amino biriminin proton nükleer manyetik rezonansı ile değerlendirilmiş. Fosfor içeren epoksi reçinelerinin termal bozunma özellikleri, termogravimetrik analiz ile incelenmiş, bozunma aktivasyon enerjisi hesaplanarak çok aşamalı bir termal bozunma işlemi gözlemlenmiştir [335].

Price ve ark.,(2007), reaktif olarak alev geciktirici polistiren kopolimerlerinin pirolizlerini stiren/dietil(akriloiloksietil)fosfat (S/DEAEP), stiren/dietil (metakriloiloksietil) fosfat (S/DEMEP), stiren/dietil (metakriloniloksietil-DEMEP) ve stiril/dietil stiren/dietil (akriloiloksietil) fosfonat (S/DEAMP), alev geciktirici davranışlarının mekanizmasıyla ilgili bilginin elde edilmesi amacıyla incelemişler. Karşılaştırma için trietilfosfat (TEP) ve dietiletilfosfonat (DEEP) içeren ilave polistiren sistemleri üzerinde de çalışmalar yapılmıştır. Bütün sistemler ağırlıkça %3,5 oranında fosfor içermiş. Char oluşumunun ve çapraz bağlanmanın, ilk pirolizden kaynaklanan güçlü fosforik ve fosfonik asitlerin varlığının bir sonucu olduğu varsayılmıştır [336].

Kabisch ve ark.,(2014), fosfor ve azot bazlı hekzametoksi siklotrifosfazen C-[N = P] (OMe)'i poliüretan köpüklerde alev geciktirici olarak kullanılmışlar. Bu bileşiğin sentez analiz ve termal davranışı ile uyumluluk ve PU köpükler için bir alev geciktirici olarak verimliliği araştırmışlardır. TG/DSC ölçümleri ile gösterildiği gibi ayrışma havada ve argon altında 186°C'de başladığını alev geciktirici olarak kendi

kendini söndüren sınıflandırması 5 php ulaşılmış ve FM VSS 302 testi ile değerlendirilerek. Koni kalorimetre ölçümleri alev zehirlenme mekanizması için kanıt sağlanmıştır [337].

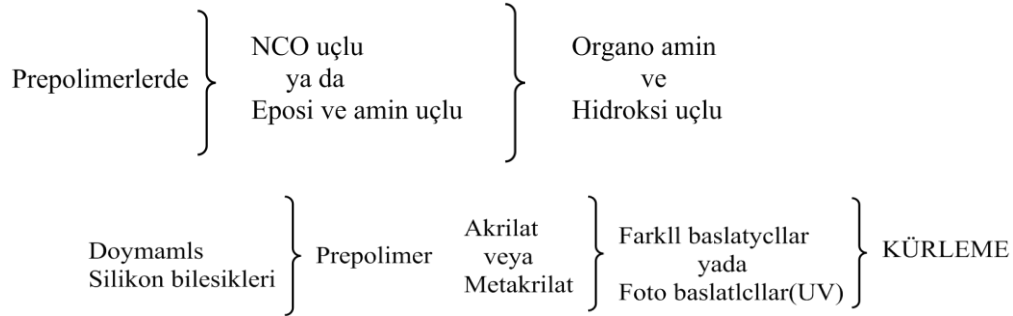
2.10.8. Silikon bazlı alev geciktiriciler

Silisyum fiziksel ve kimyasal özelliği karbona benzerlik gösterirken çift bağ yapmayan, karbon zincirleri kadar dayanıklı olmadığından kolayca kırılabilen, farklı geometrilere karmaşık moleküler yapılar oluşturabilen, aktifliği yüksek olduğundan doğada toprağın yapısında kuvars, feldspatlar şeklinde bulunan, serbest halde bulunamayan, Latince ismi sertliğini gösteren anlamına gelen elementtir [338, 339]. Silisyumun ısıtılmasıyla hızlıca reaksiyon vererek silisyum halojenürleri meydana getirmektedir. Silisyum hidrojen gazı ile reaksiyonundan silanları, karbon, silisyum, oksijen ve hidrojenden sentetik olarak üretilen organo silisyum oksitlerine de silikonlar denilmektedir [340]. İnsan ve hayvanlarda azlığı yada fazlalığı çeşitli hastalıklara sebep olduğu bilinmektedir [341]. 1940-1997'de Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı farklı formlardaki silisin kanserojen etkisinin olduğunu raporlamışlardır [568, 570].

Steenland ve Sanderson (2001) çalışmada, 4030 kum işçisinin %60'ında silis kristaline maruz kalmaları sonucu akciğer kanserinden yaşamlarını yitirdiklerini gözlemlemişler [342].

Yer kabuğunda oksijen sonrası %27,6 ile silisyum en fazla olan ikinci elementtir [343, 344]. Silan'lar polimerize olmazken, Si-O-Si bağlarının güçlü yapısı sağlam moleküllerinin oluşumuna sebep olmaktadır. Silikon içeren bileşiklerde fosfor bileşikleri gibi yanma sırasında az miktarda ve korozif olmayan duman oluşturdıklarından çevre dostu alev geciktiriciler olarak kabul edilmektedirler. İyi termal kararlılıkları ve kimyasal maddelere dirençleri, düşük toksik etkileri, oksidatif kararlılıkları, silikaca zengin bariyer tabaka bırakarak ısı ve kütle transferini engellemeleri alev geciktiriciler olarak kullanımları tercih sebepleridir. Siloksanların kullanım şekilleri aşağıda belirtilmiştir [278].

- Epoksi sonlu + Amino sonlu PU ile
- Köprü silikon içerenler + Silsesquioxanlar
- Başlangıç maddesi olarak sol-jelde kürleşme sırasında Si-O-Si bağları



[345-347].

Fonksiyonel trialkoksisilanlar $R'Si(OR)_3$, bazı uygulamalarda polimerik matrislerle inorganik substrat arasındaki yapışma için birleştirme ajanları olarak kullanılmaktalar [348, 349].

$R'Si(OR)_3$ 'ler iki tür işlevselliğe sahiptirler;

- Alkoksil grupları, yüzeyde bulunan OH gruplarına yapışacak olan alkoksilan'ı etkinleştiren OR
- Amin, tiol, vinil, fenil ve benzerleri gibi organik fonksiyonlu gruplar diğer organik matrisler ve inorganik alt katmanlarla tepkimeye girerek [350, 351].

Silikon çoğunlukla epoksi reçinesi ve poliüretanlar gibi polimer ağlarına alev geciktirme ve elastik özelliklerini arttırmak için eklenmektedir. Silisyumun polimer ağlara çoğunlukla poliüretanlara ve epoksi reçinelerine eklenmesinin asıl sebebi arttırılmış esneklikleri, azaltılmış camı geçiş ısıları, geliştirilmiş ısı ve oksidatif kararlılıkları ve biyo uyumluluklarıdır [352]. Kopolimerizasyon, aktif anyonik polimerizasyon, halka açılım polimerizasyonu, atom transfer polimerizasyonu ve adım büyütme polimerizasyonu gibi birkaç polimerizasyon metodlarını kullanmak silikon içeren polimerleri hazırlamanın yollarıdır [353, 354]. Silikon iyi esneklik ve

makul mekanik güç, rijit/yumuşak bölümlerden oluşan polimer kaplama, köpük, komposit, biyomedikal ve yapıştırıcı gibi çeşitli uygulama alanları bulmuştur [355-358].

Connel (2000)'de yapmış olduğu önceki çalışmalarından silikon akrilat monomeri kullanılarak malzemenin yapısında vinil grubu ve silikon içermesi sağlanarak sisteme alev geciktirici/duman bastırıcı özellik gösteren sinerjik etki kazandırılmıştır [359].

İmamoğlu (2001) silikon akrilat monomeri %20-40 ve 60 oranlarında ana reçeteye karıştırarak dahil etmiş. 6 saat aydınlatma sonucu hazırlanan numunelerin yanma üzerindeki etkilerini LOI % tespitinde ancak %60 oranında silikon akrilat monomerinin kullanılması durumunda yanmanın geciktirilebileceğini [360].

Oaten ve Choudhury (2005) inorganik açık kafes çok yüzlü oligomerik silseskiyoksan içeren saydam poliüretan hibrid ince film sentezlemiş. Elde ettikleri malzemeyi, çeşitli spektroskopik, mikroskopik, termal ve saçılma teknikleri kullanılarak karakterize etmişler. Si katı hal NMR spektroskopisi sonuçları ile üretan hibritinin oluşumunu kanıtlayarak. Daldırma kaplamalı temiz çelik yüzeylerde homojen, yoğun ve esasen hatasız bir morfoloji ortaya çıktığını görmüşlerdir [361].

Subramani ve ark., (2005) bir dizi su bazlı poliüretan dispersiyonu, izopron diizosiyanat, poli(oksitetrametilen) glikol ve 3-aminopropil trimetoksisilan (APTMS) ile çapraz bağlanmış, önceden kaplanmış olarak (polioksietrametilen) glikol ve dimetilol propiyonik asit ilavesiyle sentezlenerek PU dispersiyonları (SPUD). Modül ve sertlikte bir artış ve SPUD'lerin gerilme özelliklerinde bir azalma, saf poliüretan dispersiyonuna kıyasla fark edilmiş. SPUD'lerin ısıl kararlılığı, saf ve amin zinciri uzatılmış poliüretan dispersiyonlarından daha yüksek olduğu. Su ve çözücü şişmesinde bir azalma ve su teması açısından bir artış, siliyle edilmiş poliüretanın silanol gruplarının etkili çapraz bağlanmasını onaylamışlardır [362].

Ayar (2007), yaptıkları çalışmada yanmaz boyada, kompozit eldesinde silikon bazlı bileşikleri kullanmışlar. Termal kararlılığa sahip boyalarda bağlayıcı silikon bazlı bileşiklerin kullanılabileceğini kanıtlamıştır [363].

Wang ve ark.,(2010) fosforlu silikon içeren yeni bir alev geciktirici (SPDV) sentezlemiş. Fosforoksiklorürün (POCl_3) basit dehidroklorinasyon reaksiyonu ile Spirosiklikpentaeritritol bifosforatdisfosforil klorür (SPDPC); yeni bir alev geciktirici oluşturmak için oligomer (DV) sentezleyerek. SPDPC, DV ve SPDV'nin yapısı ve özellikleri FTIR, NMR ve TGA ile karakterize edilmiştir. EVM ile harmanlandıktan sonra, EVM/SPDV kompozitlerinin alev geciktiriciliği koni kalorimetresi, TGA, UL-94 ve LOI ile araştırılmış. Koni kalorimetresinde yanmadan sonra oluşan kömürün morfolojik yapısı SEM ile incelenmiştir. Sonuçlar, alev geciktirici ve ısı kararlılığın, SPDV'nin eklenmesiyle geliştirildiğini göstermektedir. Zengin kömür tabakaları, koni kalorimetre testinde yanma sonrasında artıklarda gözlenmiş, bu da EVM malzemelerinin ısı kararlılığına ve alev geciktiriciliğine tam olarak fayda sağladığı görülmüştür [364].

Rahman ve ark.,(2011) çevre dostu, su bazlı poliüretan-silan (WBPUSi) reçineleri, zincir genişletici ve çapraz bağlayıcı görevi gören N-[3-(trimetoksisilil)propil]-etilendiamin (TMSiP-EDA) kullanılarak bir ön polimer işlemiyle hazırlamışlar. TMSiP-EDA amin grubu, NCO sonlandırılmış ön-polimerin NCO grubu ile reaksiyona girmiş ve metoksi grubu, su dispersiyonunda bir hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonu yoluyla Si-O-Si ile dallanmaya neden olmuştur. Termal stabilite, çekme dayanımı ve Young'ın sentezlenmiş reçineler modülü, geleneksel WBPU'lardan üstün olduğunu kanıtlamışlar [365].

Mikhailov ve ark., (2013)'de mükemmel yapışma özelliklerine sahip olan yeni ısıya dirençli kaplama malzemeleri, polisiloksan reçinenin (PSil) modifiye edilmesiyle, önceden belirlenmiş özel poliüretan/poliüre kopolimeri siloksan (PU) ile kaplayarak hazırlamışlar. Bu modifikasyonu, PSil'in hidroksil grubu ve PU'nun etoksi grubu di-bütildilaürat varlığında çapraz bağlanarak gerçekleştirmişler. Reçinelerin moleküler ağırlıkları, jel geçirgenlik kromatografisi ile belirlenmiştir.

SEM ile incelenen MSR'nin morfolojisi, %30 PU içeren reçinenin küçük bir partikül boyutuna ve iyi bir partikül boyut dağılımına sahip olduğunu göstermiştir. %20-30 ve 40 PU içeren reçinelerin yapışması ve mekanik özellikleri iyi bir performans göstermiştir [366].

Bressy ve ark., (2013) tarafından iki dizi metakrilik esaslı polimerin ısıl bozunma mekanizması araştırılmış. Bir tert-butildimetilsilil ester grubu taşıyan konvansiyonel olmayan metakrilik homopolimerler, Tersinir Katılma Zinciri Transferi (RAFT) ve başlatıcı olarak 2,2-azobis(izobütironitril) kullanılarak konvansiyonel serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiş. RAFT işleminde zincir aktarma maddesi (CTA) olarak 2-siyanopropil ditiyobenzoat (CPDB) kullanılmış. Bu polimer ailesinin termal stabilitesi, azot atmosferi altında poli (metilmetakrilat) PMMA'nın iyi bilinen termal davranışıyla karşılaştırılmış. Zincir transfer ajanının, polimerizasyon sırasında doymamış polimer uç gruplarının üretimini sınırladığı ve sonuçta ortaya çıkan RAFT polimerlerinin termal stabilitesinin arttırdığı gösterilmiş. Depolimerizasyon, RAFT sentezlenmiş polimerler için bir yan grup eliminasyonu ile bağlantılı silile edilmiş polimerlerin ana termal bozunma mekanizması olduğu, piroliz gaz kromatografisi kütle spektrometrisi deneyleri, uçucu tert-bütildimetilsilanol ve bis(ter-butildimetilsiloksan) yan ürünlerinin oluşumunu açıkça göstermiştir [367].

Zhang ve ark.,(2014) koni kalorimetre testleri sırasında epoksi reçinesi (EP) pozisyonundaki kalıntılar elde etmişler. Yanma sırasındaki artıklardaki Si ve P içeriğinin değişimi, XPS analizi ile elde edilmiştir. Sonuç olarak Si içeriğinin ateş başlangıcında azaldığını ve Si elementinin alev gelişimi ile birikeceğini göstermiş. Alevin başlangıcında, EP matrisinin erimiş fragmanı yukarı doğru hareket eder ve birikir, fakat Si elementi yapmaz. Artan gelişme ile birlikte, OPS'nin fragmanı ile EP'nin ayrışma ürünü arasındaki etkileşimin ürünü yukarı doğru hareket etmeye ve yüzeyde birikmeye başladığı. Bununla birlikte, P içeren bileşikler, bozunma ürünleri ile doğrudan yukarı doğru göç etmişler.

Yanma sırasındaki Si içeren ve P içeren bileşiklerin kimyasal yapıları FTIR ve XPS tarafından incelenmiştir [368].

Nakamura ve ark.,(2014) küresel silika parçacıklarının, çeşitli organik fonksiyonel gruplara sahip silan birleştirme ajanları ile yüzey işlemi gerçekleştirilmiş ve alkoksi grubu sayısının, çok katmanlı kaplamalı silan zincirinin moleküler esnekliği üzerindeki etkisini, $^1\text{HNMR}$ spektroskopisi kullanılarak araştırmışlar. Epoksi grubunun halka açılması, ardından glisidoksi işlevselliğinin dialkoksi yapısıyla bile, ağ yapısını oluşturmak için reaksiyonu takip edilmiş. Epoksi grubunun halka açıklığı, muamele çözeltisinin pH ayarlaması ile azaltılabilir ve lineer zincir yapısı, dialkoksi yapısından oluşturulmuştur. Amino ve metakriloksi fonksiyonel grupları durumunda, amino veya metakriloksi grupları ile silika yüzeyindeki veya silan molekülleri üzerindeki silanol grupları arasında hidrojen bağları olduğu kanıtlanmıştır [369].

Chen ve ark., (2015) yaptıkları çalışmada, harici bir çapraz bağlama maddesi olmadan hazırlanan yeni poliüretan/silica (PU/SiO_2) hibrit malzemeleri, prepolimerin üretan grupları ile silika yüzeylerindeki hidroksil grupları arasındaki kimyasal reaksiyon yoluyla geliştirmişler. Eklenen inorganik dolgulu silika böylece çift rol oynayarak inorganik zincir genişleticiyi değil aynı zamanda hibridin hazırlanmasındaki takviye edici maddeyi oynamış. PU/SiO_2 hibritinin kopma sırasındaki gerilme dayanımı ve uzaması, sırasıyla %51 MPa ve %590'dı; TGA, PU/SiO_2 hibritleri ile sonuçlanmış ve hibridizasyondan sonra daha yüksek termal stabilite ve daha düşük ayrışma oranları göstermiş [370].

Tambe ve ark.,(2016) metoksisilan sonlandırılmış silikon polimerlerinden ve silillenmiş soya fasulyesi yağından reaktif karışımlar hazırlanmıştır. Karışımların neme maruz bırakılması, metoksisilanların hidrolize edilmesine ve ardından iki karışmaz faz arasında stabil siloksan bağlantıları ile silanollerin yoğunlaşmasına yol açtığı görülmüş. FTIR, TGA ve kabarma-jel analizleri ile bu siloksan çapraz bağlarının etkin oluşumu gözlenmiştir. %20'den az silile edilmiş yağ içeren reaktif karışımlar tamamen şeffaf görünürken, soya içeriğinin arttırılması optik şeffaflığı

azalttığı tespit edilmiş. Bu reaktif karışımların özellikleri, bileşime bağlı olarak yüksek uzama elastomerlerinden yüksek modüllü reçinelere kadar çeşitlilik gösterdiği görülmüştür [371].

Scarfato ve ark., (2016) doğal bir sodyum montmorillonitin (MMT) (3-glisidiiloksipropil) trimetoksilan ile bir sililleme işlemi ile işlevselleştirilmesi ve düşük yoğunluklu polietilen LDPE nanokompozitlerinin eriyik bileşiminde nanokatran olarak kullanılmış özellikle, eriyik halinde bileşik LDPE nanokompozitlerinin ısıl stabilite ve alev geciktirici özellikleri üzerindeki etkileri için ilave geleneksel alev geciktirici olarak magnezyum hidroksit (MH) vede olmadan analiz ederek olası sinerjik etkileri araştırılmıştır. LDPE nanokompozitlerinin ısıl ve yanma davranışının araştırılması, sadece organosilil kilinsınırlı bir kalıntı koruma katmanı etkisi gösterdiğini. MH ile kombinasyon halindeki nanokompozitlerin, oksijen indeksi ve UL-94 testi ile ölçülmüş, aleve karşı reaksiyon üzerinde küçük bir olumsuz etkiye sahip olduğu görülmüştür [372].

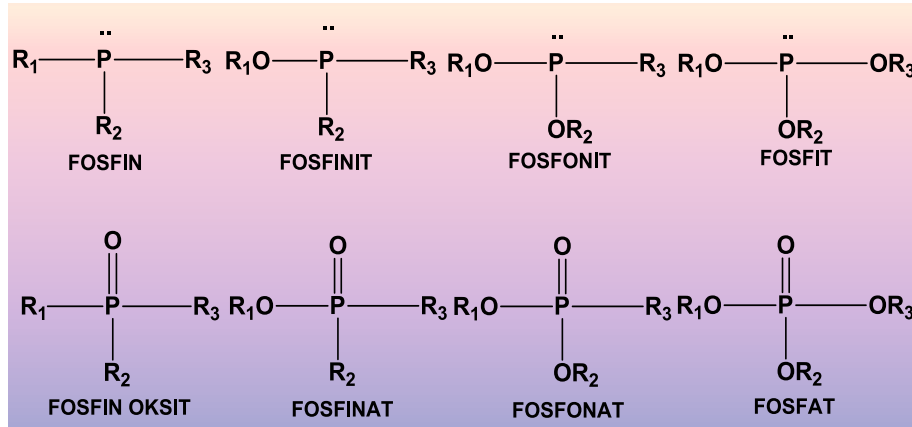
Liu ve ark., (2016) yeni biyo bazlı PU, trans genetik soya fasulyesi yağından (TSBO) sentezlenmiş ve daha sonra nitrojen (N) salımını kontrol etmek için üre primerlerini kaplamak için hidroksil uçlu dimetilsilikon (HTMS) ile modifiye edilmiş. Bu hidrofobik PU'lardan farklı türde kaplanmış üreler hazırlanmış. PU kaplı ürelerin (PCU'lar) sudaki N salma özellikleri 25°C'de belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar, PU' larda HTMS varlığının, kaplama gözenekliliğini azalttığını, kaplama malzemesinin su-temas açısını artırdığını ve böylece PCU' lardan besin salımını yavaşlattığını göstermiştir. Bu bulgular, TSBO'lardan türetilen biyobazlı PU' ların, özellikle HTMS modifikasyonundan sonra mükemmel kaplama malzemesi yaptığını ve petrol bazlı PU' ların yerini alabileceğini göstermişlerdir [373].

Li ve ark., (2017) yaptıkları çalışmada, bir dizi silikon içeren epoksi kopolimerleri (E231), SY231'in Si-OCH₃'ü ile E51'in OH'ı arasındaki yoğunlaşma reaksiyonuyla sentezlemişler. Kopolimerin yapısal tayinleri FTIR, NMR ile yapılmıştır. TGA'nın verileri, silikonun termal ayrışma enerjisi yayılması yoluyla termal stabilitesini sağladığını, ısı yalıtımı görevi gördüğünü ve son olarak 800°C'de katı tortuyu

arttırdığını göstermişler. Dinamik termomekanik analiz testleri, epoksi sistemlerin camsı geçiş sıcaklığını, esnek organo silikonun katılmasıyla biraz azaldığını göstermişlerdir [374].

2.10.9. Fosfor bazlı alev geciktirici

Alev geciktirici kimyasallar arasında fosfor bazlı olanların hem toksik olmamaları, yanan polimer yüzey üzerinde bariyer görevi gören karbon tabaka oluşturma, hem de alev geciktirici olarak çok etkili olmaları onları öne çıkarmaktadır [305, 375]. Bu nedenle günümüzde alev geciktirici organik ve inorganik fosfor bileşiklerin kullanımı yaygındır. En eski ve yaygın fosforlu alev geciktiriciler, mono/diamonyum polifosfat tuzları ve fosfororik asittir. Günümüzde alev geciktirici olarak kullanılan diğer fosfor bileşikleri arasında, amonyumpolifosfat, organofosfor, fosforlu polioller siklotrifosfazenler, fosfonyumbileşikleri, fosfinoksitler, fosfitler, kloroalifatik ve bromoaromatik fosfatlar, suda çözünabilir inorganik fosfatlar (diamonyum hidrojen fosfat, amonyum polifosfat, melamin fosfat) veya elementel (kırmızı fosfor) bulunmaktadır [24, 164, 376].



Şekil. 2.55. Fosfor bileşiklerinin sınıflandırılması [377].

Organik fosfat bileşikleri ahşap malzemeler ile sünger yapılı polimerlerde dayanıklılığın artırılmasında etki süresi kısa ömürlü olan alev geciktirici katkı maddeleridir. Dolayısıyla malzemenin alevle etkileşim süresi arttıkça alev geciktirme etkisi azalmaktadır [375]. Fosfor bazlı bileşiklerin toksisitesi ile ilgili yapılan bazı çalışmalar da, bu FR'lerin, ortamda bozulduktan sonra nöro-toksik

maddeler olduğuna dikkat çekilmiş, ayrıca uçucu hale geldiklerinde ve yoğunlaştıklarında, çeşitli parçalarda korozyon çatlaması meydana gelebildiği belirtilmiştir [378]. Bu fosfor bileşiklerinden bazıları gaz fazı serbest radikal inhibitörleri gibi davranır [283]. Pek çok organik fosfor bileşiği alev geciktirici olarak, termal bozunma sırasında dehidrasyon tepkimesiyle fosforik asite veya fosfata (pirofosfat ve polifosfat) dönüştürülür; bu yoğunlaşma polimer zincirinin uç (veya bir reaktif grubun), karbonlu kömür oluşumunu sağlayacak şekilde ayrışmasıyla gerçekleşmektedir [378, 379, 380, 381]. Bu maddelerin alevlenmeyi geciktirme mekanizması, polimerik malzemenin pirolitik yolunu değiştirerek, intumesan çar meydana getirerek oksijen ile polimer arasında izolasyon oluşturarak. Gaz halindeki yanıcı maddelerin/yoğun fazda aktif grupların miktarını dehidrasyon/serbest kalan su ile okside edici gaz fazını seyreltme şeklinde olmaktadır. Bazı durumlarda da, fosfor bazlı alev geciktiriciler, aktif radikaller (PO_2 , PO ve HPO) oluşturmak için gaz fazına geçerek H ve OH radikallerinin temizleyicileri/süpürücüleri olarak hareket ettikleri açıklanmaktadır [293, 295, 296, 378, 382].

Polimer yapımında alev geciktiriciler olarak kullanılan bazı organofosfor bileşiklerinin yapısında bulunan fosfinoksit gruplu polimerler alev dayanımlı, yüksek ısı ve oksidatif dayanıklılık, iyi çözünürlük ve iyi yapışma sergilerler. Alev geciktirici kimyasalardan P-C bağına sahip olan yapılar hidrolitik açıdan kararlıdır. P-O-C bağı fosfatlı bileşiklerde, P-H bağı dialkil fosfitli bileşiklerinde bulunmalarından hidrolitik kararlı yapıda olmayan bağların varlığı [383, 384] polimer yapılarda iyi alev direnci, çözünürlük, kompozit malzemede iyi yapışma, başka polimerle karışabilirlik, metal iyonu bağlanabilme, termal kararlılık ve iyi mekanik özellik göstermelerinden dolayı daha az istenirler [385, 386]. Akademik ve endüstriyel laboratuvarlarda çok çeşitli fosfor içeren polimerler sentezlenmiş lakin bunlardan pek azı istikrarlı üretim ve daha çok da maliyet nedenleriyle ticarileştirilememiştir [387].

Wood ve ark., (1991) Bis (3-maleimidofenoksi-4-fenil) fenilfosfinoksit sentezleyerek sırayla bir kompozit matris reçinesi olarak elyaf/reçine arayüzey yapışmasını ve alev direncini test ederek geliştirmişlerdir [388, 389].

Grubbs (1993); Yang ve ark., (1995) yüksek verim ve saflıkta Gabriel reaksiyonu ile birlikte organolityum ajan ile nükleofilik süstitüsyon kullanılarak bis(4-aminofenil) fenilfosfin oksidin sentezini rapor etmişler. Bu bis (4-aminofenil)fenilfosfin oksitten ve çeşitli dianhidridlerden, bazı durumlarda çok yüksek camsı geçiş sıcaklıkları sergileyen ve havadaki TGA ile gösterildiği gibi termo-oksidatif olarak stabil olan çözünür poliimidler üretmek üzere poliimidler hazırlamışlardır [390, 391].

Chang ve ark.,(1997) çeşitli fosfor içerikli kopoliüretanlar, polipropilen glikol (PPG), 1,4-bütandiol(BN) ve fenil-bis(hidroksietil)fosfonatın bir karışımı ile TDI ko- polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Poliüretan numunelerinin ısı bozulması termogravimetri ile incelenmiştir. Fenilbis(hidroksietil) fosfonatın, ilk bozunma basamağında bozulduğu gösterilmiştir. Flynn hesaplama yöntemi, fosfor içeren poliüretanların ilk %10 bozunması için yaklaşık 160 kJ/mol'lük bir sabit aktivasyon enerjisi verdiği yüksek fosfor içerikli poliüretanlar daha düşük başlangıç derecesinde bozulma sıcaklığı, düşük aktivasyon enerjisi ve daha yüksek char verimi gösterdiği bildirilmiştir [392].

Ying ve ark.,(1997) fosfor içeren poliüretanları, fosfor içeren diizosiyanatlar, bis(4-izosiyanatofenoksi) fenilfosfinoksit (BIPPO) ile bis(3izosiyanatofenil) fenilfosfin oksidin (BIPPO) çeşitli diollerle reaksiyona sokulmasıyla sentezlemişler. Polimerlerin kimyasal yapılarını belirlemek için FTIR, ^1H ile ^{31}P -NMR spektroskopileri kullanılmıştır. Fosfor içeren poliüretanların termal analizi, fosforun polimerlere dahil edilmesinin ayrışma sırasında ekzotermikliğini arttırdığını ortaya koymuştur. Bu sonuçlara göre, fosfor içeren poliüretanlar, geleneksel PU'lara göre daha az termal olarak kararlı, çar verimi ve LOI ölçümleri fosforun poliüretanlara dahil edilmesinin alev alanını belirgin şekilde artırdığını göstermişlerdir [393].

Lorenzetti ve ark.,(2011) bu çalışmada köpüklerin gaz ve/veya katı faz eyleminin fosfor oksidasyon durumuna etkisini incelemek amacıyla poliüretan (PU) alev geciktirici olarak fosfinat, fosfonat veya fosfat içeren sert köpüklerin ayrışma/piroliz çalışmaları rapor edilmektedir. Analiz edilen alev geciktiriciler, alüminyum fosfinat (IPA) dimetil propan fosfonat (DMPP), trietilfosfat(TEP) ve amonyum polifosfat (APP) olarak belirlenmiş, bu durum oksidasyon halinde ve/veya ayrışma sıcaklığında farklılık göstermiştir. Katı artıkların yanı sıra, TGA analizleri sırasında oluşan gazlar, MS ve FTIR ile incelenmiş. Isı altında önemli ölçüde daha yavaş kütle kaybeden fosfor alev geciktiriciler gaz fazında hareket ettiklerini göstermiş ve gerçekte polimer ayrışma başlamadan önce onlar tamamen gaz haline gelerek alev geciktirici ve polimer arasındaki etkileşimi düşürdükleri. Daha yüksek P oksidasyon durumunda sadece katı faz işlemi gözlemlenirken, düşük P oksidasyon durumunda kombine gaz ve katı faz işleminde ortaya çıktığını belirtmişlerdir [394].

Eren ve Aşçı (2015) çalışmalarında kontrollü polimerizasyon yöntemini ROMP kullanmışlar. Fosfonat ester ile fosfonikasit yapıları blok kopolimerler sentezlemişler. Alev dayanımları için LOI ile TGA kullanmışlardır. Sentezlenen polimerlerin TGA sonuçları 600⁰C sıcaklık %50 kül kalıntı olduğunu. Fosfonik asitli olanların fosfonat ester yapıdakilere göre ısı kararlılığı fazlalığı bildirilmiştir [395].

Hergenrother ve ark.,(2005) fosfor epoksi reçine omurgası içine katkı maddesi olarak dahil edilmiş. Elde edilen epoksi formülasyonlarının, termogravimetrik analiz karakterize edildi, yanmazlık testleri çeşitli formülasyonlar ile çok iyi alev direnci göstererek ağırlık olarak %1,5 gibi düşük fosfor içeriği. Kırılma tokluğu ve basınç dayanımı göstermiş [396].

Pek çok çalışmada alev geciktirici olarak kullanılan farklı organo fosfor bileşikler taranmış tekrardan kaçınıldığı için literatür ismen listelenerek verilmiştir; Sivriev ve Zabski (1994);Ma ve ark., (1997);Sicken ve Staendeke (1999); Wang ve Lin (1999); Wang ve Shieh (2000); Jain ve ark., (2002); Eilbracht ve Sicken (2002);

Witte ve Krieger (2002); Witte ve Krieger (2003); Ren ve ark., (2007); Liu ve ark., (2007); Wu ve Yang (2007) [397- 408].

2.10.10. Alev geciktirici maddelerin sinerjizmi

Sinerjizm farklı özelliklerdeki iki ya da daha çok alev geciktirici maddelerin etkilerini birleştirerek daha üstün özellikler göstermesidir. Maddelerin bir araya gelerek oluşturuşları kompozisyon, özellikle üretim sektöründe maliyetleri düşürdüğünden son yıllarda alev geciktiricili polimerlerde sinerjizmi inceleyen çalışmalarda artışa sebep olmuştur. Silikon, fosfor bileşikli polimerlerde alev dayanımında sinerjik etkilidirler. Poliüretanlarda, kompozit malzemelerde iyi alev direnci gösterirler, termal kararlılığı, kimyasal maddelere direnci, oksidatif kararlılıkları artırırken, kullanılan daha yanıcı organik bileşiklerin miktarlarını azaltmaları, kullanılan alev geciktiricilerin miktarlarının da azalmasına sebep olurken polimer üretim maliyetini düşürler [345, 346, 347, 396, 409]. İntumesan çar oluşturan alev geciktirici katkı maddelerinden amonyum polifosfat (APP), Di-pentaeritritol (DPER) ve melamin (MEL) üçünün birarada kullanılarak sinerjik etki yaratarak yanmazlığı çok yüksek değerlere çektiği literatürde belirtilmektedir [410, 411, 412]. Melaminin bozunma reaksiyonu sırasında açığa çıkan amonyak, ortamda inert bir seyreltici olarak davranarak yanmayı azaltıcı etki sağlar. Yapıda amonyum polifosfat (APP) ve di-pentaeritritol (DPER) varlığında da sıcaklık üzerinde baskılayıcı bir özellik gösterir. Çinko/boron oranı ve su içeriğinde farklılık gösteren çeşitli çinko borat bileşikleri mevcuttur. Çinko/floro/amonyum boratla kullanılması [318, 321], Zn^{2+} iyonlarının halojen radikalleri ile etkileşimleri nedeniyle özellikle halojenlenmiş alev geciktiriciler polimerler için sinerjistler olarak kullanılırlar.

Kimyasal maddelerin kullanım oranlarına bağlı olarak yanmayı önleyici/geciktirici gazların oluşumunu hızlandırır ve yanma oranını düşürerek zehirli gazların oluşumunu azaltırlar. Yapılan bir çalışmada amonyum polifosfat (APP)'nin yeteri kadar asit kaynağı oluşturmadağı şartlarda di-pentaeritritol (DPER)'in dehidratasyonunun tam sağlanmadan ısıyla bozunması, reaksiyona hiç katılmadan da melamin (MEL)'in bozunması istenmeyen bir durum olduğu belirtilmiştir.

Dolayısıyla APP, DPER ve MEL arasındaki sinerjizm oldukça önemlidir. Yüksek alev direncinin istendiği durumda intumesan char mekanizmasının gözönünde tutulması gerekmektedir [412, 413]. Isıya maruz kalan malzemede bazen antagonistik etki ortaya çıkabilir, biraraya gelen maddeler zıt özellikler göstererek birbirlerini olumsuz etkiler ve sinerjizme engel olurlar [414]. Tabakalı silikatların alev geciktiriciler ile birlikte kullanımından doğan sinerjizm etkisi pek çok farklı çalışmada incelenmiştir [409, 415, 416, 417].

Rothon ve ark., (1996) magnezyum hidroksitin belirli oranlarda eklenmesiyle polimerlere alev geciktirici etkisinin nasıl değişiklik gösterdiği üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Ancak uygun kristaller elde etmekte karşılaştıkları zorluklar nedeniyle, polimer maliyetinin yüksek olduğunu ve alev geciktiriciler pazarına girme sıkıntısının ortaya çıkacağını belirtmişlerdir [418].

Zhuang (1998) fenilasetilen, asetilen ve maleimid sonlandırılmış polieterimid oligomerleri sentezlemiş. Fenilasetilen sistemi, bir ester-asit metoduyla, asetilen modifiye edilmiş koşullar kullanılarak bir ester-asit yoluyla ve maleimid sistemi bir amik asit yöntemi kullanılmış. İmid uçlu oligomerlerle iyi kontrol edilmiş moleküler ağırlıklar elde edilmiş. Düşük moleküler ağırlıklı oligomerler daha düşük Tg ve sertleşme sıcaklıkları sergilemiş ve elde edilen malzemeler daha yüksek Tg daha yüksek çapraz bağ yoğunluğu nedeniyle daha düşük tokluğa, termal ve ısı oksidatif stabilite ve iyi solvent direncine sahip olduğu görülmüştür. Tüm sistemlerin kürlenmiş malzemeleri yüksek camsı geçişi gösterdiği tespit edilmiştir [419].

Chao ve ark.,(1998) sulu bir çözelti içinde, toluen diizosiyanat veya izoforon diizosiyanat ile yapılan aleve dayanıklı poliüretan iyonomerler için yüzey gerilimi, artan konsantrasyonda 1,4-bis(2-hidroksietil) piperazin ile büyük ölçüde azaltmak için, artan fenilfosfonik asit ile kademeli olarak arttığı bulunmuştur. Sınırlayıcı oksijen indisi değerleri yangına dayanıklı iyonomer, poliüretan ve toluen diizosiyanat türü için izoforon diizosiyanat türü için daha yüksek olduğu

görülmektedir. Deneysel sonuçlara göre yangına dayanıklı poliüretan iyonomerler arasında izoforon diizosiyanat iyi yangın direnci sağlamakta önerilmiştir [420].

Laachachi ve ark., (2005a) yaptıkları çalışmada amonyum polifosfat ve melamin ile nanoboyutlu metalik oksitleri (TiO_2 , Al_2O_3), amonyum polifosfat ve fosfinat ile birlikte polimetil metakrilat içinde kullanmışlar sonucta intumesan char oluşumunda fosfor-azot alev dayanım direncinde sinerjik etkiyi gözlemlemişlerdir [421].

Zammarona ve ark., (2005) diglisidileter bisfenol-A bazlı epoksi reçineye organomodifiye tabakalı hidroksitler ekleyerek epoksi reçinenin yanmazlığını araştırmışlardır. XRD ve TEM analizleri ile dispersiyonunun başarılı olduğunu, UL-94 ve koni kalorimetre yanma testleri ile elde edilen sonuçlarla kullanılan amonyum polifosfatın da etkisiyle alev direncinin yükseldiğini kanıtlamışlardır [422].

Marosfoi ve ark., (2006) organik-inorganik ve organofilik gruplarla modifiye edilmiş montmorillonitlerin etilen vinilasetat polimerinin alev gecikticiliğe olan etkilerini incelemişlerdir. UL-94 standardındaki yanma testine göre modifiye edilmemiş montmorillonitlerin en yüksek direnci gösterdiğini kanıtlamışlardır [423].

Wang ve ark., (2007) melamin, pentaeritritol, amonyum polifosfatın bulunduğu akrilik reçine esaslı alev geciktirici formülasyonu oluşturmuşlar ve intumesan char oluşumuna katkılarını araştırmışlardır. 177 ve 44 μm partikül büyüklüğüne sahip grafitlerin alev dayanım özelliğinde çok değişiklik yaratmadığı ancak %8,5 miktarı ile 74 μm partikül büyüklüğüne sahip grafitlerin alev direncini artırdığını belirtmişlerdir. Yanma sonrasında anafaz titanyumdioksit (TiO_2) ve titanyum piro fosfat (TiP_2O_7) oluştuğunu görmüşler, nano boyuttaki TiO_2 600°C'nin üzerinde önemli bir koruma bariyeri oluşturduğunu tespit etmişlerdir. Aynı zamanda grafitlerin çar oluşum miktarını ve çarın dayanıklılığını yükselttiğini açıklamışlardır [424].

Wang ve ark., (2010a) epoksi emülsiyonunun bağlayıcı olarak kullanıldığı bu çalışmada temel alev geciktirici katkı malzemesi olan amonyum polifosfat, melamin, pentaeritrol kullanılmış, bu maddelerin miktarları sabit tutularak değişen oranlardasilikon akrilat eklenmiştir. Oluşturulan farklı intumesan alev geciktirici formülasyonlarının termal analiz testleri ve alev dayanım testlerine göre; silikon akrilatın, epoksinin çapraz bağlanma özelliklerini ve buna dayanarak kaplamanın yoğunluğunu değiştirerek alev dayanımı özelliklerinde de olumlu sonuçlar meydana getirdiği rapor edilmiştir [425].

Gabr ve ark.,(2010) yaptıkları çalışmalarında alev geciktirici solvent ve emülsiyon bazlı boyaların hazırlanması ve karakterizasyonunu incelemişlerdir. Alev geciktirici katkı olarak 3 farklı tipte hekza kloro difosazankullanmışlardır. Alev geciktirici katkı maddelerini solvent bazlı ve su bazlı boya formülasyonlarına fiziksel olarak katmışlar. Bu bileşiklerin kimyasal özelliklerini, elementel analiz yöntemi ile karakterize etmişler. Kullandıkları kaplama/boyaları laboratuvar ölçeklerinde üreterek, fırça ile odun ve çelik panellere uygulanmışlar. Malzemelerin parlaklık ve darbeye dayanım gücü bu katkılarla düşmüş, sertlik ve yapışma direnci artmıştır. Elde edilen boyaların LOI tayinlerini yapmış, Oksijen indeks değeri sonuçları; klor, azot, fosfor içeren bu bileşiklerin solvent bazlı alkit ve emülsiyon boya ile karıştırıldığında çok iyi alev geciktirici gösterdiğini doğrulamışlardır [426].

Mathiazhagan ve ark.,(2011); Duquesne ve ark., (2013) yaptıkları çalışmalarda TiO_2 'in amonyumpolifosfat ile yüksek sıcaklıklarda reaksiyona girdiğini göstermektedirler. Oluşan ürünlerin etkinliğinin ise $600^\circ C$ 'den daha yüksek sıcaklıklarda olduğunu gözlemlemişlerdir [427, 428].

Doğan ve ark., (2013) polietilen teraftalat lifleri (PET) içinde çinko fosfinatın sinerjizmini incelemişlerdir. Çalışmada sadece çinko fosfinat eklendiğinde polimerin alev dayanım özelliklerinin değişmediği, mekanik özelliklerinin düştüğü belirtilirken organokilin çinko fosfinat ile birlikte kullanıldığı durumda alev dayanım direncinin arttığı, ancak mekanik özelliklerinin düştüğü açıklanmıştır [429].

Costache ve ark., (2006); Jimenez (2006); Ullah ve Ahmad (2014)'de APP:DPER:MEL oranının (3:1:1) en iyi olduğu alev dayanım testi ile belirlenmiştir. İnorganik alev geciktiricilerin kullanımında, sinerjizm etkisi bir kez daha görülmüş; kullanılan dolgu maddesinin miktarının değil, türünün önemli olduğu, diğer alev geciktiricilerle yarattığı etkiden dolayı alev dayanım direncinin olduğu ortaya çıkmıştır. Burada ayrı ayrı %10 CaCO₃, %10 TiO₂, %10 Mg(OH)₂ kullanıldığı örnekler değil, hepsinden daha az miktarların birarada kullanılmasıyla oluşturulan formülasyonların oluşturduğu etki dikkat çekmiştir. Kullanılan toplam alev geciktirici katkı maddelerinin miktarının artırılması, normal olarak kaplamaların aleve dayanımını artırmış ancak uygulanmalarını sınırlamıştır [410, 411, 412].

Ullah ve ark., (2014) bu çalışmada bisfenol-A bazlı epoksi reçinesinin amonyum polifosfat, melamin, borik asit, ısıyla genleşebilir grafit içermektedir. Matris ve diğer katkı maddeleri sabit tutularak %1-5 kütle oranı arasında değişen miktarlarda zirkonyum silikat eklenmiş ve kontrol numunesiyle birlikte alev dayanım testleri yapılmıştır. Alev dayanım testinde kaplama yapılmamış substratın sıcaklığı, ilk 60 saniyede 350°C'ye ulaşırken, %5 zirkonyumsilikat içeren kaplama en iyi performansla 60 saniyede 213°C'yi gösterdiğini görmüşlerdir [411].

2.10.11. Şişirici (spumifik)/kömür oluşturunca ajanlar

Isı, oksijen ve diğer piroliz ürünlerine karşı bariyer görevi gören karbon gözenekli köpük kütleyi (intumesan char) oluşturmak üzere aleve maruz kaldığında şişen materyallerdir [430, 431, 432]. Şişirici ajanların etkili olabilmesi için; düşük sıcaklıklarda 100-250°C asit ya da asidik bileşik oluşturacak bir kaynak (amonyumpolifosfat), kömür oluşturunca madde (pentaeritritol, dipentaeritritol), köpüren/spumifik madde (melamin gibi) olmalıdır. Isıya maruz kalan malzemede ard arda meydana gelen bozunma reaksiyonları ile üç maddenin sinerjik etkisi sonucu şişme olayı gerçekleşerek intumesan çar/kömürleşmiş tabaka oluşumu tamamlanmış olur. Asidin serbest bırakılma sıcaklıkları (karbonizasyon maddesinin ayrışma sıcaklığının altında olması) ve polimerin ayrışma sıcaklığında

(dehidrasyon reaksiyon sıcaklığı dolaylarında) olması göz ardı edilmemelidir [433]. Asit kaynağı olarak örneğin amonyum polifosfat kullanılmış ise termal bozunmasında köpürme ajanı olarak da davranarak polifosforik asit, ortofosfatlar, fosforik asit, amonyum ve suyu oluşturduğu bilinmektedir [159].

Van-Krevelen (1975)'de kül miktarıyla farklı polimer yapıların alev dayanım özelliklerinin ilişkisini incelemiştir [289].

Lyon (1998) sentezlemiş olduğu polimer yapıların yanmaları sonucu oluşan kül kalıntılarıyla alev dayanım mekanik özelliklerin model gelişiminde TGA sonuçlarını kullanmıştır [434].

Grand ve Wilkie (2000) amonyum ve su köpürmeyi desteklerken, polifosforik asit, ortofosfatlar, fosforik asit karbon kaynağının esterifikasyon reaksiyonuna katılarak çar oluşumu gerçekleştirmişler [435].

Duquesne ve ark.,(2004) kömürleşmiş tabaka ısı iletim özellikleri düşük olması nedeniyle malzemeyi yüksek ısıya karşı koruyarak bariyer görevi yaptığını görmüşler [436].

Liu (2002); Alkon ve ark.,(2003); Kahraman ve ark., (2004)'de yaptıkları çalışmalarda hazırlamış oldukları polimerlerin yanma dayanımlarında fazla miktarda kül bıraktıklarını. Bu küllerin yapılarının incelenmesi sonucu fosforca zengin olduklarını görmüşler. Bunun polimerlerin yapısında kovalent bağlı P olmasına ve yanma anında öncelikle fosforlu yapıların ayrıldığını kanıtlamışlardır [379-381].

Chen ve ark., (2010) polimer malzemenin yanma sonucu oluşan kül artığının polimer malzemenin yüzeyinde izolasyon sağlayarak havadaki yanıcı gazlar ile termal iletimi keserek yanma dayanımının artmasında önemli olduğunu belirtmişler [382].

Awad ve ark., (2011) poliüretan içine amonyum polifosfat, grafit, nanokil (Cloisite 30B) ve karbon nanotüp (KNT) eklemişlerdir. Verimli bir dispersiyon için önce mekanik onu takiben sonikasyon yöntemini kullanarak karışım prosesini tamamlayıp kürleştirme işlemi yapmışlardır. Elde edilen bu malzemeyi ticari bir intumesan boya ile kaplayarak alev dayanım özelliğini incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda, saf poliüretan ve boya ile kaplanmış poliüretanın alev geciktirici özelliği ile karşılaştırıldığında intumesan boyanın çok etkili, poliüretanın içine eklenen alev geciktirici katkı maddelerinin etkisinin çok da yüksek olmadığı görülmüştür [437].

Yew ve ark.,(2012) polimer yapıya CaCO_3 katarak kullanmışlar, ısıya maruz kaldığında CaO ve CO_2 açığa çıkarttığını, açığa çıkan CO_2 ise bir köpürme ajanı gibi davranarak şişmeye katkıda bulunmuş. Çarın yüzeyinde en son kalan CaO ise malzemeye yalıtım görevi sağlayarak alev geciktirimini sağlamıştır [438].

Kahraman (2014) yaptığı çalışmada asit donörü (%31-32 fosfor ve %14-15 azot içerikli) ve $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$, ($n>1000$) formülüyle tanınan amonyum polifosfat (APP), DPER ve MEL gibi temel intumesan alev geciktirici katkı maddelerinden hangisinin daha etkin olduğunu tespit etmek ve literatürde de karşımıza çıkan bu üç maddenin aralarındaki oranın, alev dayanım özelliği üzerindeki önemine cevap bulmak için formülasyon çalışmaları yapmıştır [439].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Araştırmadaki Kimyasal, Yöntem ve Cihazlar

Mevcut çalışmada kimyasal, yöntem ve cihazlar aşağıdaki gibi kullanılmışlardır.

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Çalışmamız için kullandığımız kimyasal maddeler Merck KGaA ve Sigma-Aldrich'ten analitik saflıkta satın alınmışlar ve hiç bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmışlardır.

- Merck KGaA; Diklor metan, Ksilen, Etil asetat
- Sigma-Aldrich'ten; Epoksi soya yağı, vinilfosfonik asit, fenilfosfonik diklorit, perklorik asit, (3-Merkaptopropil) trimetoksisilan, (3-Aminopropil) trietoksisilan, bisfenol-A, 4,4'-metilenbis(fenil izosiyanat), magnezyum sülfat, sodyum sülfat, sodyum bikarbonat, çinko klorür.

3.1.2. Kullanılan yöntemler

3.1.2.1. Hidroksil tayini (OH)

Sentezlenen poliollerin hidroksil sayıları ASTM D1957-86 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 (Denklem 3.1) kullanılarak hesaplanmıştır. PolP, PolSiTh, PolSiAm'in hidroksil değerlerinin saptanması hidroksil grupları anhidritle reaksiyona girerek asetik asit oluşumunun saptanmasını sağlamıştır.

$$OHN = \frac{B+(SA/C)-V}{S} N \times 56.1 \quad (3.1)$$

V= KOH çözeltisi erlen 1 için

A= KOH çözeltisi erlen 2 için

B= KOH çözeltisi erlen 3 için

C= Erlen 2 ye konulan numune miktarı

S= Erlen 1 e konulan numune miktarı

3.1.2.2. Asit tayini

Sentezlenen poliollerin asit tayini standart test metodu poliüretan ham maddesi olan polioller için asitlik ve bazlık kararı ASTM D-4662-15 metoduna göre belirlenmiştir. Çözeltiler standartlara uygun olarak hazırlanarak kullanılmıştır. Bu test metodunda polioller toluene ve etil alkol karışımıyla çözerek ve alkolik KOH çözeltisiyle titre edilerek nötrleştirme yapılarak ölçülmüştür. Asit değeri g numune başına milligram KOH olarak hesaplanmıştır.

$$\text{Asit sayısı} = [(A - B)N \times 56,1] \div W \quad (3.2)$$

A= Numune için harcanan ml olarak KOH çözeltisi miktarı

B= Numunesiz kap için harcanan ml olarak KOH çözeltisi miktarı

N= KOH çözeltisinin normalitesi

W= g olarak numune miktarı

3.1.2.3. Yoğunluk

Elde edilen PU köpüklerin ASTM D1622/D1622M-14 Sert Hücreli Plastiklerin Yoğunluk Metodu ölçümleri kullanılarak karakterize edilmiş. PU köpük numunelerin yoğunluklarını belirlemek için standart ölçülerinde kesilerek, numuneler doğru bir şekilde tartılmış ve aşağıdaki parametrelere bağlı olarak

$$\text{Yoğunluk} = \frac{\text{Kütle}}{\text{Hacim}} \quad (3.3)$$

D= Numunenin yoğunluğu. kg/m³

W= Numunenin ağırlığı. kg

V= numunenin hacmi. m³

denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Bu test yönteminin ASTM Standartları;

- D618 Plastiklerin test koşullarına hazırlanması için uygulama
- D883 Plastiklerle ilgili terminoloji
- E691 Bir test yönteminin kesinliğini belirlemek amacıyla uygulama

ISO Standartları;

- ISO845 Hücreli plastik ve kauçuklar-varlığında yoğunluğun belirlenmesi'ne eşdeğerdir.

3.1.3. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen poliol ve poliüretanlar Bölüm 3.2.2.'de listelenen teknikler kullanılarak karakterizasyona tabi tutulmuştur. Bu tekniklerin kısaca açıklamaları aşağıda verilmiştir.

3.1.3.1. Karakterizasyon için kullanılan cihazlar

- Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Fourier Dönüşüm (FTIR) Spektroskopisi, incelenen numune organik, inorganik poliol ve poliüretan/makromoleküller yapıların fonksiyonel gruplarının titreşimlerinden kaynaklanan yapısal ve fonksiyonel bilgilerin elde edilmesini sağlayan bir tekniktir. FTIR spektrumları katı, sıvı, gaz maddenin her üç fazında, ayrıca erime noktası ve çözünürlük gibi numunelerin doğasına ve fiziksel özelliklerine bağlı olan çözeltilerde ölçülebilmektedir. FTIR Spektroskopisi,

polimerleri incelemek için önemli bir tekniktir. Fonksiyonel gruplar (hidroksil, karbonil, aminler, aromatikler ve ürean vs.) ve zincir yapısı (polimerik dienlerde 1,2 veya 1,4-cis/trans izomerizmi) gibi yapısal özelliklerin analizine de izin vermektedir.

Sentezlenen poliol ve poliüretanların FTIR spektrumları elmas kristale sahip ATR ekipmanı ile Shimadzu IR prestige-21 spektrumu cihazında dalga boyu $400-4000\text{cm}^{-1}$ arasında 4 cm^{-1} çözünürlükte 25 tarama aralığında yapılmıştır. Elde edilen datalar IR solution ve Perkin Elmer yazılımı ile işlenmiştir.



Şekil 3.1. FTIR ölçümlerinde kullanılan test cihazı

- Viskozimetre

Bir mekanik kuvvet uygulandığında kuvvet etkisi altında maddenin davranışı ve akış özelliği maddenin moleküler yapısına bağlıdır. Akışkan hale gelen moleküller arasında meydana gelen sürtünme kuvvetlerinin, maddenin akış özelliğine yansması viskozite (η), maddenin akmaya karşı direnci olarak tanımlanmaktadır. Viskozite, her maddeye özgü, ayırt edici bir değerdir ve SI birim sisteminde Pa.s yada Ns/m^2 olarak yer alır [440]. Bir süspansiyon yada çözelti viskozitesinin sadece süspansiyonunu oluşturan ortam/çözücünün viskozitesine oranı ise bağıl viskozite (relative viscosity) olarak tanımlanmaktadır [441]. Viskozite, sıcaklık ve basınçla değişebilir olduğu halde sabit bir değer alıyorsa Newtonian akış özelliği göstermekte. Gazlar, su, yağ ve toluen gibi polimer olmayan akışkanlarda bu hipotez geçerlidir [442]. Viskozitenin,

kesme hızına bağıllık gösterdiği akışkanlar Newtonian olmayan akışkanlardır (Non-Newtonian Akışkanlar) ve bu sınıftaki akışkanların viskozitesi (η) şeklinde gösterilir. İkisi arasındaki ilişki lineer değildir ve akış, doğrusal olmayan yada orijinden geçmeyen bir şekilde olur ve viskozite, sabit değildir. Polimer çözeltileri, süspansiyonlar, emülsiyonlar örnek olarak verilebilir [443].

Çalışmalar sonucu elde edilen poliollerin dinamik vizkoziteleri 25°C her bir ölçümden önce iki noktalı kalibrasyon yapılarak ölçülmüştür. SV-10 serisi Sinüs-dalga vibro viskozimetresi grafiği N&D Şirketine aittir. Ölçümlerde Akort Çatalları Titreşim Metodu 30 Hz olarak uygulanmıştır.



Şekil 3.2. Viskozite ölçümlerinde kullanılan test cihazı

- Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

İlk kez kimya alanında 1960'da uygulanmaya başlanmıştır. Bu teknik, ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{15}N , ^{19}F vb. gibi spin kuantum sayılarına sahip olan atomların çekirdeklerine dayanmaktadır.

Örneğin, ^1H atomunun çekirdeği minik dönen çubuk mıknatısı gibi davranır, çünkü hem elektrik hem de manyetik dönüşü sahiptir. ^1H atomunun çekirdeği bir manyetik alan oluşturur. Bu teknikte organik molekülün protonu güçlü bir manyetik alana maruz kalır. Emilim meydana gelir ve bir sinyal gözlenir. Böyle bir spektruma

nükleer manyetik rezonans spektrumu denir. Bir NMR spektrumundaki sinyal sayısı, bir moleküldeki farklı eşdeğer proton takımlarının sayısını söyler. Her sinyal, kimyasal olarak eşdeğer protona karşılık gelir. Sinyallerin NMR spektrumundaki konumu, protonun tabiatını aromatik, alifatik, asetilen, vinil gibi bilmemize yardımcı olur. NMR spektrumundaki tipik sinyallerin pozisyonunun kaydırılması, endüktif gibi bazı faktörlere (hidrojen bağı, vander-waals) bağlı olan kimyasal kayma olarak adlandırılır. Etkili manyetik alandaki çekirdek, bitişik çekirdeğin yönelmesinden de etkilenir. Bu etki, her bir çekirdek tipi için sinyalin iki veya daha fazla satıra bölünmesiyle sonuçlanan spin-spin birleşimi olarak bilinir. Ayırma sayısı, o çekirdeğin çevresindeki kimyasal olarak bağlanmış çekirdeklerin sayısının olduğunu ortaya koymaktadır. Yinelenen birimlerin kimyasal bileşenlerini, uç gruplarını, monomerlerin içeriğini veya makromoleküllerin sterik konfigürasyonunu seyretilmiş bir çözelti içerisinde tespit etmek için güçlü bir araçtır. ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektroskopisi birbirlerini tamamlar ve sırasıyla %1-5 ve %10'luk bileşimin polimerik örneklerinin seyretilik çözeltilerini taramak için uygulanır. Buna göre, özellikle ^{13}C NMR için kolayca çözülmüş spektrumlar için uzun alım süresi gereklidir. Katı hal NMR spektroskopisi, yüksek oranda bağlanmış ve herhangi bir çözücü ile uyumsuz olan ve çözünmez olduğu kanıtlanmış olan polimer örnekleri için kullanılabilir.

Sentezlenen poliollerin, PolP, PSiTh, PSiAm'nin karakterizasyonları için araştırmada kullanılan ^1H NMR ve ^{13}C NMR, ^{31}P NMR spektrumları, Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki Shimadzu Prestige-2, (200VCE) cihazı ile sırasıyla 300 ve 75 MHz'lik Nükleer Manyetik Rezonans spektrometresi (NMR) cihazı ile elde edilmiş. Elde edilen datalar VNMR 6.1 C yazılımı ile işlenmiştir. Çözeltiler hacimce konsantrasyonu %15'lik döterokloroform (CDCl_3 , 99,8 atom % D) ve seyretilmiş dimetilsülfoksit (DMSO)-d₆ çözeltisi ile hazırlanmıştır.



Şekil 3.3. NMR ölçümlerinde kullanılan test cihazı

- Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Sentezlenen poliollerin molekül ağırlıkları Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) analizi 30⁰C’de Shimadzu Prominence cihazı ile GPC sistem ekipmanı RLD-10A reaktif indeks dedektörü, LC-20AD çözücü dağıtım ünitesi, CTO-10AS kolon fırını ve bir set iki kolon, PSS SVD 5 μ L 1000 A° ve PSSSDV 5pL 50 A° kolonlar kullanılarak tespit edilmiştir. 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, 1470,3250, 8900 ve 33500 Da) beş polistiren standart molekül ağırlığı ile yapılmıştır.



Şekil 3.4. GPC ölçümlerinde kullanılan test cihazı

- X-Ray Difraktometresi (XRD)

X-ışını saçılma deneylerinde, numune X-ışınlarıyla bombardıman edilerek ortaya çıkan saçılma deseni, saçılma açısının Θ fonksiyonu olarak saçılan radyasyonun yoğunluğu kaydedilmektedir. Ardından, gözlemlenen desene neden olan yapı hesaplanmakta. X-ışınlarının saçılması, elektron yoğunluğundaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Küçük açılı X-ışını saçılması (SAXS), tipik olarak onlarca binlerce angstrom ($\text{\AA}$) gibi mikro yapıları keşfetmek için kullanılmaktadır. Blok polimerlerde faz ayrılmasının belirlenmesi. Geniş açılı X-ışını saçılması, katıların kristalin desenini atomik seviyede belirlemek için kullanılmaktadır. Polimerin kristalimsi davranışının bir sonucu olarak tipik bir X-ışını difraktogramına (XRD), numunedeki çeşitli kristal düzlemlerinden yansımalar neden olacaktır.

Bu yansımalar (Denklem 3.4.)'e göre farklı açılarda gözlemlenir:

$$\text{Braggs yasası: } 2d \sin\theta = n\lambda \quad (3.4)$$

d = Kristalin düzlemler arasındaki aralığı

Θ = X ışınlarının düzlemlerden yansıyan ışınların yaptığı açı

λ = X ışını dalga boyu

n = bir tam sayıdır.

Polimerler yapıların kristal fazı rastgele oryantasyona sahip olduğundan ve her yönde aynı saçılma sergilerler. Böylece saçılma modelini belirlemek için tek boyutlu bir dilim uygulanmaktadır. Yansımaların amorf bir koridor üstünde ortaya çıkması, yarı kristalin XRD desenlerinin karakteristik bir özelliğidir [444].

Bu çalışmadaki poliüretanların kristalize veya amorf fazlarının varlığını görmek X-ışını difraktogramları, Cu-K radyasyonlu bir (XRD-Rigaku D/MAX 2000) ile (20 mA, 35 kV, $\lambda=1,5405\text{\AA}$) ve 25°C 'de 2 dakikada $0,05^{\circ}$ adım büyüklüğü. Bağlı yoğunluk 270° dağılım aralığında (2θ) kaydedilmiştir.



Şekil 3.5. XRD ölçümlerinde kullanılan test cihazı

- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Sert yüzeylerin yapısal özellikleri ile yüzey karakterizasyonun belirlenmesinde kullanılan en önemli tekniklerden biridir. Yüksek büyötmeye ihtiyaç duyulduğu durumlarda SEM ölçümü kullanılmaktadır. Katı malzeme yüzeyin elektrik iletkenliğe sahip olması beklenir eğer polimerler gibi elektrik iletkenliği olmayan

malzeme ise vakumla buharlaştırılma, yüzeyin tozlaştırılma yöntemleriyle metalik ince bir yüzey kaplaması yapılmaktadır. Böylece elektriği iyi ileten numuneler ısısal iletkenliğide iyi olacağından ısıнын etkisiyle numunenin bozulma ihtimalide minimum düzeye indirilmiş olmaktadır. Metalik kaplama işleminde metal filmin aşırı kalın kaplanması yüzey ayrıntılarını örteceğinden özellikle dikkat edilmelidir. Numunede elektron birikiminin engellenmesi için elektronların toprağa akıtılması, olması muhtemel gerçek olmayan data olasılığında aza indirmiş olmaktadır. Analizde örneğin yüzeyine elektron bombardımanı yapılarak elektronlarla taranarak ısıya maruz bırakılır ve yansıyan ısı toplanarak örneğin yüzeysel özellikleri ekranda görüntülenir. SEM analizinde büyütme aralık çapı 10-50000 arasındadır. Son elde edilen veriler dönüştürülerek bir bilgisayar sisteminde toplanmaktadır. Biyoloji, Jeoloji, Kimya, gibi pek çok bilim dalında kullanılmaktadır [445].

Yüzeyi SEM ile mikro yapıları incelemek için hazırlanan bu çalışmadaki PU numuneler cihaz aparatına sabitlenerek tutturulmuş, numune yüzeyi altın elektrot Gold Sputter Coater- ile kaplanmış ve SEM, LEO 440i), 10.000x büyütmeli 20 Kv ışın demetli Carl Zeiss, Almanya cihazı kullanılarak bombardıman edilerek, görüntüler yüksek ve düşük büyütmede alınmıştır.



Şekil 3.6. SEM ölçümlerinde kullanılan test cihazı

3.1.3.2. Termal özellikler için kullanılan cihazlar

- Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DTA, DSC test yöntemleri tekrarlanabilirliği, hassas sonuçlar alınabilmesinden dolayı termal analizler arasında tercih edilen yöntemlerdendir [299, 446]. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), polimer örneklerinde azot atmosfer altında soğuduklarında veya ısıtıldıklarında meydana gelen termal geçişi analiz etmektedir. Erime ve camısı geçiş sıcaklıkları ve ayrıca sıvı kristalin fazdaki çeşitli geçişler belirlenebilmektedir. Bir DSC deneyinde, iki tava, ortak bir ısı akışı ile bir fırına bağlanmış bir çift özdeş konumlandırılmış platform üzerine yerleştirilir. Tavanın birine polimer gibi bir örnek, diğerinde ise standart olarak boş alüminyum tavaya sahiptir. Sonra iki tava belirli oranda ısıtılır. Referans ile numunenin arasında olan ısı akışındaki farkın sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizildiği bir grafik oluşturulur. Polimerde faz geçişi olmadığında, diyagram X eksenine paraleldir ve t birim zaman, q ısı cinsinden verilen ısı akışıdır [447]. DSC termogramında, camısı geçiş (T_g) sıcaklığın altında polimer sert cam gibi davranır (ortamda polimer yumuşak ve elastomerik hale geldiği sıcaklık iken). Bu sıcaklık çok önemlidir ve teknik olarak polimerin kimyasal yapısı, ana zincirin yapılandırılması ve yan zincirlerin uzunluğu, kristalleşme derecesi ve dallanma derecesi gibi faktörlere bağlıdır. En yüksek nokta genellikle kristalleşme sıcaklığı (T_c)'dır. Polimerin kristal fazı DSC tavaında daha fazla ısıtıldığında, erime sıcaklığına (T_m) ulaşılabilir. Numune eritme sırasında ısıyı emer ve bu nedenle endotermik pik DSC taramasında ortaya çıkar. Amorf polimer kristalleşme ve erime tepe noktaları göstermez, ancak bir camısı geçiş gösterir. T_g , T_c ve T_m , numunenin termal geçmişine büyük ölçüde bağlıdır. Dolayısıyla belirli bir soğutma döngüsünden sonra ilk ısıtma işleminde değil, genellikle ikincisinde termal geçişleri taramak için birkaç DSC termal çevrimi gerçekleştirilir. DSC ölçümleri ayrıca, ne kadar polimer numunesinin kristalin olduğunu belirlemek için de kullanılabilir.

Bu çalışmada, Mettler Toledo DSC1 200W serisi kullanılarak poliöl ve poliüretanların ısıl değişikliklerini belirlemek için DSC analizleri yapılmıştır.

Numuneler dikkatlice tartılarak, yaklaşık 3 mg numune alüminyum kap (40 µl) içerisine konularak;

- Polioller için; -80°C ile 25°C arasında soğutma ısıtma oranı 10°C.dk⁻¹ ve azot akışı 50 ml. dk⁻¹ olacak şekilde,
- Poliüretanlar için; -80°C ile 120°C arasında soğutma ısıtma oranı 10°C.dk⁻¹ ve azot akışı 50nml.dk⁻¹ olacak şartlarda termal olarak analizler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7. DSC ölçümlerinde kullanılan test cihazı

- Termogravimetrik Analizler (TGA)

İlk ısı dengeleme, 1944 yılında P. Chevenard tarafından sağlanmıştır. Modern bir ısı dengeleme, fırın, kontrolör ve bilgisayar tabanlı bir kayıt cihazından oluşmaktadır. Termogravimetrik analiz genellikle, 30°C ila maksimum 2000°C aralığında gerçekleştirilen dinamik TGA ve statik TGA gibi iki tiptedir. TGA sonuçları eğriler şeklinde gösterilmektedir ve TGA eğrilerinin şekli esas olarak ısıtma hızı, numune tutucunun geometrisi, fırın atmosferi gibi bazı faktörlere bağlıdır. Ayrıca miktar, parçacık büyüklüğü, numunenin niteliği ve ambalajlanması gibi numune özellikleri de TG eğrilerini etkileyebilmektedir. Termogravimetrik analiz tekniği (TGA), numune ağırlık değişim eğrisinin analizi ile % verimi

belirlemekle ilgilidir ve yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. TGA metodu, yanma gecikme yapısını, hangi sıcaklıkta ve ne oranda gerçekleştiğinin tespiti esasına dayanarak, organik/inorganik polimerlerin (poliüretan/polimer nanokompozitler) termal kararlılığını değerlendirmek için kullanılmaktadır. Genel olarak polimer omurgalarına katılan alev geciktirici bileşikler dolayısıyla termal kararlılıkları artarak saf polimerlerle kıyaslandığında daha iyi oldukları belirtilmiştir. Isının etkisiyle bozunmaya başlayan polimerden açığa çıkan uçucu birleşenlere/alev besleyici radikaller polimer yüzeyinde meydana gelen kömürleşmiş tabaka bariyer ve üstün bir izolasyon etkisi göstererek yanmayı geciktirerek hatta durdurarak termal kararlılıkta artış meydana getirmiş olmaktadır [299, 446, 448, 449,450].

Bu teknikte sıcaklık önceden belirlenmiş ve tercihen doğrusal bir hızda arttıkça inceleme altındaki sistemin ağırlığındaki değişimi içermektedir. TGA son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır, çünkü otomatik, sürekli kayıt yapan termo-balansların sonuçları çok güvenilir ve doğrudur. Numune kütlesi 1-150 mg aralığında olabilir. Doğru sonuçlar için, yaklaşık 25 mg numune kütlesi tercih edilir, ancak bazen 1 mg toz malzemede mükemmel sonuçlar vermektedir. Polimerler ve elastomerler gibi malzemelerin ısıl bozunma kinetiğini incelemek için kullanılan popüler bir tekniktir, bu nedenle ısıl stabilite ve raf ömrü hakkında bilgi vermektedir.

Diferansiyel termal analiz (DTA) ayrıca termografi olarak da bilinmektedir. Bu numune ve ısıdan etkilenmeyen referans maddenin arasında meydana gelen sıcaklık farkının, fırın sıcaklığının veya zamanın bir fonksiyonu olarak sürekli olarak kaydedildiği tekniktir. DTA taraması sırasında birçok termal etki, füzyon, kaynama, süblimasyon ve buharlaşma gibi fiziksel olaylar endotermik veya ekzotermik olabilir. Diğer yandan bazı entalpik etkiler, ayrışma, oksidasyon, dehidrasyon ve indirgeme gibi kimyasal reaksiyonlarda gerçekleşebilir. Bu entalpik değişiklikler, termogramdaki endo ve ekzo termal bantlar ve tepeler tarafından tespit edilebilmektedir. Örnekleme ve DTA taramasını etkileyen faktörler yaklaşık TGA ile aynıdır. TGA ve DTA'nın tamamlayıcı teknikler olması da ilginçtir çünkü bir tekniğin uygulanmasıyla elde edilen bilgiler çoğu zaman diğer yöntemin

uygulanmasıyla arttırılır. Eşzamanlı TGA/DTA termogramları elde edilebilir, çünkü TGA ve DTA tek bir cihazda toplanmaktadır.

Bu çalışmadaki poliöl ve poliüretanların ısı bozulması termogravimetrik analizler Netzsch STA 44F1A cihazı ile yapılmıştır. Numuneler (40-60 mg), alüminyum kaplara konulmuştur (0,3ml). Numunelerin ağırlıklarındaki kayıp değişimi, azot atmosferi (20 ml/dakika) içinde 40°C'den 600°C'ye 10°C/dk. hızında ısıtılarak termal analizler kaydedilmiştir.



Şekil 3.8. TGA/DTGA ölçümlerinde kullanılan test cihazı

- Alev Geciktiricilik Testi (LOI)

LOI (Limit Oksijen İndeksi), azot ile oksijenden oluşan gaz karışımında yanmayı başlatarak devamını sağlamadaki gerekli minimum % oksijen miktarıdır. LOI (Limiting Oxygen Index) testi, minimum ($O_2 + N_2$) gaz karışımında numunenin yanma koşullarını göstermektedir. Atmosferde bulunan gazlardan N_2 , CO_2 , H_2O vs. yanmayı desteklemezken, %21 oranında bulunan oksijen yanmayı sağlamaktadır. Oksijenin, azota oranı arttıkça havada bazı malzemelerin yanıcılığı artarken, azot oranının fazlalığında sönmektedir. Yanma testleri sınıflandırmalarda baz alınmaktadır. Numunenin alev geciktirici olabilmesi için kendi kendini söndürebilmesindeki limit LOI değerinin 26'dan büyük olması gerekmektedir. Ayrıca numunenin yanmaya devam ettiği minimum oksijen değerinde en az 3 dakika yanması gerekmektedir. Standart şartlarda 23°C sıcaklığa sahip ortamda ($O_2 + N_2$)

gaz karışımı standardize edilmiş şeffaf cam boru bacanın içerisine düşey şekilde mandal yardımıyla tutturulmuş numuneye gönderilir. 2cm alev uzunluğundaki belirlenmiş alev numunenin üst ucuna yaklaştırılarak 10sn. temas ettirilerek 10sn. çekilir alev takip edilerek kendi kendine yanıp yanmadığı gözlemlenerek 5 set şeklinde tekrarlanır. Standart sayıdaki örneklerle denemeler yapılarak, yanmakta olan örnek için gerekli olan minimum O₂ konsantrasyonu % oksijen hacim kullanılmaktadır. Test örneğinin yanma davranışına göre önceden belirlenerek elde edilmiş sınırlarla, alev geciktiriciliğin sınıflandırması LOI [451] standartları ile karşılaştırılmaktadır.



Şekil 3.9. LOI ölçümlerinde kullanılan test cihazı

LOI testi, malzemenin yanmaya devam edeceği minimum oksijen miktarı;

$$\% \text{ LOI} = \frac{\text{O}_2 \text{ Hacmi}}{(\text{O}_2 \text{ Hacmi} + \text{N}_2 \text{ Hacmi})} \times 100 \quad (3.5)$$

olarak düşünülmeyle birlikte, ASTM D2863-13 standardına göre aşağıdaki formüle göre yüzde hacim cinsinden hesaplanan oksijen indeksi LOI;

$$\text{LOI} = C_F + kd \quad (3.6)$$

k = Ölçüm faktörü

C_F = Oksijen konsantrasyonu yüzde hacimde

d = Kullanılan oksijen konsantrasyonları yüzde hacim cinsinden arasında aralık

Alev geciktirilmesinin tayini için farklı test metodları geliştirilmiştir. Bu testlerin sonuçları yapan kişinin hasssiyetiyle farklılıklar göstermekle birlikte, polimer malzemenin boyutlarına, ortamdaki rutubet miktarına ve havalandırma koşullarına bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Bu nedenle standardize şartlarına dikkat edilmelidir [290, 299].

Polimerik Malzemeler İçin Alev Geciktirme Testleri;

1. Tutuşabilirlik
2. Alev Yayılım (yüzeyin alev alabilmesi)
3. Duman Yoğunluğu
4. Dikey Yanma (UL94-Plastik Malzemelerin Tutuşabilirliğinin Güvenliği Standardı)
5. Yatay Yanma (UL94)
6. Kül Oranı Tayini
7. Limit Oksijen İndeksi LOI (ASTM D2863-13)
TS 1116-2 (EN ISO 4589-2) ve TS 1116-3 (EN ISO 4589-3 Kasım 2001);
Plstikler - Oksijen indisi ile yanma davranışının tayini
8. Kesik koni kalorimetresi (ASTM E 1354)

LOI testi yöntemi ile malzemenin alev alması yanma karakteristiğini görebilme, pratikliği, gerekli numune miktarlarının az olması ve tekrarlanabilir bir test olması nedeniyle en çok tercih edilen test metodlarından birisidir. LOI test metodunun amacı, oksijenin %5'den çok olduğu havada bile yanmayan malzemelerin tanınmasıdır. Bilinen organik malzemelerin LOI değerleri 14-30 aralığındadır. 26'dan büyük LOI değerine sahip olan malzemeler, hava ortamında kendisini söndürebilen malzemeler olarak kabul edilmektedirler. Yanmaya dirençlidir kabul edilirler. LOI değeri ne kadar yüksekse, malzeme o kadar az yanıcı olur. Bilinen ilk olarak 1970'lerin ortalarında Van Krevelen bir polimerin yanma karakterini ve LOI değerini

hesaplamıştır [289]. Polimer malzemelerin yanma davranışlarını belirlemek için kullanılan LOI testini daha sonra Mark (1975) yılında kullanmış ve geliştirmiştir [686, 688].

Bu çalışmada sentezlenen poliüretan köpüklerin alev geciktirme özelliklerini belirlemek için yapılan testler, Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Polimer Laboratuvarındaki Şekil 3.8.'de görülen MARES oksijen kısıtlayıcı cihazla oksijen indeksini (LOI), ASTM D2863-13, standartlarına uygun 100x10x10 mm (UzunlukxGenişlikxKalınlıkta) hazırlanmış 3'er adet test örneklerinin ortalaması alınarak ölçülmüştür. LOI testinin bir dezavantajı, kullanılan yüksek oksijen konsantrasyonunun gerçek bir yangın ortamını temsil etmemesidir.

3.1.3.3. Mekanik özellikler için kullanılan cihaz

- Sıkıştırma (Kalıcı Deformasyon) testi

Kalıcı deformasyon, belirli koşullar altında sıkıştırılarak numunenin kalınlığının azalıp azalmayacağını göstergesidir. Numunenin destek ve dayanım kabiliyetinin değerlendirildiği bir özelliğidir. Numunelerin orijinal kalınlığı ölçüldü ardından %10 ve %50 sıkıştırma sağlandı. Numunelerin orijinal kalınlıklarına geri dönüp dönmediklerine bakılarak sonra kalınlıkları tekrar ölçülmüştür. İki ölçüm arasındaki fark, ilk ölçüme oranlanarak % olarak ifade edilen kalıcı deformasyon oranı belirlenmektedir. Kısaca kalıcı deformasyon, numunenin orijinal kalınlığından % olarak kalınlık kaybı olarak ifade edilmektedir. Günümüzde mobilya, araç sektöründe, poliüretan köpük malzemeler hafif, ucuz ve yüksek oranda çarpışma enerjisini absorbe edebildiklerinden dolayı yoğun olarak kullanılmaktadırlar. Poliüretan köpük malzemelerin mukavemet özellikleri pek çok değişkene bağlıdır. Bunlar köpük malzemenin açık/kapalı hücreli olması, yoğunluk, hücrelerin yönleri ve test yükünün yönü olarak sınıflandırılabilir.



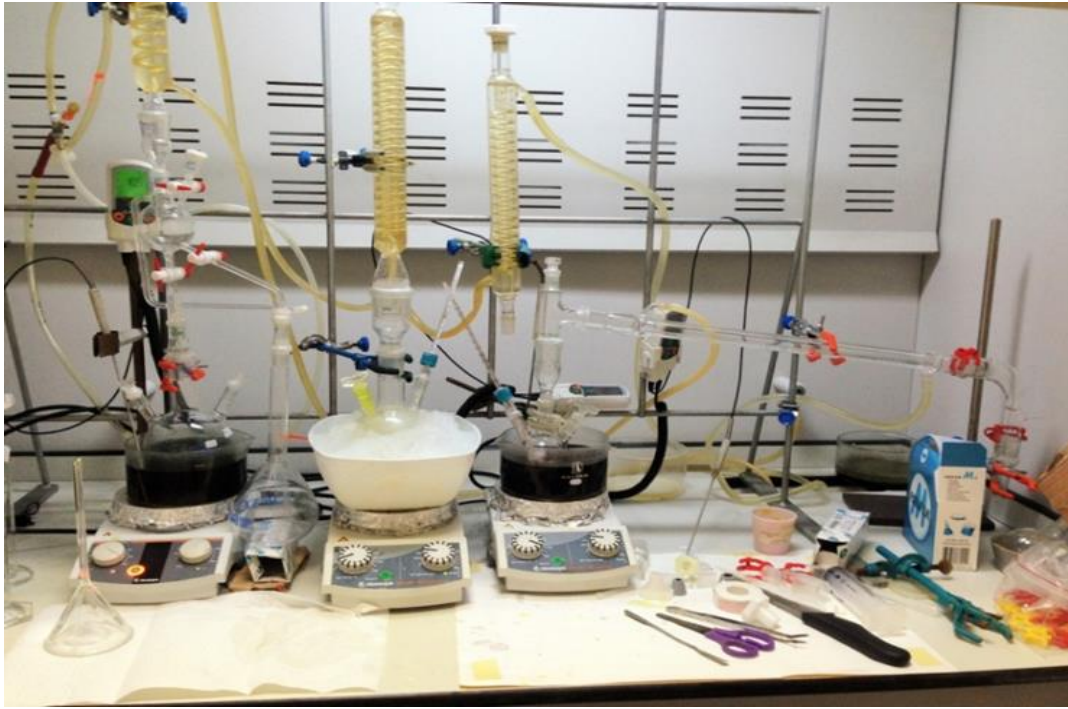
Şekil 3.10. Sıkıştırma (Kalıcı deformasyon) testi için kullanılan cihaz

Üretim aşamasında köpük malzemelerin değişkenler karşısında mukavemetlerinin değişiminin gerekliliği önemli olduğundan pek çok çalışma yapılmıştır [452, 453, 454]. Bu test yöntemi köpük malzemelerin mekanik davranışlarını belirlemek için kullanılmıştır. Mekanik davranışları üzerindeki yoğunluk ve deformasyon etkilerini bulmak için PPPU, PSiTh ve PSiAm köpükler tek yönde test edilmiştir; köpüğün yükselme yönü yükseklik (R) olarak belirlenmiştir. Sentezlenen poliüretan köpüklerin kalıcı deformasyon davranışlarının karakterize edilebilmesi amacı ile her üç yoğunluktaki poliüretan köpükler ASTM D1621-16 standardı kullanılarak 50x50x50mm boyutlarında test numuneleri hazırlanmıştır. Yoğunluğun, mukavemet üzerindeki etkilerinin anlaşılabilmesi için her test numunesi yükseklik R yönünde üç tekrar sayısında sıkıştırma testlerine tabi tutulmuşlardır.

Ayrıca bu çalışmada;

- Vakumlu ve Vakumsuz etüv
- Hassas Terazî
- Evaporatör
- Magnetik karıştırıcı ısıtıcı
- Fotoğraf Makinası kullanılmıştır.

3.2. Kimyasal Bileşiklerin (Poliol ve Poliüretanların) Sentezleri



Şekil 3.11. Poliöl sentez düzeneği

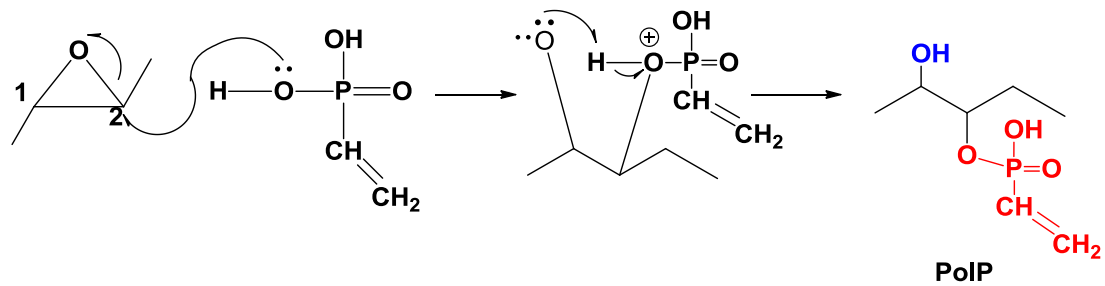
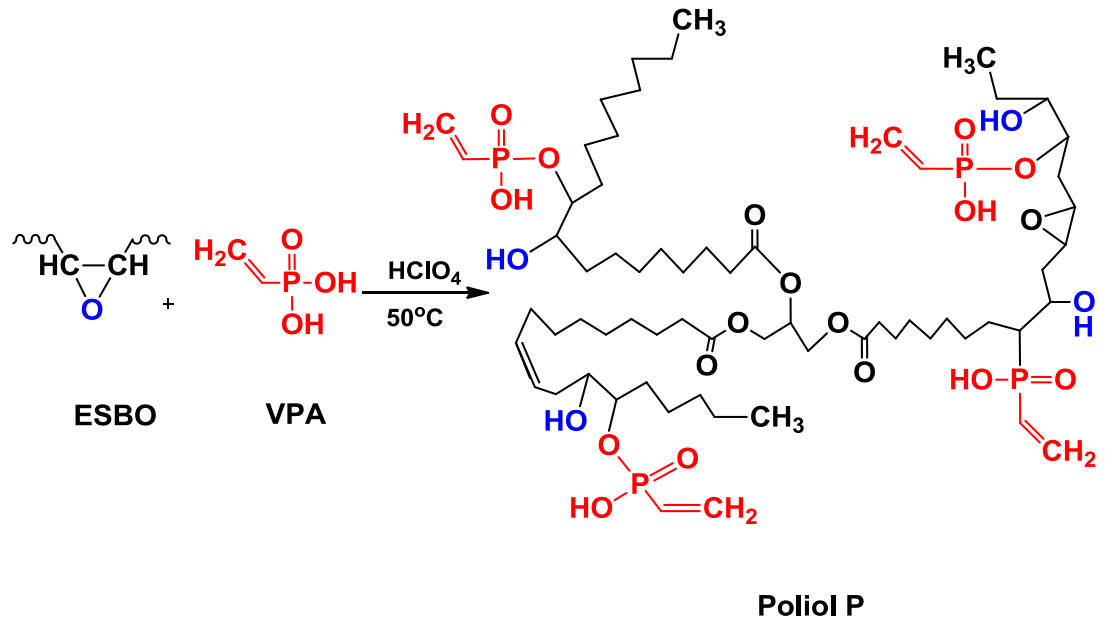
3.2.1. Epoksilenmiş soya yağından poliöl sentezleri

Sentezlenen poliollere sırasıyla FTIR, NMR, hidroksil ve asit sayıları, viskozite, GPC, DSC TGA/DTGA testleri uygulanarak karakterizasyon ve termal analizleri yapılmıştır.

3.2.1.1. Vinilfosfonik asit (VPA) ile ESBO halka açma

Fosfor içeren Poliöl (PolP), daha önce literatürde bildirilen prosedürün modifikasyonu ile sentezlenmiştir [455]. 12g (0,013 mol) epoksilenmiş soya yağı ve 7,021g (0,65 mol) vinilfosfonik asit, geri akış kondansatörü, magnetik karıştırıcı ve termometre ile 250 ml'lik yuvarlak tabanlı üç boyunlu reaksiyon balonunda karıştırılarak 50°C'ye ısıtılmış. Azot atmosferi altında 50°C'de reaksiyon karışımının 15 dakika homojenleştirilmesinden sonra, reaksiyonu başlatmak için yavaşça %30 perklorik asit (1,32g, 0,013 mol) karışıma eklenerek ve reaksiyonun tamamlanması

için 12 saat 50°C'de karışmaya bırakılmıştır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra reaksiyona girmemiş perklorik asidi uzaklaştırmak için pH:7 olana kadar sodyum bikarbonat çözeltisi (NaHCO_3) ile yıkanmış. İlk önce organik faz ayrılmış ve susuz magnezyum sülfat (MgSO_4) ile kurutularak, süzülüşve çözücü yüksek vakumda buharlaştırılarak %91,7 verimle viskoz sarı renkli sıvı elde edilmiştir. PolP için hidroksil değerleri 173,17 mgKOH/g olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.12. Vinilfosfonik asit ile ESBO halka açma önerilen reaksiyon mekanizması



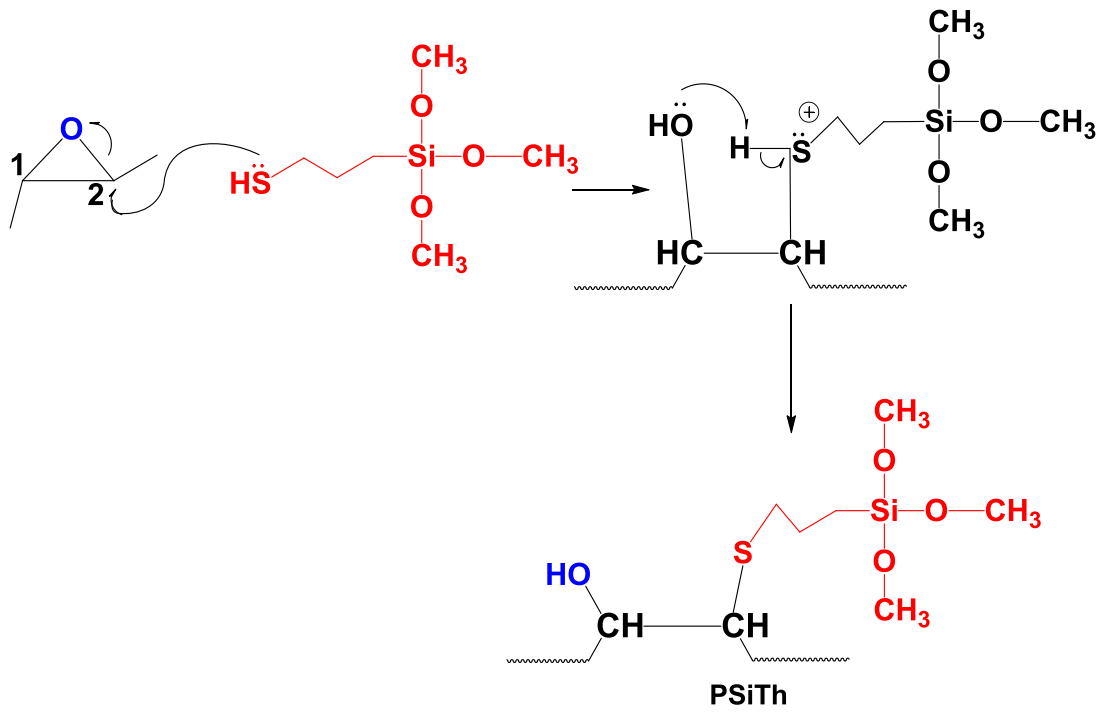
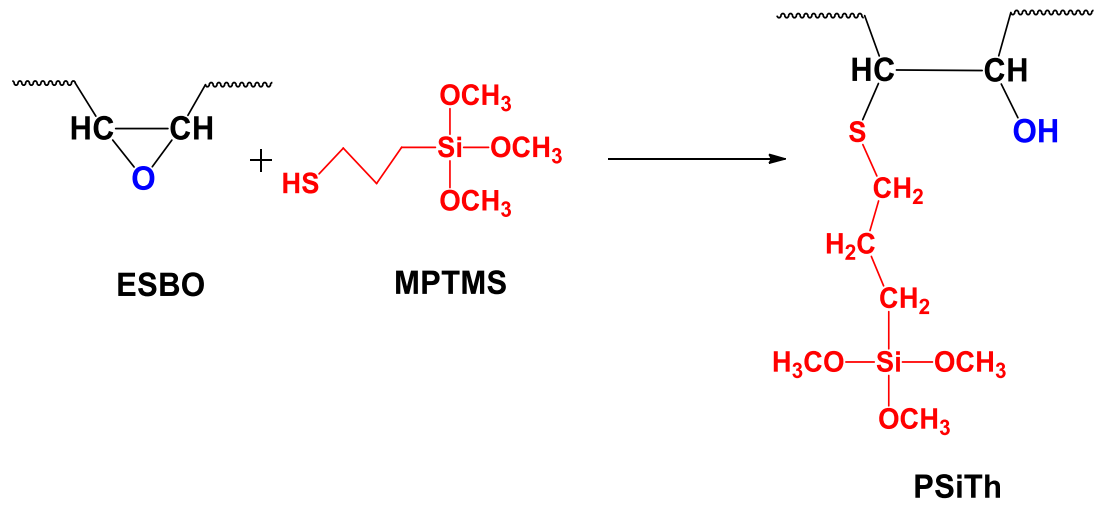
Şekil 3.13. Poliollerin nötrleştirme ve kurutulma işlemi



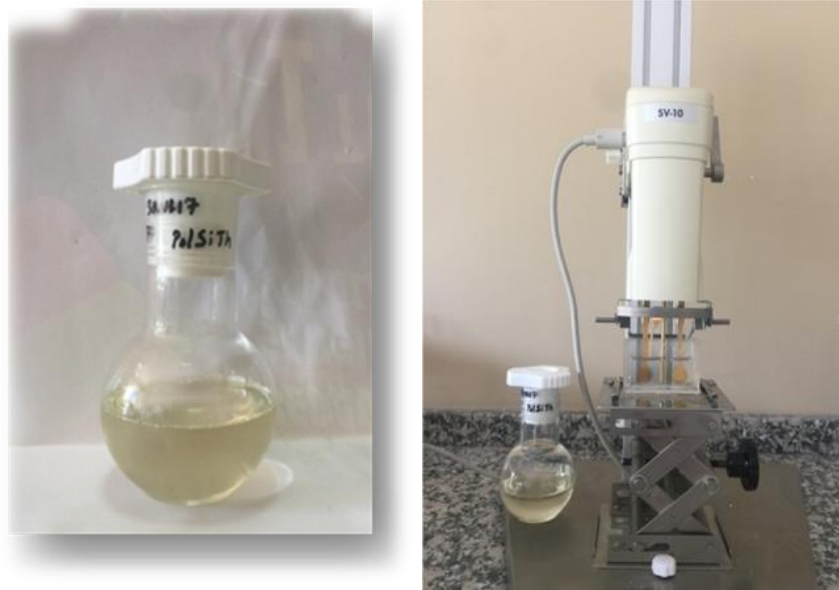
Şekil 3.14. Sentezlenen PolP ve vizkozite ölçümü

3.2.1.2. (3-merkaptopropil) trimetoksisilan (3-MPTMS) ile ESBO halka açma

Epoksilenmiş soya yağı ESBO, 3-MPTMS ile bir geri akış kondansatörü, bir karıştırıcı ve termometre ile donatılmış 250 ml'lik yuvarlak dipli reaksiyon balonu içerisinde silillenmiştir. 4,23g (0,021 mol) 3-MPTMS azot atmosferi altında iki saat süreyle 100 ml etil asetat içerisinde 12 g (0,013 mol) ESBO çözeltisine ilave edilmiştir. 45°C sıcaklıkta azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırma devam ettirilmiştir. Oda sıcaklığına soğutulan karışım nötrleştirme için sodyum bikarbonat çözeltisi ile yıkanarak, organik faz susuz magnezyum sülfat ile kurutulmuş ve süzölmüştür. Daha sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırılarak %88 verimle PSiTh olarak adlandırılan viskoz açık sarı renkte poliöl elde edilmiştir. Poliölün hidroksil değeri 261,53 mgKOH/g olarak ölçülmüştür.



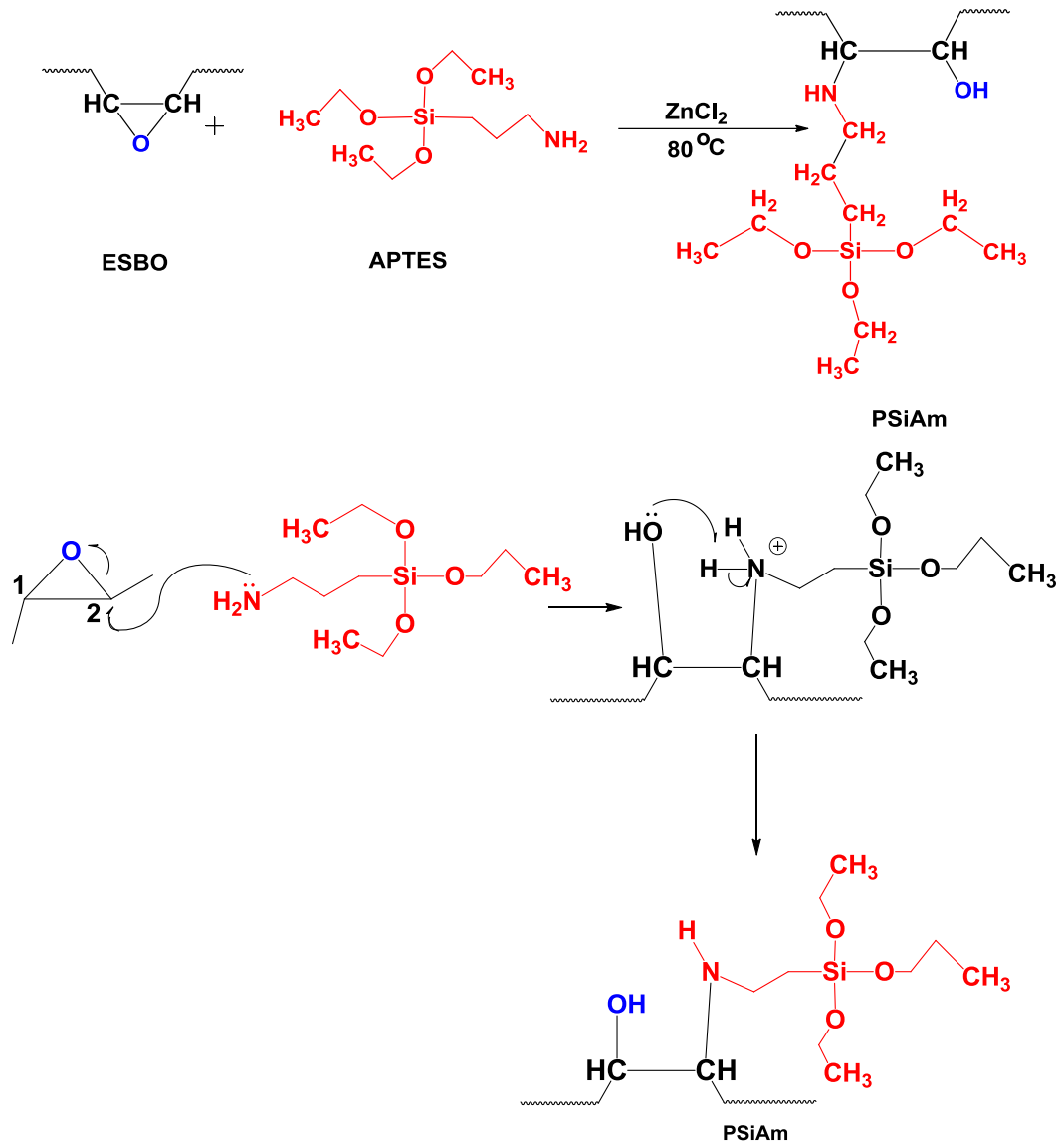
Şekil 3.15. (3-Mercaptopropil)trimetoksisilan ile ESBO halka açılma önerilen reaksiyon mekanizması



Şekil 3.16. Sentezlenen PSiTh ve vizkozite ölçümü

3.2.1.3. (3-Aminopropil) trietoksisilan (3-APTES) ile ESBO halka açma

(3-Aminopropil) trietoksisilanın sililasyon reaksiyonu, bir geri akış kondansatörü, bir karıştırıcı ve termometre ile donatılmış üç boyunlu, 250 ml'lik yuvarlak dibli üç boyunlu reaksiyon balonu içerisinde gerçekleştirilmiştir. 12,00 g (0,013 mol) ESBO, 4,64 g (0,021mol) APTES içerisinde çözdürülerek daha sonra reaksiyonun başlatılması için katalizör olarak bu karışıma 0,30 g (0,002 mol) $ZnCl_2$ ilave edilmiş. Karışım, azot atmosferi altında 4 saat boyunca $80^{\circ}C$ 'de reflux edilmiştir. Soğumaya bırakılarak oda sıcaklığında ayırma hunisine alınarak 300 ml etil asetat karışıma eklenerek çözülmüş. Çözelti sodyum bikarbonat çözeltisi ile nötrleştirilerek organik faz ayrılmış, susuz magnezyum sülfat ile kurutulmuş ve daha sonra süzülerek evaporatörde çözücü uzaklaştırılmıştır. %78 verimle viskoz parlak açık sarı PSiAm olarak adlandırılan sıvı elde edilmiş. Poliolsil değeri 283,74 mg KOH/g olarak ölçülmüştür. Sentezlenen tüm poliollerin hidroksil sayıları ve vizkoziteleri Tablo 4.1'de listelenmiştir.



Şekil 3.17. (3-Aminopropil)trietoksisilan ile ESBO halka açılma önerilen reaksiyon ve mekanizması



Şekil 3.18. Sentezlenen PSiAm ve viskozite ölçümü

3.2.2. Poliüretan köpük sentezleri

Sentezlenen polioller PolP, PSiTh, PSiAm ile MDI'n reaksiyonuyla poliüretan köpükler elde edilmiş, FTIR, DSC, TGA/DTGA, SEM, XRD, sıkıştırma ve LOI testleri uygulanmıştır.

3.2.2.1. Tek adım yöntemi ile poliüretan köpük sentezleri

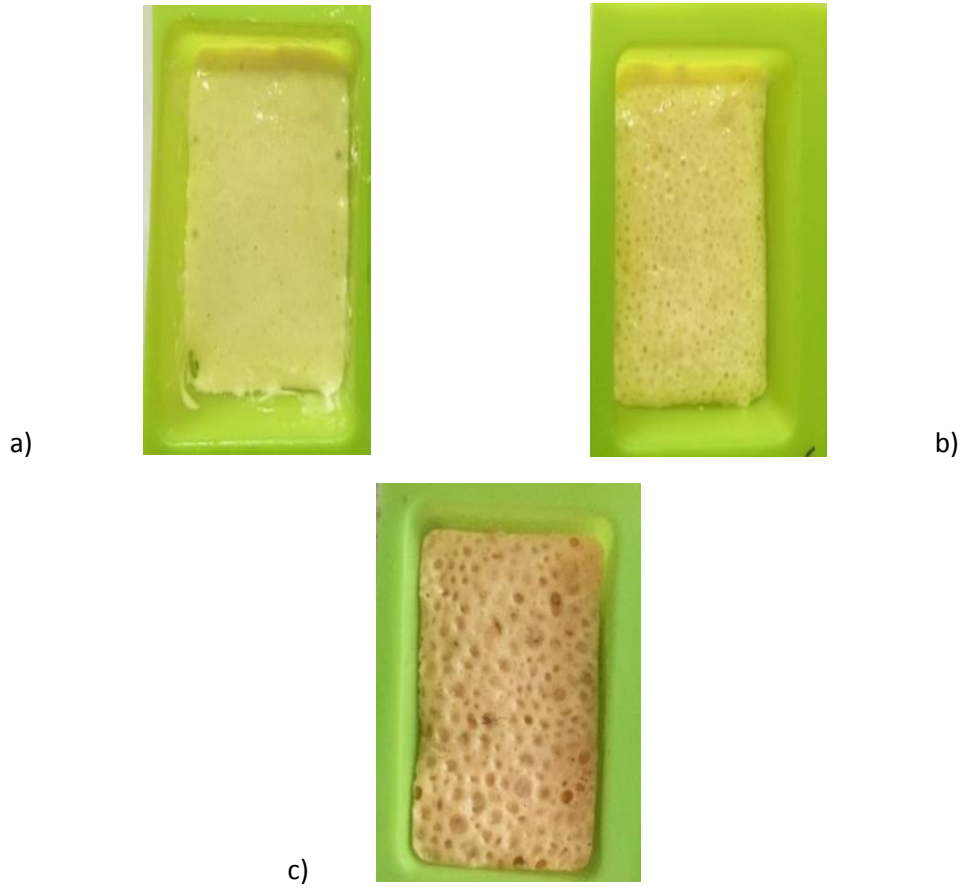
- Poliöl ve MDI kullanılarak poliüretan köpük (PUF) sentezleri

Oda sıcaklığında PolP ile 4,4'-metilen bis(fenilizosiyanat) (MDI)'ın karıştırılmasıyla poliüretan köpüğü hazırlamak için tek adım yöntemi ile karıştırma işlemi kullanılmıştır. 200-500 mg arasında başlanarak hesaplanan MDI miktarı, 70°C'de temiz bir cam plaka içerisinde eritilmiş ve 5 dakika boyunca 1,00 g PolP ile elle karıştırılarak daha sonra serbest artış için bırakılarak, oda sıcaklığında hızlı gaz çıkışı tamamlanması için önce 2 saat, daha sonrasında 60°C'de etüvde 24 saat çapraz bağ reaksiyonunun tamamlanması sağlanarak kalıptan çıkarılmış, 1 hafta oda sıcaklığında bekletilerek PPPU köpük elde edilmiştir (Şekil 3.23.). Poliölün OH işlevselliğine bağlı gereken MDI miktarı (Denklem 3.7)'den hesaplanmıştır:

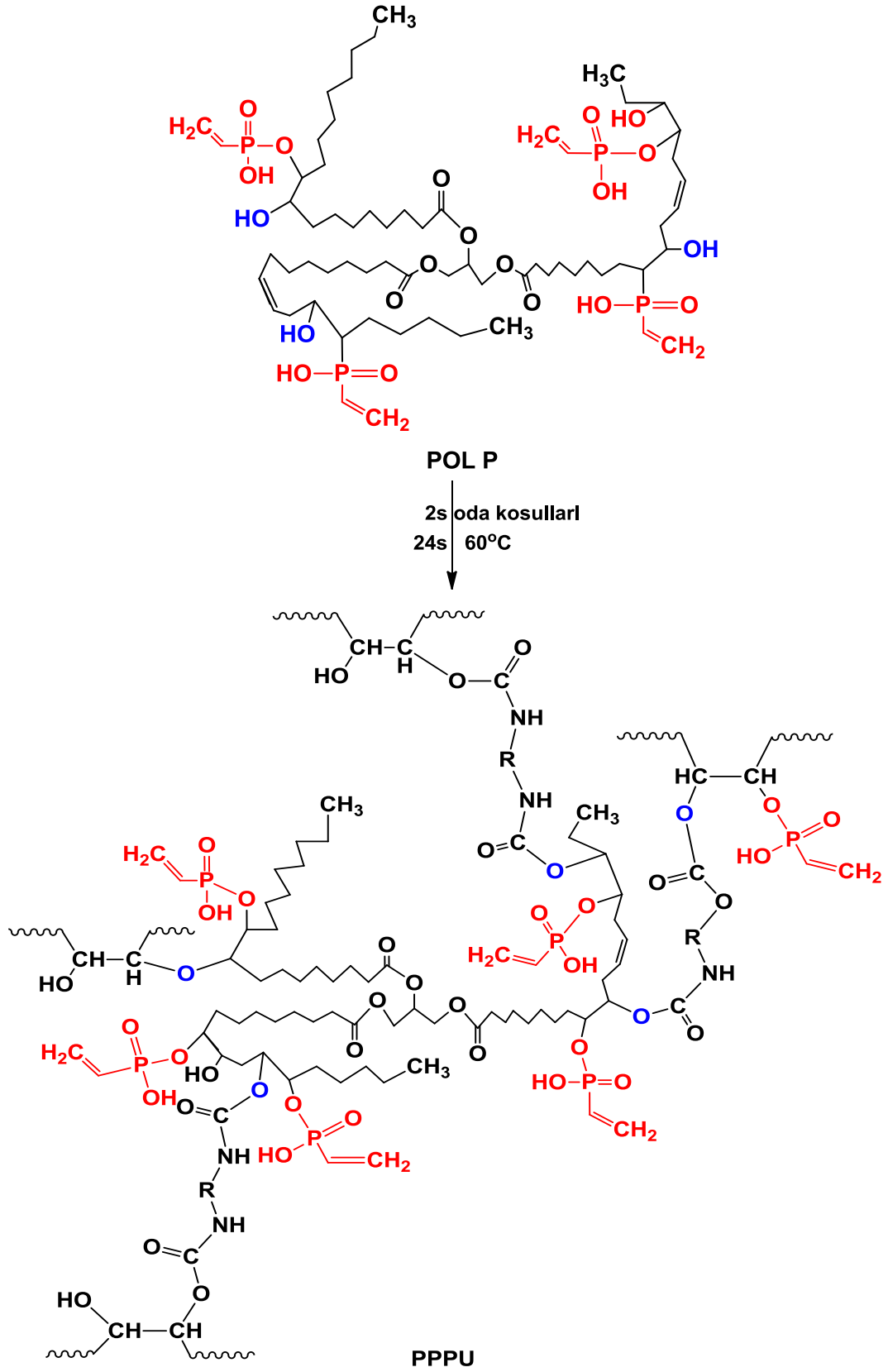


Şekil 3.19. Poliüretan köpük denemeleri

300mg'dan az ya da fazla MDI kullanıldığında poliüretan köpük elde edilemediği Şekil 3.19.'da olduğu gibi gözlemlenmiş. 300mg MDI kullanılarak elde edilen poliüretan köpükler Şekil 3.19.'da gösterilmiştir. Poliüretan köpük oluşumunda en önemli kriterler jelleşme reaksiyonu ile gaz reaksiyonunun hızlarının optimum noktada tutulmasıdır. Aksi takdirde eğer gaz reaksiyonu çok hızlı gerçekleşirse, karışım istenilen mukavemeti sağlayacak yapıya gelmeden, oluşan CO₂ yapıdan uzaklaşacak ve yapı içerisinde eşit büyüklükte olmayan hücreler, büyük yarıklar, parçalanmalar ve çökme meydana gelecektir.

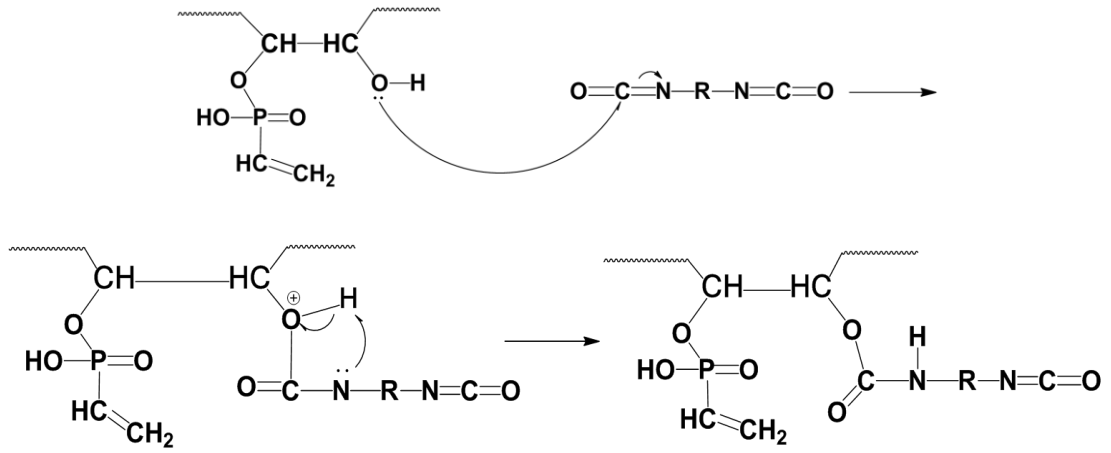


Şekil 3.20. Serbest atış yöntemi ile a) jelleşme, b) gaz çıkışı ve hacim artışı c) köpük oluşum aşamaları



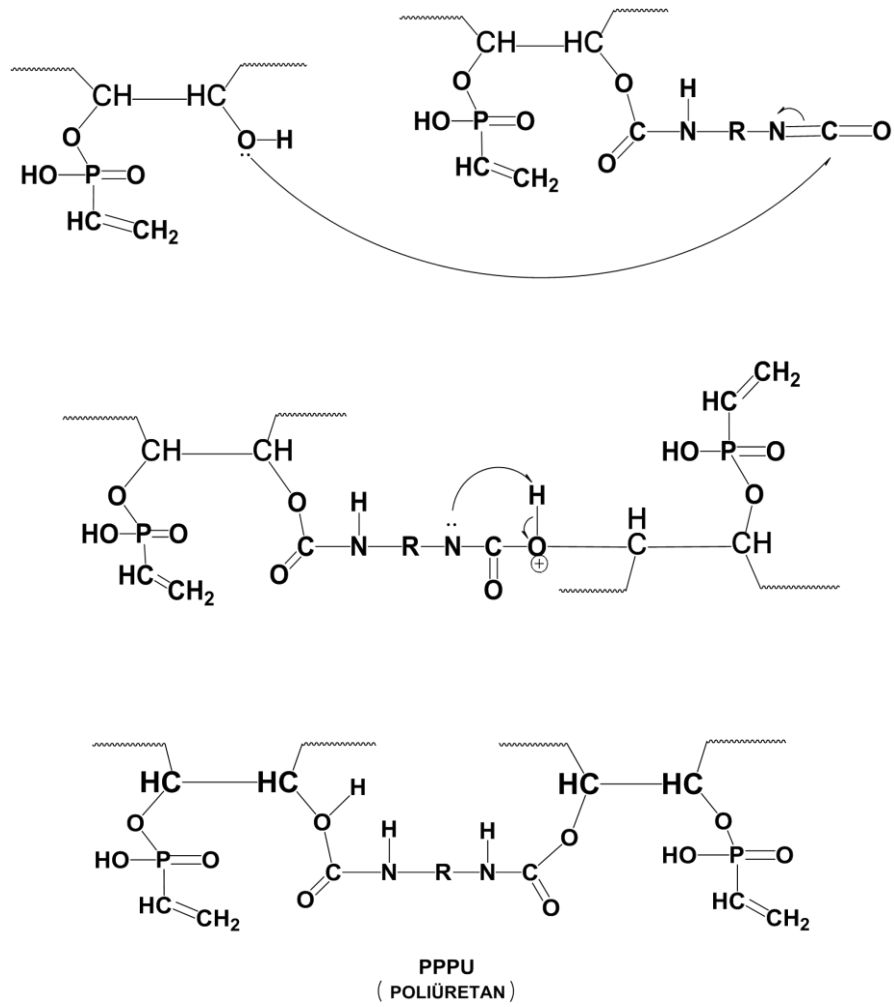
Şekil 3.21. PolP ile MDI kullanılarak poliüretan köpük PPPU önerilen sentez reaksiyonu

1. Aşama:



1. Asama sonlanır

2. Aşama:



Şekil 3.22. PolP ile MDI poliüretan köpük PPPU önerilen reaksiyon mekanizması

1. **Aşama:** İzosiyanattaki karbon atomu elektronegatiflikleri kendisinden fazla olan N ve O atomundan dolayı elektropozitif karakter sergileyeceğinden saldırıya açıktır ve nükleofilik saldırı alır.
2. **Aşama:** Yeni bir izosiyanatın yerine 1. Aşama sonunda oluşan ürünün diğer karbon atomu tekrar baştaki poliöl tarafından saldırı alarak poliüretan sentezlenmiş olur.

Köpük için optimum NCO/OH mol oranı 1,20/3,54. 1,00 g PolP için 0,30 g MDI (NCO grubunun sayısı 1,20'dir) (OH grubunun sayısı 3,54). Köpük sertliği artan molar oranla artmıştır. FTIR 2245-2268 cm^{-1} 'de izosiyanat pikini gözlemleyerek gerekli MDI miktarını izlemek için de kullanılmıştır.



Şekil 3.23. PolP ile MDI'dan elde edilen rijit köpük PPPU

Yukarıda Bölüm 3.2.1.'de sentezlenen poliollerin poliüretanları, çözücü ve katalizör kullanılmadan tek-adım yöntemi ile elle karıştırılarak hazırlanmış. Tek adımda, tipik olarak 0,3 g MDI, 50°C'de eritilmiş daha sonra 1,0 g PSiTh homojen karışım elde edilene kadar elle karıştırılmış ve sonra temiz bir cam plaka üzerine dökülerek 65 °C'de muhafaza edilmiştir. Cam plaka bir etüve konularak, 18 saat 65°C'de tutulmuş. Daha sonra 1 hafta süreyle oda sıcaklığında beklemeye bırakılmış. Hazırlanan PUrijitköpük PUSiTh olarak adlandırılmıştır. Aynı prosedür farklı NCO/OH oranlarıyla aşağıdaki (Denklem 3.7) formülü kullanılarak tekrarlanmıştır:

$$NCO/OH = M_{NCO}W_{NCO}/[\Sigma M_{OH}W_{OH} + (2/18)W_{H_2O}] \quad (3.7)$$

M_{NCO} = 1 gram izosiyanattaki izosiyanat gruplarının sayısı

W_{NCO} = İzosiyanatın ağırlığı (g)

M_{OH} = 1 gram poliolde bulunan hidroksil gruplarının sayısı

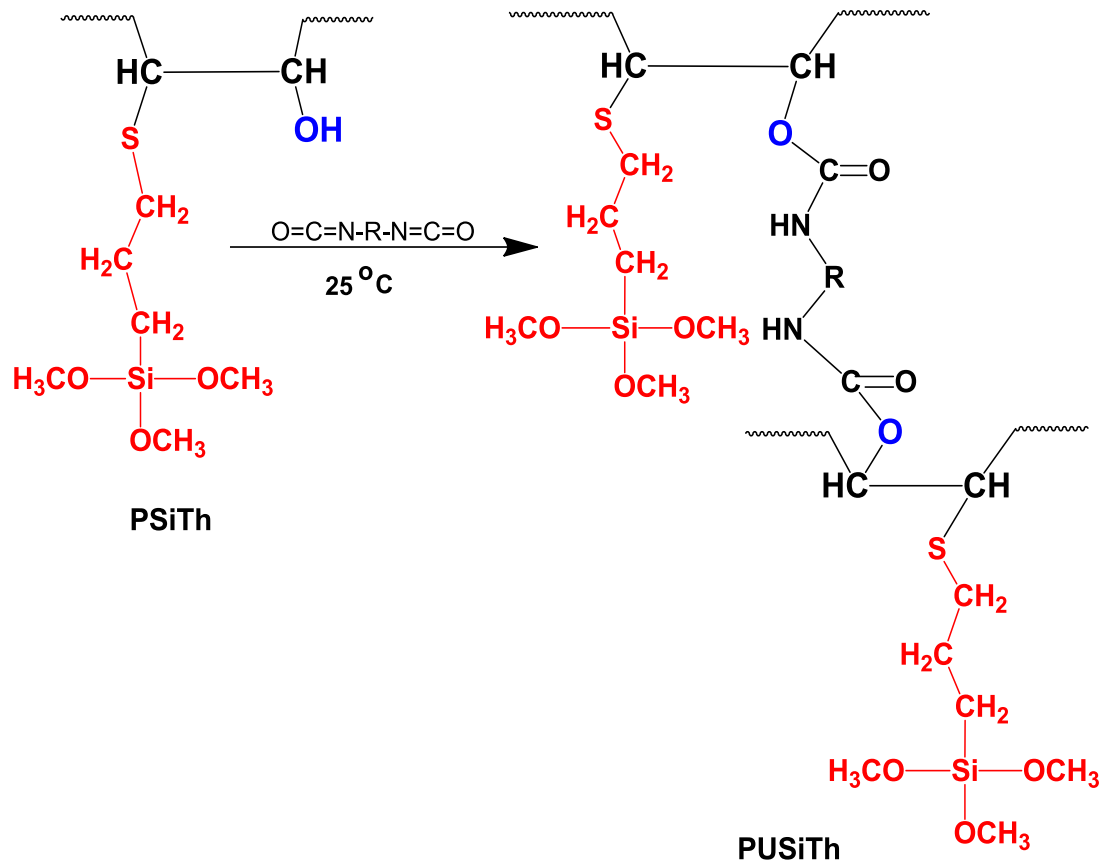
W_{OH} = Poliolün ağırlığı(g)

W_{H_2O} = Suyun ağırlığı(g)

Tablo 3.1. PU hazırlamak için NCO/OH molar oranı.

Poliol (g)	OH grup sayısı	MDI (g)	NCO grup sayısı	NCO/OH mol oranı
1.0	3.54	0.2	0.2x4 = 0.8	0.8
1.0	3.54	0.3	0.3x4 = 1.2	1.2
1.0	3.54	0.4	0.4x4 = 1.6	1.6
1.0	3.54	0.5	0.5x4 = 2.0	2.0
1.0	3.54	0.6	0.6x4 = 2.4	2.4
1.0	3.54	0.7	0.7x4 = 2.8	2.8
1.0	3.54	0.8	0.8x4 = 3.2	3.2

NCO/OH molar oranı 0,8 den azdı ve PU tabakaları 0,5 ten daha yüksek olduğunda oluşamazdı, tabakalar kırılğan hale geldi (Şekil 4.2.). Fazla MDI karışımdan alınan örnekler FTIR ile izlenerek aşağıdaki (Şekil 3.24.) reaksiyona göre PUSiTh rijit köpük (Şekil 3.25.) elde edilmiştir.

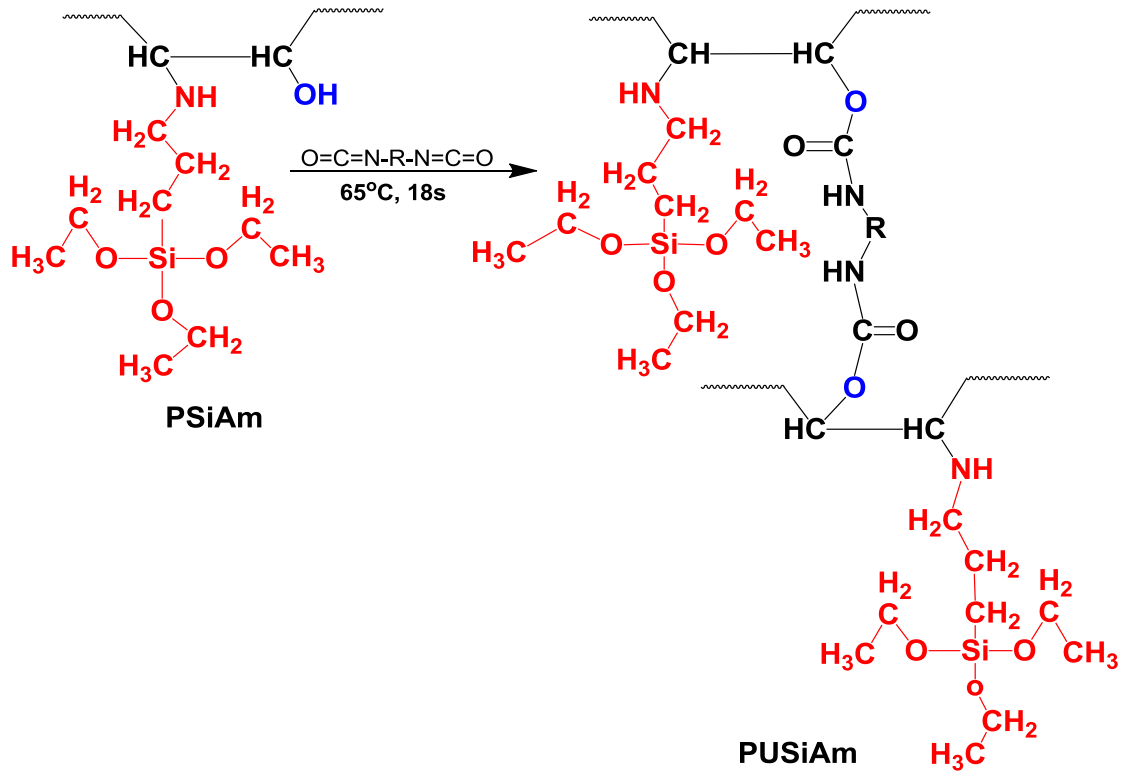


Şekil 3.24. PSiTh kullanılarak PUSiTh poliüretan önerilen sentez reaksiyonu



Şekil 3.25. PSiTh ile MDI'dan sentezlenen rijit köpük PUSiTh

Yukarıda Bölüm 3.1.1.2.'de belirtilen poliöl PSiAm'nin poliüretanı, çözücü ve katalizör kullanılmadan tek adım yöntemi ile elle karıştırılarak hazırlanmıştır. Tek adımda, tipik olarak 0,3 g MDI, 50 °C'de eritilmiş daha sonra 1,0 g karışım elde edilene kadar elle karıştırılmış ve temiz bir cam plaka üzerine dökülerek 65°C'de muhafaza edilmiştir. Cam plaka etüve konularak 18 saat 65°C'de tutulmuş. Hazırlanan PU rijit köpük PUSiAm olarak adlandırılmıştır. Aynı işlem, (Denklemler 3.7) hesaplamasına dayalı olarak farklı NCO/OH oranları ile tekrarlanmıştır:



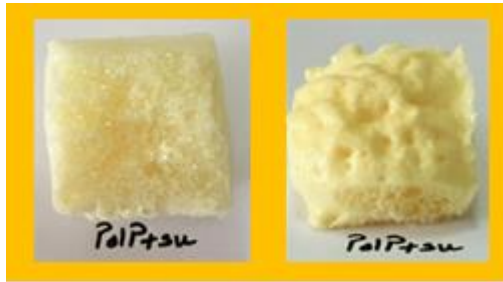
Şekil 3.26. PSiAm kullanılarak poliüretan PUSiAm önerilen sentez reaksiyonu



Şekil 3.27. PSiAm ile MDI rijit köpük PUSiAm

- Köpürtme ajanı-su kullanılarak poliüretan sentezleri

Yukarıda Bölüm 3.2.1.1.'de sentezlenen poliol PolP'den elde edilen poliüretan, çözücü ve katalizör kullanılmadan tek adım yöntemi ile elle karıştırılarak hazırlanmıştır. 1g PolP ile 0,3g MDI 2dk. hızlıca karıştırılmış ve hesaplanan miktarda 15mg deiyonize su eklenerek 5 dk. daha karıştırmaya devam edilerek, 10 dk. oda sıcaklığında, daha sonra 60°C 400 mbar vakumlu etüvde 24s bekletilmiştir. PolP kullanılarak PPPU köpük elde edilmiştir.



a)



b)

Şekil 3.28. a) PolP ile MDI ve su rijit köpük PU

ve

b) PSiAm ile MDI ve su rijit köpük PU

Yukarıda Bölüm 3.2.1.2.'de sentezlenen poliol PSiTh'den elde edilen poliüretanı, çözücü ve katalizör kullanılmadan tek-adım yöntemi ile elle karıştırılarak hazırlanmış. Tek adımda tipik olarak 0,3 g MDI, 50°C'de eritilmiş ve daha sonra 1,0 g PSiTh ve bu karışıma 20 mg deiyonize su ilave edilerek, homojen karışım elde edilene kadar elle karıştırılmışdaha sonra temiz bir cam plaka üzerine dökülerek

65°C'de muhafaza edilmiştir. Cam plaka vakumlu etüve konularak 18 saat 65°C, 650 mbar basınçta tutulmuş. Hazırlanan PU rijit köpük PUSiTh olarak adlandırılmıştır.

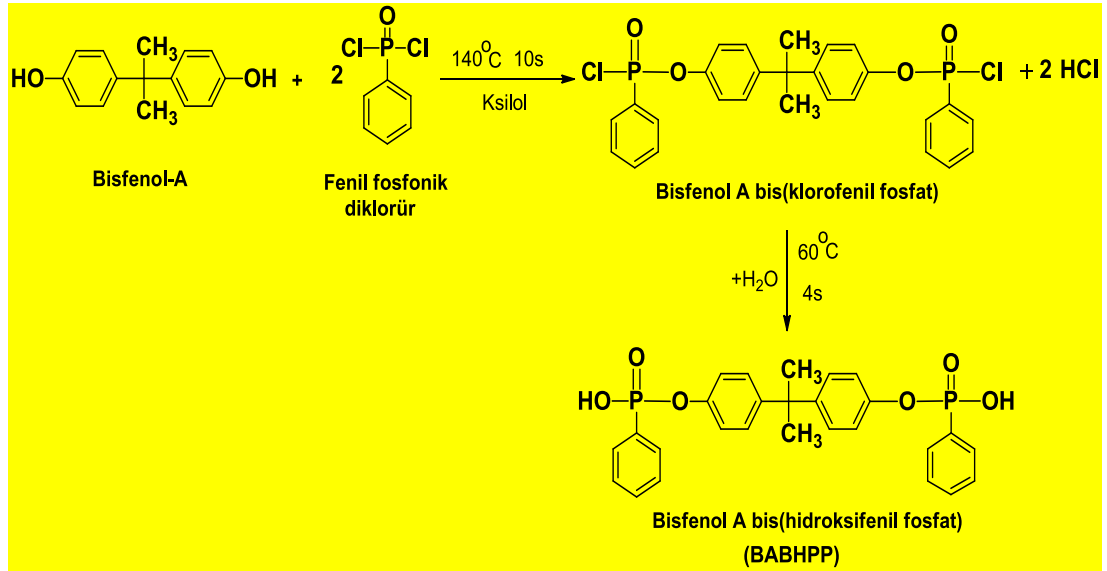
Yukarıda Bölüm 3.2.1.3.'de sentezlenen poliol PolSiAm'den elde edilen poliüretan, çözücü ve katalizör kullanılmadan tek adım yöntemi ile elle karıştırılarak hazırlanmıştır. Tek adımda, tipik olarak 0,3 g MDI, 50°C'de eritilmiş, daha sonra 1,0 g PSiAm ve bu karışıma 20 mg deiyonize su ilave edilerek, homojen karışım elde edilene kadar elle karıştırılmış daha sonra temiz bir cam plaka üzerine dökülerek 60°C'de muhafaza edilmiştir.

Cam plaka etüve konularak 18 saat 60°C, 650 mbar basınçta tutulmuştur. Hazırlanan PU rijit köpük PUSiAm olarak adlandırılmıştır. Aynı işlem, (Denklem 3.7)'deki hesaplama dayalı olarak farklı NCO/OH oranları ile tekrarlanmıştır.

3.2.2.2. Prepolimer yöntemi ile poliüretan sentezleri

- Zincir uzatıcı [Bisphenol-Abis(hidroksifenilfosfat)(BABHPP)] sentezi

Bisfenol-A (1 mol) ve fenilfosfonikdiklorür (2 mol) 10 saat boyunca sabit karıştırma ile çözücü olarak ksilen kullanılarak 140°C sıcaklıkta, geri akış kondansatörü, termometre ile üç boyunlu yuvarlak dipli 250 ml'lik reaksiyon balonu içerisinde azot atmosferi altında sentezlenmiştir. Hesaplanan miktarda su (2 mol) ilave edilerek, sabit karıştırma ile 4 saat boyunca 60°C'de ısıtılarak ham ürün deiyonize sıcak su ile yıkanarak süzölmüş ve yapışkan vaks ürün %93 verimle elde edilmiştir [54].



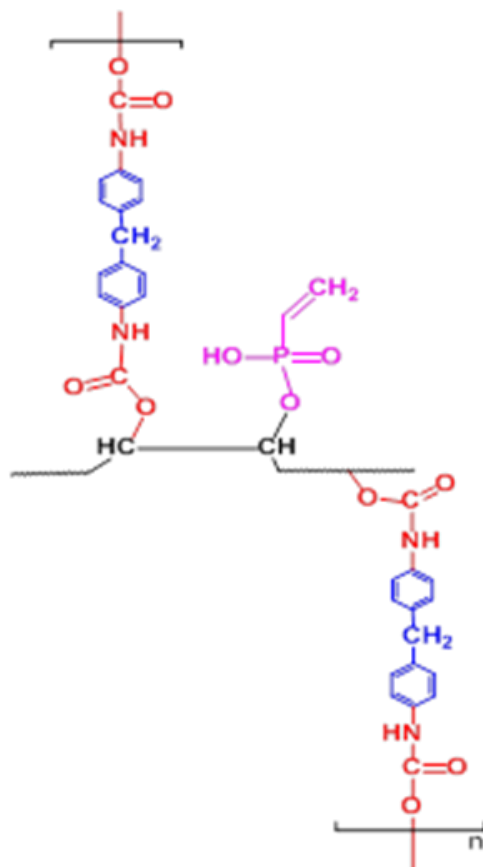
Şekil 3.29. BABHPP sentez reaksiyonu [54].

- PPPUCE poliüretan sentezi

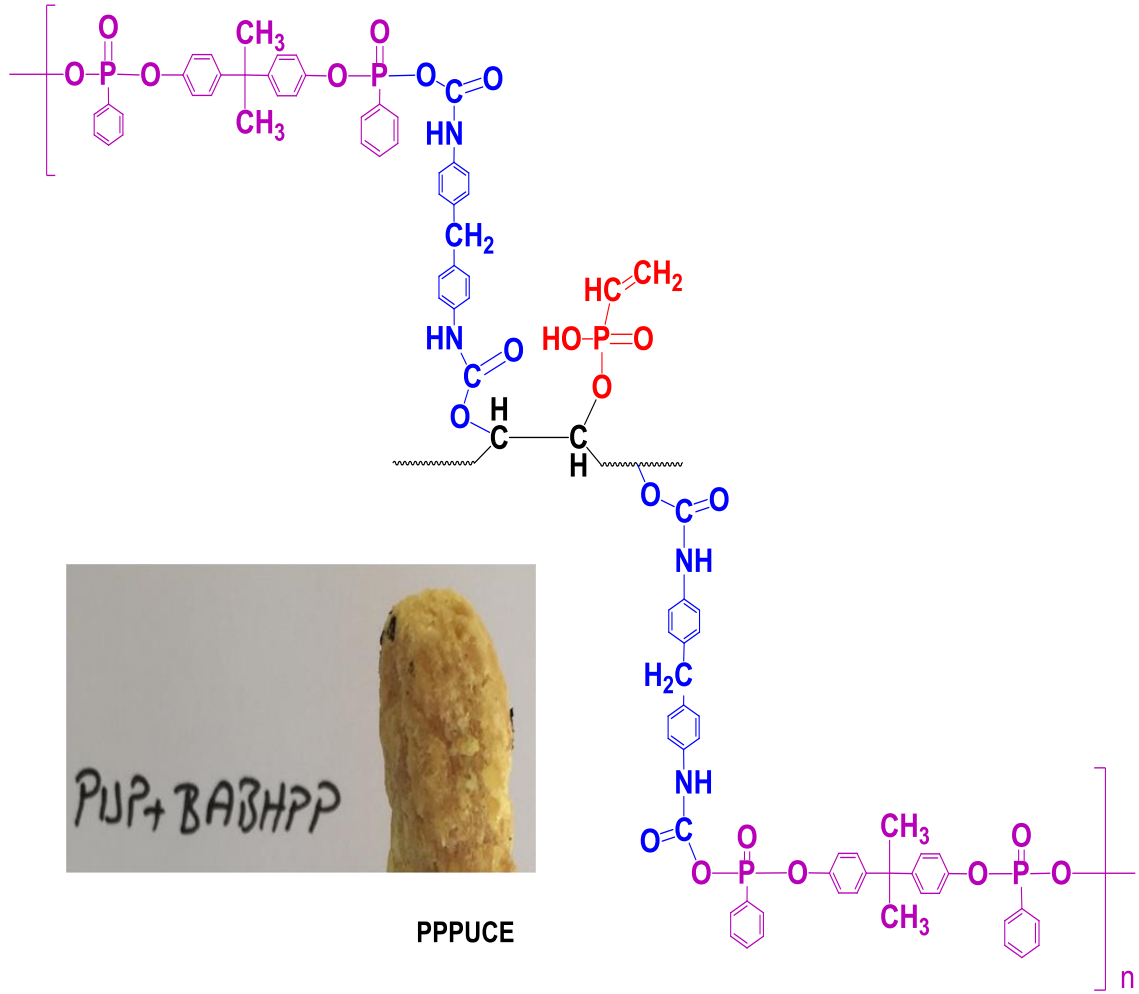
BABHPP literatür [54]'e göre sentezlenmiş ve OH sayısı 14,65 mgKOH/g ölçülerek prepolimer prosedüründe P içeren zincir uzatıcı olarak kullanılmıştır. 1,00 g poliol PolP ve 0,35 g MDI, 3 dakika boyunca 70°C'de elle karıştırılmış ve viskoz prepolimer oluşturulduktan sonra 1,00 g prepolimere 5,30 g BABHPP ve 20 mg deiyonize su ilave edilerek 70°C'de 30 dakika karıştırılmıştır. Karışım 6 saat 70°C'de kurlenmeye bırakılarak PPPUCE olarak adlandırılan rijit köpük elde edilmiştir.



Şekil 3.30. Aynı FTIR verilerine sahip sentezlenen BABHPP örnekleri



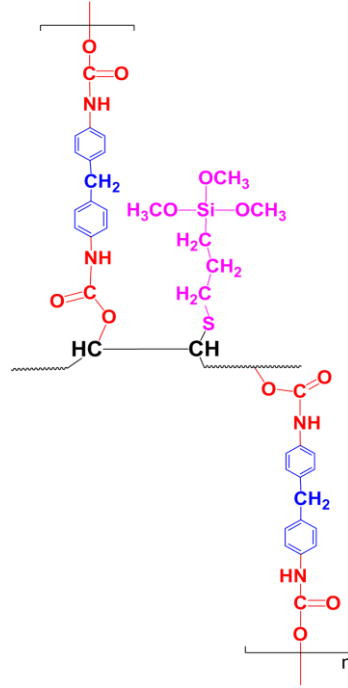
Şekil 3.31. PolP ve zincir uzatıcı BABHPP önerilen prepolimer



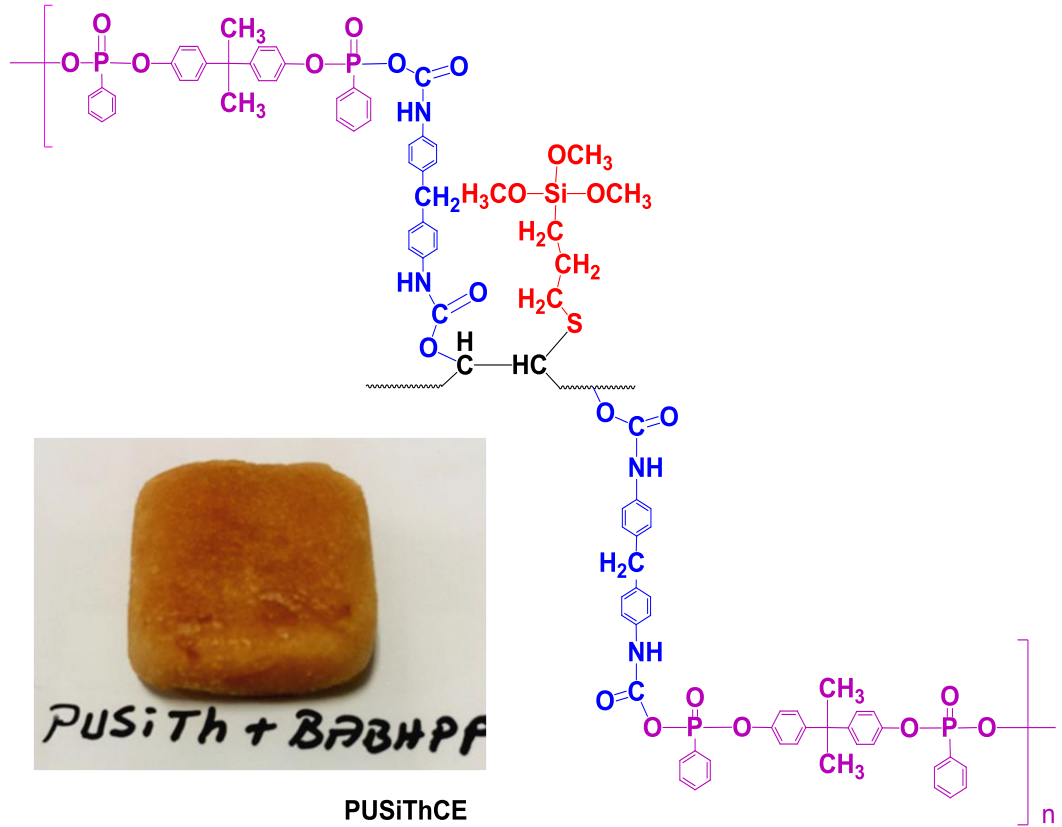
Şekil 3.32. PPPUCE numune, PolP ve BABHPP prepolimer yöntemiyle önerilen PPPUCE polimeri

- PUSiThCE poliüretan sentezi

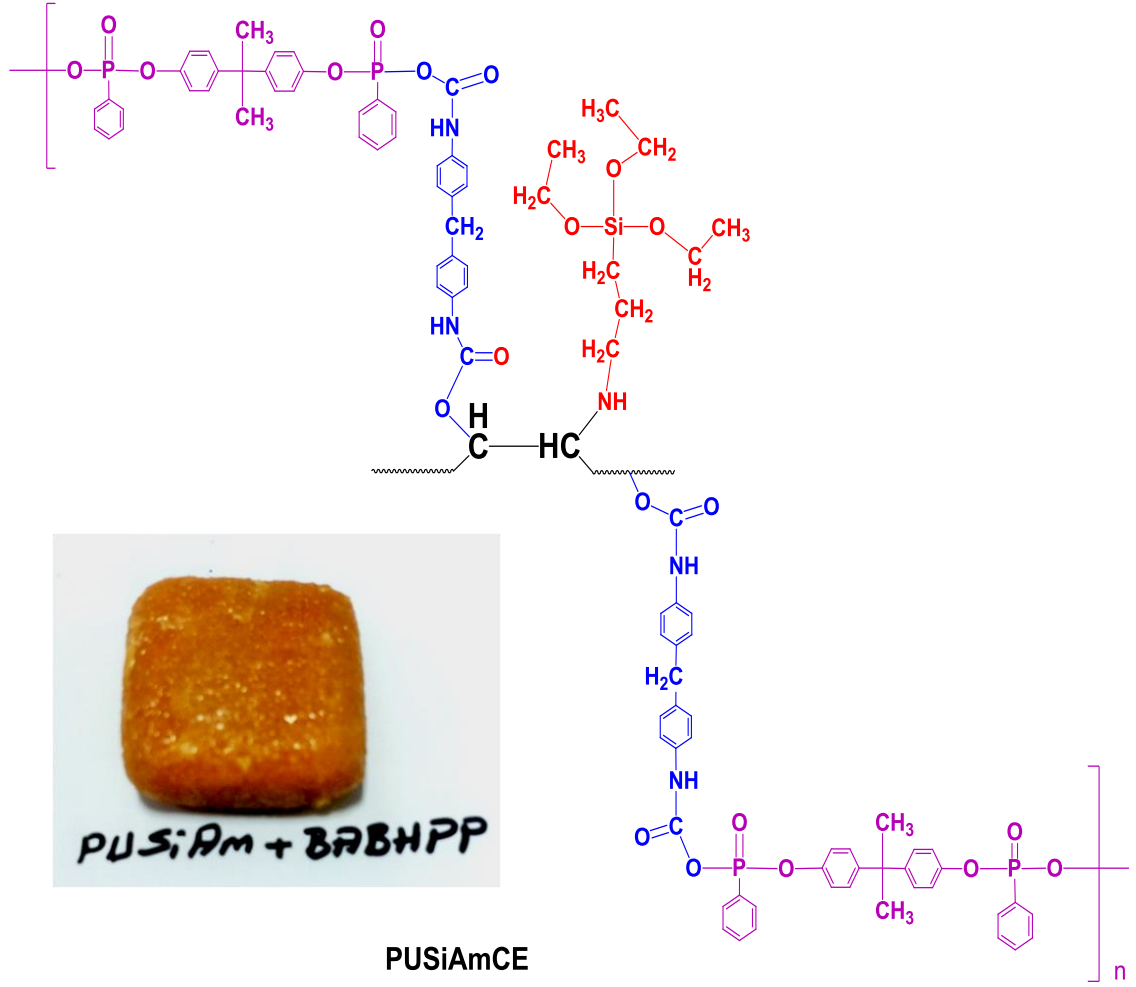
BABHPP literatür [54]'e göre sentezlenmiş ve OH sayısı 14,65 mgKOH/g ölçülerek prepolimer prosedüründe P içeren zincir uzatıcı olarak kullanılmıştır. 1,00 g poliöl PSiTh ve 0,35 g MDI, 90 dakika boyunca 70 °C'de elle karıştırılmış ve viskoz prepolimer oluşturulduktan sonra 1,00 g prepolimere 20 mg deiyonize su ve 5,30g sıvı BABHPP ilave edilerek 70°C homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır. Karışım 6 saat 70°C'de kürlenmeye bırakılmış PUSiThCE olarak adlandırılan rijit köpük elde edilmiştir.



Şekil 3.33. PSiTh ve zincir uzatıcı BABHPP önerilen prepolimeri



Şekil 3.34. PUSiThCE numune, PSiTh ve BABHPP prepolimer yöntemiyle önerilen PUSiThCE polimeri



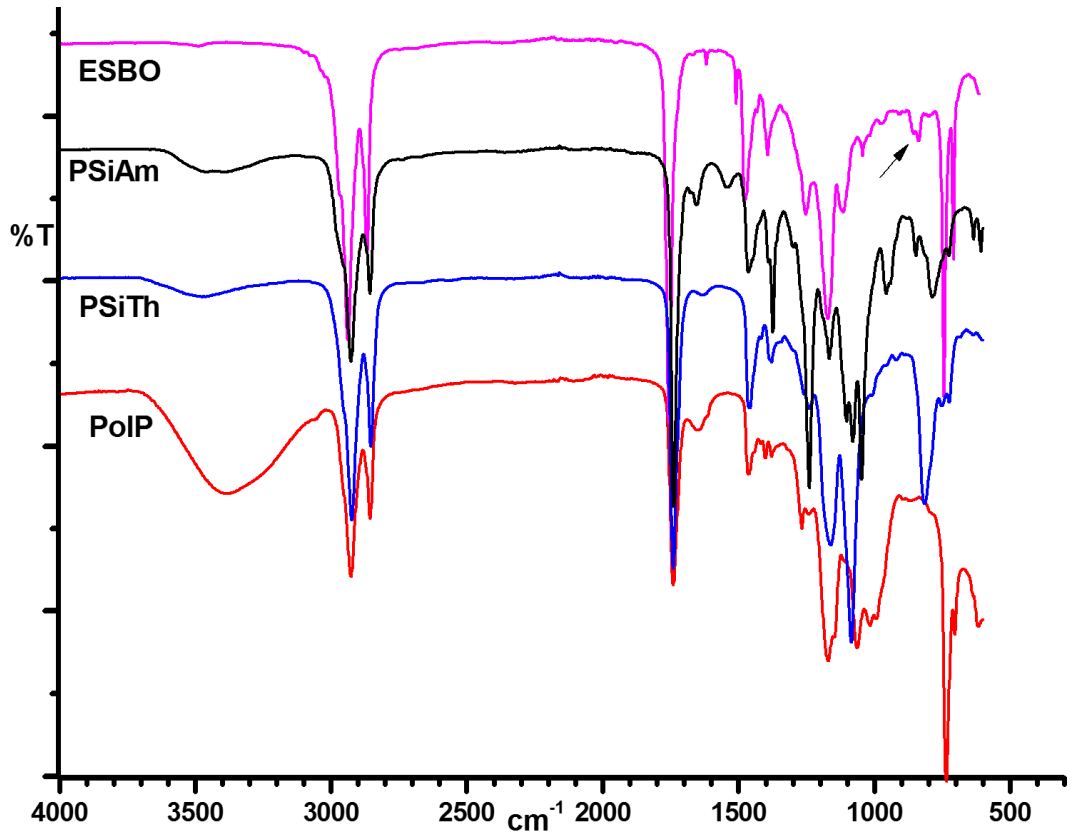
Şekil 3.36. PUSiAm numune, PSiAm ve BABHPP prepolimer yöntemiyle önerilen PUSiAmCE polimeri

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Poliöl ve Poliüretanlara Ait Spektral Veriler

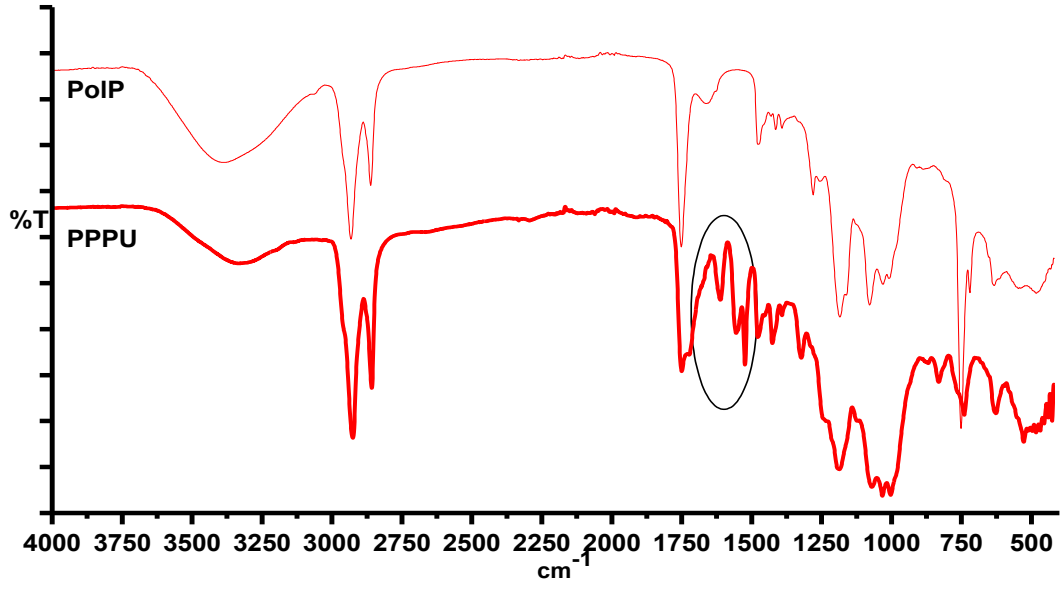
4.1.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektrometresi

Epoksilenmiş soya yağının VPA, 3-MPTMS ve 3-APTES bileşiklerini nükleofilik kaynak olarak kullanarak halka açma reaksiyonları ile sentezlenen bitkisel kökenli poliollerin reaksiyonlarına ait FTIR spektrumları Şekil 4.1.'de verilmektedir. Epoksilenmiş soya yağının karakteristik epoksi pikleri 823 ve 833 cm^{-1} dalga boyunda kaybolması ve $3300\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda yeni hidroksil piklerinin ortaya çıkması, epoksi halkasının bu nükleofilik bileşiklerle açıldığını ve ESBO'nun poliollere dönüştürülmesinin gerçekleştiğini doğrulamaktadır [456]. Sentezlenen PU'larda izosiyanat grubu (-NCO), 2270 cm^{-1} 'de karakteristik bir gerilme sinyaline sahiptir ve poliüretanlardaki izosiyanat kalıntılarının göstergesi olabilir ve eklenen izosiyanat miktarının poliollerle reaksiyonu tamamlamaya yetip yetmediğini belirlemek için kullanılabilir [133, 213]. Yapılan deneyler sonucu elde edilen PolP, PPPU, PPPUCE'a ait FTIR spektrumları Şekil 4.3.'de verilmektedir.

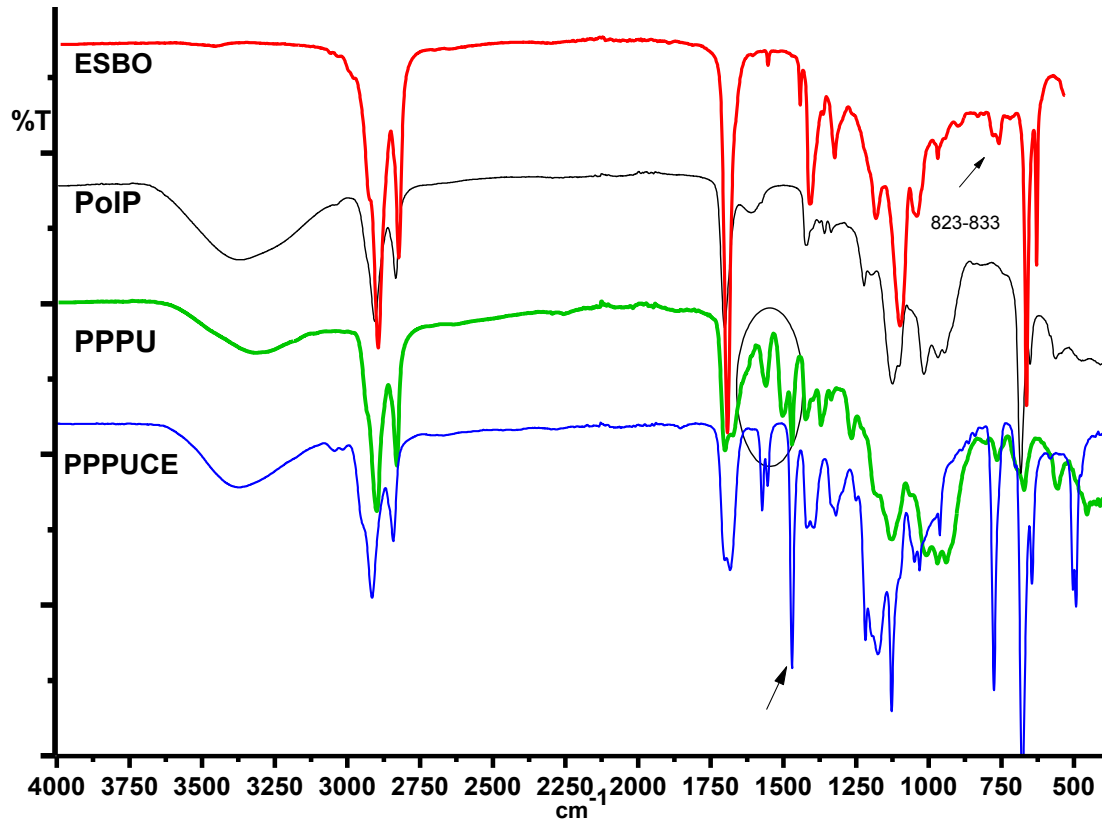


Şekil 4.1. ESBO, PolP, PSiTh ve PSiAm reaksiyonlarının FTIR spektrumu

ESBO'nun karakteristik tepe noktalarının 823 ve 833cm^{-1} dalga boylarının kaybolması, 3360 cm^{-1} yeni hidroksil piklerinin ortaya çıkması, epoksi halkasının açıldığını ve ESBO'nun poliole dönüştürülmesinin gerçekleştiğini doğrulamış. Poliüretan FTIR spektrumunda görülen 1745 cm^{-1} dalga boyu piki, (C=O) karbonil gerilme titreşimlerine bağlanabilir, 3345 cm^{-1} boyunda ortaya çıkan yeni pik, poliüretan oluşumunun bir başka kanıtıdır. 1525 ve 1609 cm^{-1} 'deki zirveler, (ürethan N-H) grupları, 1058 ve 1172 cm^{-1} civarında olan bantlar, sırasıyla (P-O-C güçlü gerilme titreşimi) ve (P=O güçlü fosfat gerilme titreşimi) frekanslarından kaynaklanmaktadır [116]. Bu pikler, Şekil 4.3.'de ESBO ve PolP'nin spektrumunda görülebilir. P içeren zincir uzatıcı olarak kullanılan BABHPP' nun aromatik (C=C) gerilme titreşimlerine bağlı olarak $1438\text{-}1439\text{ cm}^{-1}$ 'de pik oluşumu, zincir uzamasının gerçekleştiğini PPPUCE poliüretanın oluştuğunu göstermektedir.



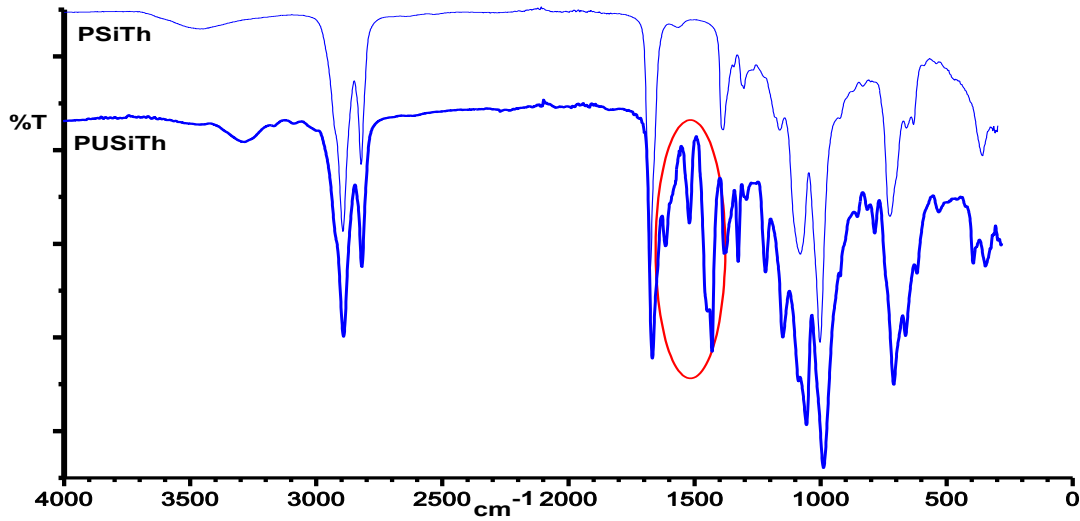
Şekil 4.2. PolP ve PPPU reaksiyonunun FTIR spektrumu



Şekil 4.3. ESBO, PolP, PPPU ve PPPUCE reaksiyonlarının FTIR spektrumu

Poliol PSiTh ve poliüretan PUSiTh'nın FTIR spektrumu, ESBO nun FTIR spektrumu, Şekil 4.5.'de görülmektedir. Epoksi tepe noktasının 830 cm^{-1} dalga

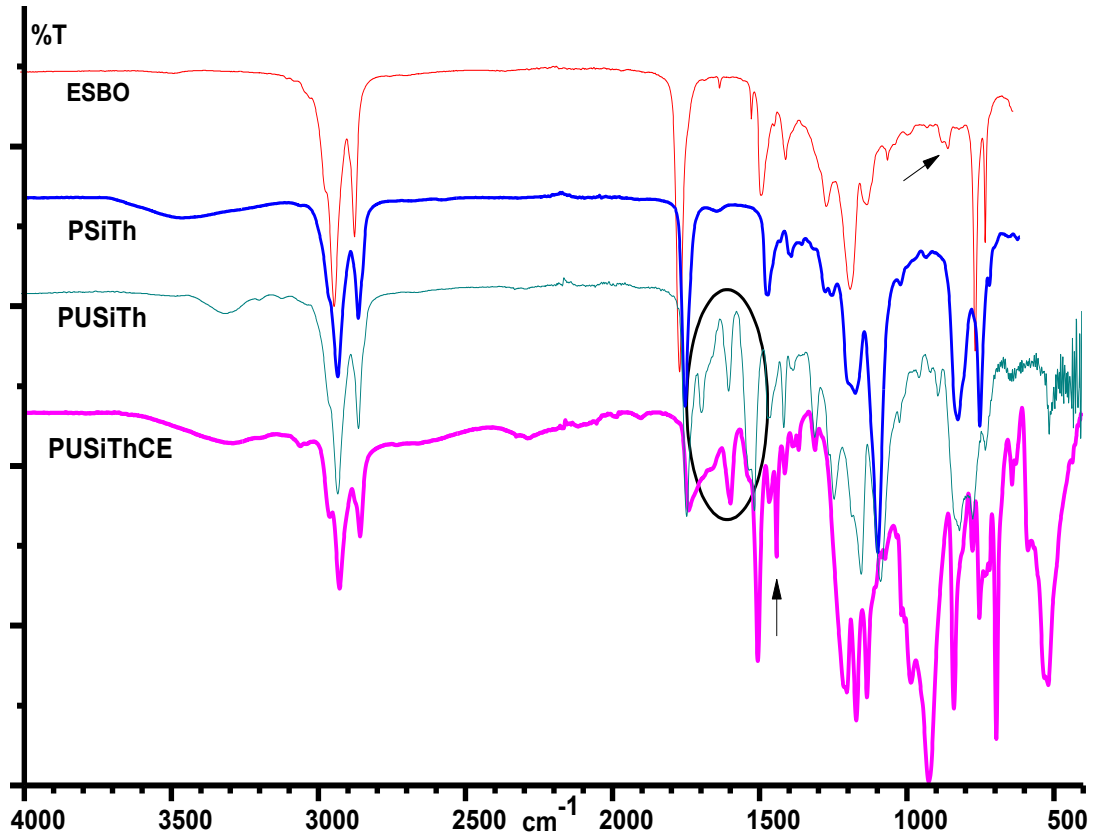
boyunda kaybolması ve yeni hidroksil tepe noktalarının 3450 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkmaları ESBO'nun sililasyonunun halka açılma tepkimesinin üzerinde gerçekleştiğini işaret etmektedir. Tiol (SH)'ın 3-MPTMS'ye ait olan 2545 cm^{-1} dalga boyundaki tepe noktasında varolmaması halka açılma reaksiyonunu onaylamaktadır [92, 457, 458]. Trigliseritin asimetrik gerilmeside ve (Si-OCH_3) 'ün $2925\text{-}2854\text{ cm}^{-1}$ de simetrik ve asimetrik gerilmesinde örtüşme vardır [459]. Kürlenmiş ürünün siloksan bağları (Si-OCH_3) 'ün diğer tepe noktası 811 cm^{-1} dalga boyu, (Si-O-C) $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ güçlü titreşim bağı görülmektedir [460]. Diğer önemli tepe noktaları: 1741 cm^{-1} (C=O trigliserit karbonil gerilimi), 1459 cm^{-1} (CH_2 bükülme titreşimi), 1379 cm^{-1} (CH_3 bükülme titreşimi), 1161 cm^{-1} (ester gruplarının gerilim titreşim), 734 cm^{-1} (CH_2 salınım titreşimi) [461-464] ve poliüretan PUSiTh tepe noktaları $3299\text{-}3327\text{ cm}^{-1}$ ve $1501\text{-}1511\text{ cm}^{-1}$, $1210\text{-}1240\text{ cm}^{-1}$ (N-Hgerilme titreşimi), $1595\text{-}1598\text{ cm}^{-1}$ (-C=O gerilme titreşimleri) dalga boylarında gözlenmektedir. P içeren zincir uzatıcı olarak kullanılan BABHPP'nun aromatik (C=C) gerilme titreşimlerine bağlı olarak $1438\text{-}1439\text{ cm}^{-1}$ 'de pik oluşumu, zincir uzamasının gerçekleştiğini PUSiThCE poliüretanın oluştuğunu göstermektedir [92, 457-464].



Şekil 4.4. PSiTh ve PUSiTh reaksiyonlarının FTIR spektrumu

Poliol PSiAm ve poliüretan PUSiAm FTIR spektrumu, ESBO'nun FTIR spektrumu Şekil 4.6.'da görülmektedir. Epoksi tepe noktasının 830 cm^{-1} dalga boyunda

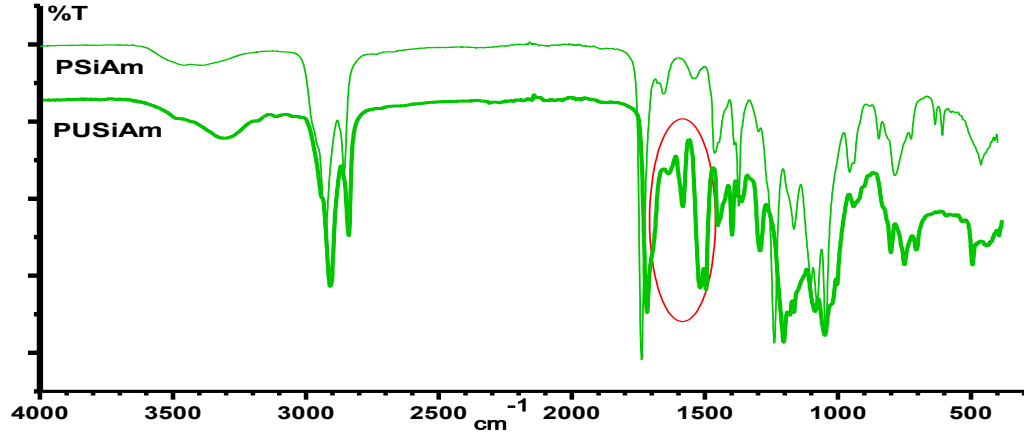
kaybolması ve yeni hidroksil tepe noktalarının 3450 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkmaları ESBO'



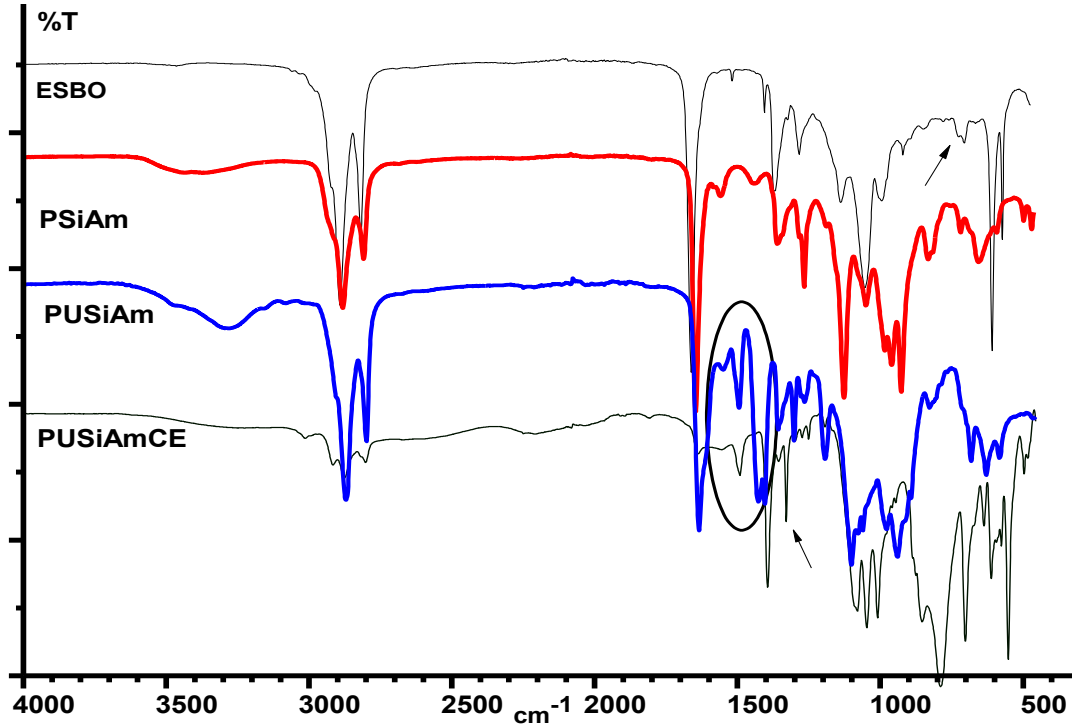
Şekil 4.5. ESBO, PSiTh, PUSiTh ve PUSiThCE reaksiyonlarının FTIR spektrumu

nun sililasyonunun halka açılma tepkimesinin üzerinde yer aldığına işaret etmektedir. 1570 cm^{-1} dalga boyunda PSiAm'nin tepe noktasının NH_2 'nin var olmaması ve (N-H) makasının ve 1650 ve 1543 cm^{-1} dalga boylarında simetrik tepe noktalarının sırasıyla ve (C-N) tepe noktasının 1239 cm^{-1} 'de ortaya çıkması sililasyonun amit bağ formasyonu ile oluştuğunu önermektedir. $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde, etoksi gruplarının (C-H) germe bantlarını ve $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ aralığında karşılık gelen deformasyon bantlarını buluruz. $3330\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ üre (N-H), (SiO-CH₂) asimetrik gerilme ve (Si-O-C₂H₅) gerilim titreşim tepe noktaları 1239 ve 956 cm^{-1} , (C-O-Si) salınım titreşimi 580 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkmış. [465, 466, 467]. Diğer önemli uç noktaları: 1741 cm^{-1} (trigliserit karbonil gerilimi), 1459 cm^{-1} (CH₂ bükülme titreşimi), 1379 cm^{-1} (CH₃ bükülme titreşimi), 1161 cm^{-1} (ester gruplarının gerilim titreşimi), 734 cm^{-1} (CH₂ salınım titreşimi) [461-464] ve poliürethan PUSiAm tepe noktaları 3299 ve 3327 cm^{-1} , $1501\text{-}1511\text{ cm}^{-1}$, (ürethan H-N gerilme)

1210-1240, (gerilme titreşimleri -C=O) 1595-1598 cm^{-1} dalga boylarında gözlenmiş. P içeren zincir uzatıcı olarak kullanılan BABHPP' nin (C=C) aromatik germe titreşimlerine bağlı olarak 1438-1439 cm^{-1} dalga boylarında pik oluşumu, zincir uzamasının gerçekleştiğini PUSiAmCE poliüretanın oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. PSiAm ve PUSiAm reaksiyonlarının FTIR spektrumu



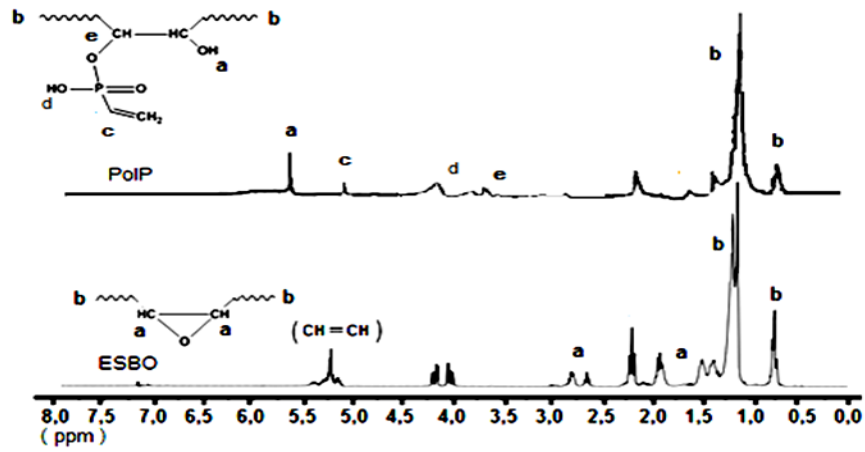
Şekil 4.7. ESBO, PSiAm, PUSiAm ve PUSiAmCE reaksiyonlarının FTIRspektrumları

4.1.2. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi verileri

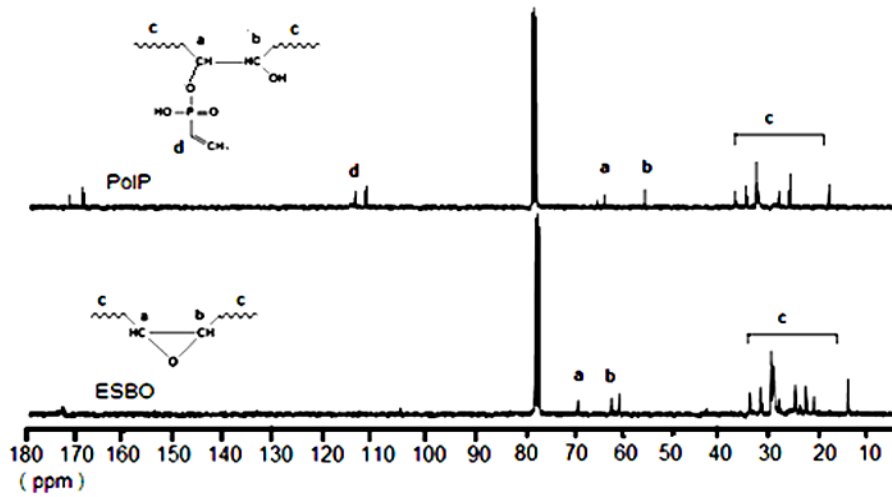
Epoksilenmiş soya yağı ESBO'nun VPA ile epoksi halka açılışı, PolP'in $^1\text{HNMR}$ spektrumunda OH protonun 5,7 ppm'de görünen rezonans sinyalleri ile doğrulanmıştır. Poliol oluşumunun bir başka kanıtı, ESBO spektrumunda gözlemlenen sinyallerin 2,6-2,8 ppm ve 1,5-1,8 ppm'de kaybolmasıdır. ESBO'nun 0,8 ppm ve 1,2-1,4 ppm'de proton zirveleri, sırasıyla terminal ($-\text{CH}_3$) gruplarına ve doymuş ($-\text{CH}_2$) gruplarına bağlanabilir. 4,1-4,3 ve 5,3 ppm'deki rezonans sinyalleri doymamış ($-\text{CH}_2$) grupları ayrıca sınırlı fosfat gruplarının varlığını da doğrulamış. PolP spektrumunda 3,6-4,3 ppm ($-\text{P-O-CH}$) ve ($-\text{P-OH}$) varlığı, PolP spektrumunda 5,3 ppm'de görülen rezonans sinyalleri varlığı hem VPA yapısındaki vinil grupları ($-\text{CH=CH-}$) varlığını hem de bazı çift bağların açılmayarak reaksiyona girmediği sonucuyla yorumlanabilir (Şekil 4.8.).

ESBO ve PolP'nin $^{13}\text{CNMR}$ spektrumları için, PolP spektrumundaki 56 ppm rezonans sinyali ile oluşan yeni pik, hidroksil gruplarına bitişik ($-\text{CH-}$) karbonlarından kaynaklanmaktadır. 64 ppm ve 70 ppm'de (C-H) rezonans sinyallerinin kaybolması, ayrıca alkenil bölgedeki pik yoğunluğunun azalması epoksi halkanın açıldığını teyit etmiştir. 169-171 ppm trigiserid yapısındaki karbonil karbonunu göstermektedir, 110-112 ppm rezonans sinyallerinin vinil grubu karbonları ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) PolP'nin $^{31}\text{PNMR}$ spektrumunda 32,1 ppm'de gözlemlenen rezonans sinyali, fosforun poliole dahil olduğunu doğrulamış [92, 457, 458, 468]. Sentezlenen PSiTh ve PSiAm $^1\text{HNMR}$ spektrumu, Şekil 4.11.'de gösterilmektedir. ESBO spektrumu karşılaştırma için dahil edilmiştir. 5,2-5,4 ppm ve 3,4 ppm'deki rezonans sinyalleri sırasıyla (OH) ve ($-\text{CH-OH}$) protonlarına atfedilmiş, epoksi halkasının açık olduğunu ve OH grubunun oluşturulduğunu açıklamaktadır. 3,5 ppm'de (Si-O-CH_3) grubu CH_3 protonlarının, trigliseritin bazı ester bağlarının bozulmasını 4,26-4,28 ppm'deki sinyaller PSiTh dururken PSiAm'de azalırken yeni sinyaller metil ($-\text{CH-NH-CH}_2-$) grubuna atfedilebilecek 2,68 ppm'de ortaya çıkmıştır. 0,67 ppm'de ($-\text{S-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$) ppm'nin CH_2 protonları, 1,49-1,51 ppm ($-\text{S-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$), 2,65-2,58 ppm ($-\text{S-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$) oluşumu MPTMS tarafından sililasyonun kanıtıdır. Sırasıyla ($-\text{N-CH}_2$)ve (CH_2-Si) atfedilen 3,16 ppm ve 0,61

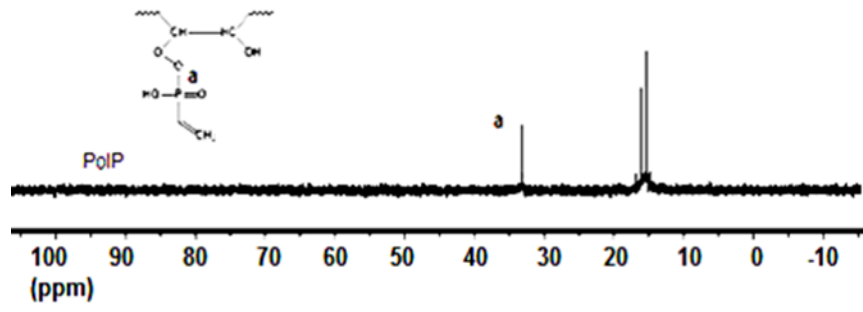
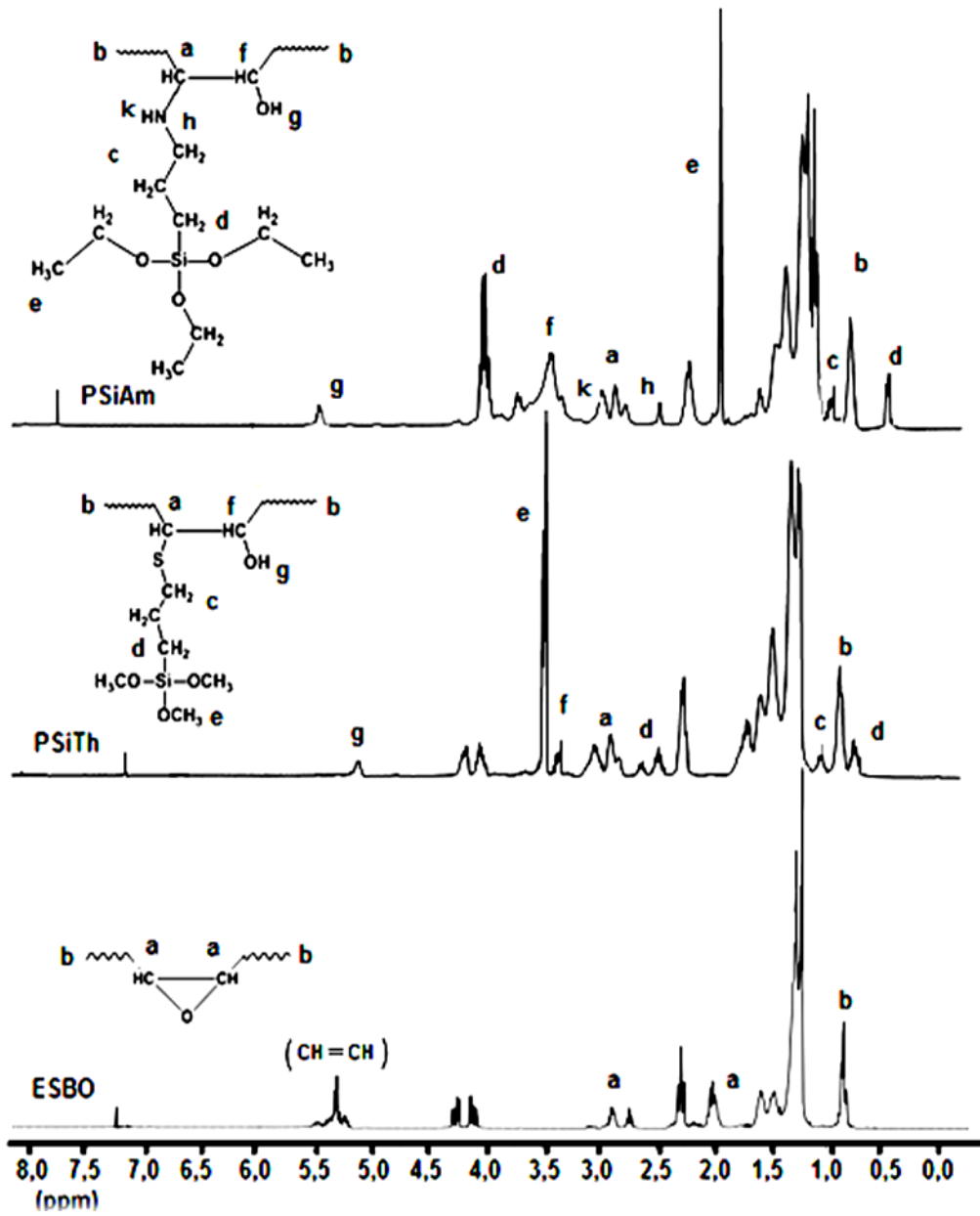
ppm'deki rezonans sinyalleri, sililasyonun APTES'in amin fonksiyonu ile gerçekleştiğini göstermektedir. ^{13}C NMR'de, her iki poliol için 50 ppm ($-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3-$ 'ün karbonları), 56 ppm'de (OH'e komşu karbonlar) piklerin varlığı, 58 ppm'de ($-\text{O}-\text{CH}_2$ karbonları), ($\text{HC}-\text{NH}-\text{CH}_2$) 63 ppm, ($\text{HC}-\text{S}-\text{CH}_2$) 61 ppm, 27,1 ppm ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ 'nin gliserin omurgası), 14,42 ppm (CH_2-CH_3 'ün karbonları) 13 ppm ($\text{Si}-\text{CH}_2$ 'nin karbonları), sililasyonu doğrulamaktadır.

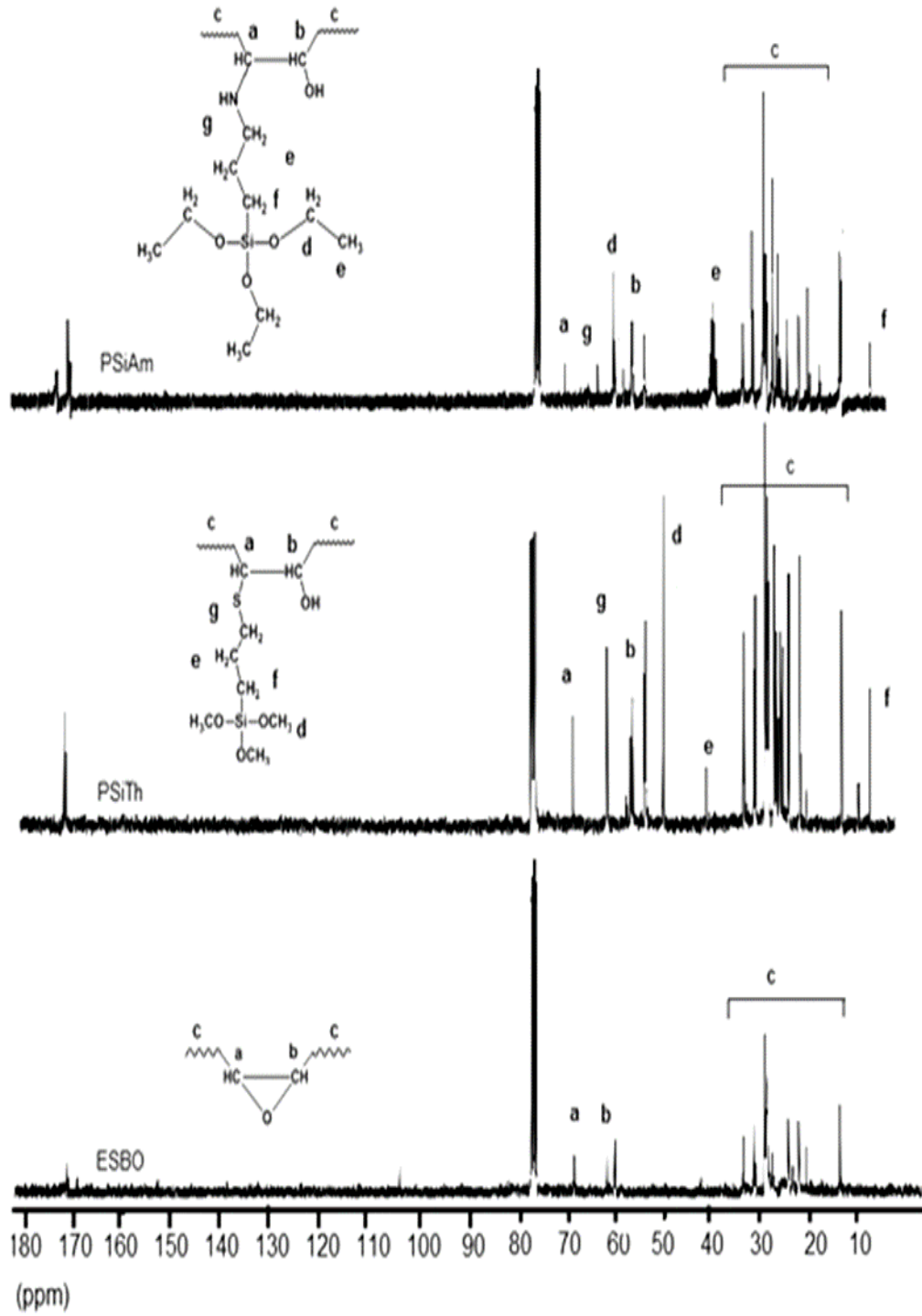


Şekil 4.8. ESBO ve PolP'nin ^1H NMR spektrumları



Şekil 4.9. ESBO ile PolP ^{13}C NMR spektrumları

Şekil 4.10. ESBO ve PolP³¹PNMR spektrumlarıŞekil 4.11. ESBO, PSiTh ve PSiAm poliollerinin ¹HNMR spektrumları



Şekil 4.12. ESBO, PSiTh, PSiAm poliollerinin ^{13}C NMR spektrumları

4.1.3. Jel Geçirgenlik Kromatografisi(GPC)analizi

Ağırlıkça ve sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_w , M_n) değerlerini belirlemek için kullanılmıştır.

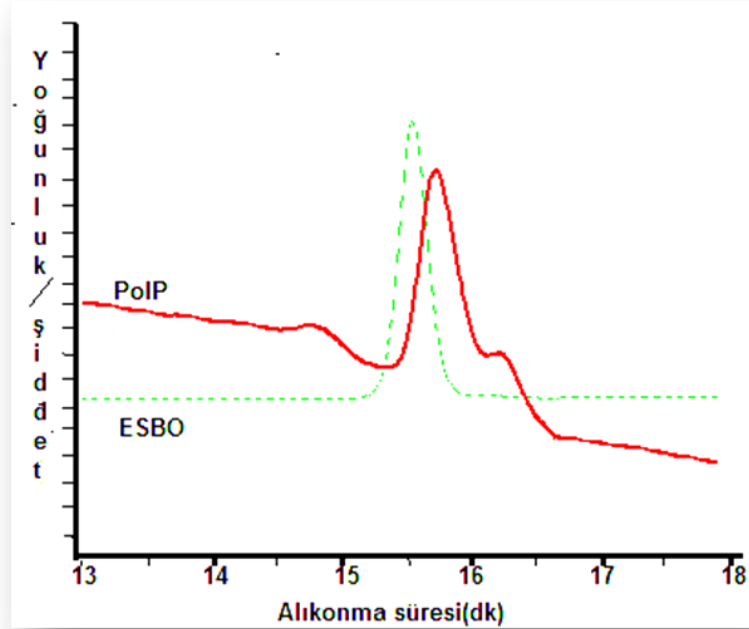
PolP için Mn değerleri: 5724 g/mol (% 3,310, 13,4 dakika), 2722 g/mol (%4,1, 13,9 dakika), 1393 g/mol (%68,9, 15,4 dakika), 975 g/mol (19,1, %16,2 dak); 4,59 g / mol (%4,59, 15,2 dak).

PSiTh için Mn değerleri: 74828 (%18,15, 11,3 dk), 3091 (%15,4, 13,9 dk), 1466 (% 43,29, 16,5 dk), 519 (% 0,61, 17,2 dk), 271 (% 10,28, 18,6 dak), 108 (% 24,16, 19,7 dak)

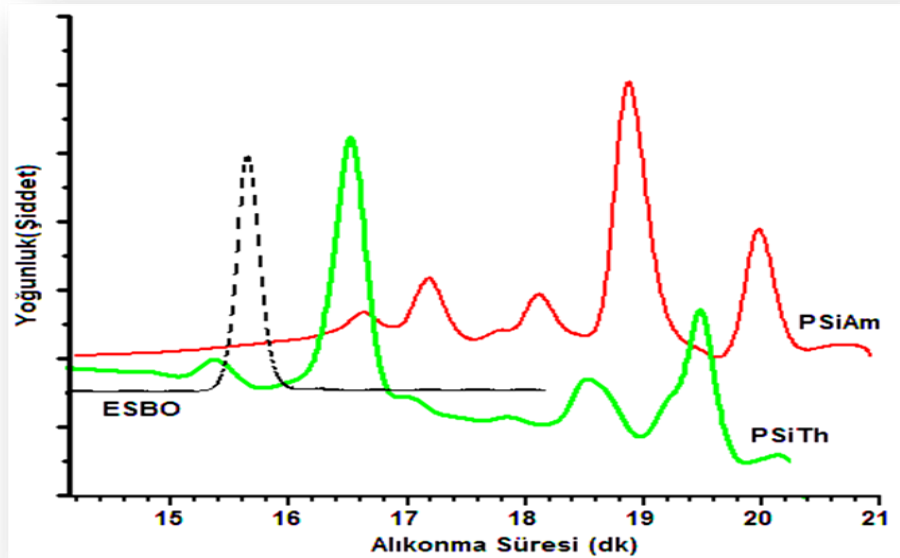
PSiAm için Mn değerleri 68228 (% 23,80, 11,2 dk), 1435 (% 2.76, 16.4 dk), 977 (% 7.24, 17.1 dk), 510 (% 4.66, 18.1 dk), 270 (% 43,73, 18,7 dk), 98 (% 17,78) , 19,6 dk), 108 (% 24,16, 19,7 dk) olarak ölçülmüştür.

Sentezlenen PolP'nin ağırlıkça ortalamalı molekül ağırlığı (Mw), sayı ortalama molekül ağırlık (Mn) polidispersite indeksleri (Mw/Mn), (Tablo 4.1)'de görülmektedir. Şekil 4.13. ESBO ve PolP'nin GPC kromatogramlarını göstermektedir. Poliölün karmaşık yapıları ve geniş molekül ağırlık dağılımına sahip olmasına neden olan yan reaksiyonlar meydana gelmiştir. Baskın tepeler (Şekil 4.13. ve Şekil 4.14.), trigliseritin hidroksil türevine karşılık gelmekte. Geniş ve küçük tepeler dimerlere ve trimerlere karşılık gelmektedir. Yağ asidi süstituentindeki farklılıklar oligomerizasyon ile ilgilidir. Bu tür sonuçlar Pawlik ve Prociak (2012) tarafından da bildirilmektedir. Baskın tepe noktalarının yanındaki zayıf tepe noktaları esas olarak oligomerizasyondan yani epoksi halka açma polimerizasyonu ve zincir bağlanması yoluyla dimer ve trimer yapıların oluşmasından kaynaklanmıştır [469]. ESBO ve silikatlı poliollerin GPC kromatogramları Şekil 4.14.'de gösterilmektedir. ESBO'dan daha düşük alıkonma süresinde PolP'nin daha yüksek molekül ağırlığına karşılık gelen daha geniş zirveler, bazı polimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca daha yüksek alıkonma süreleri gözlemlenen zirvelerin halka açma polimerizasyonu ve zincir eşleşmesi sırasında meydana gelen bazı oligomerizasyonlardan kaynaklandığı sonucuna varabiliriz. Düşük molekül ağırlıklı yapıların varlığı yabancı maddeler ve bazı ayrışma ürünlerinden kaynaklanmaktadır.

M_w (M_n ve M_w) ve PDI, oksiran gruplarının hidroksil gruplarına dönüştürülmesinden ve oligomerizasyon derecesinden etkilenmiştir. Sentezlenen kopolimerlerin yapılarına göre polidispersite indekslerinin düşük olduğu, molekül ağırlığı dağılımının dar oluşumunun kanıtlamaktadır.



Şekil 4.13. PolIP GPC kromatografisi



Şekil 4.14. ESBO, PSiTh ve PSiAm GPC kromatografisi

PolP, PSiTh ve PSiAm her üç polioldaki oligomerik bileşimdeki önemli fark, epoksi halka açılması için kullanılan reaktiflere bağlanabilir, sırasıyla VPA, 3-MPTMS, 3-APTES ile epoksi halkaları açılarak ikincil hidroksiller elde edildi ki bu durumda eşit sayıda primer ve sekonder hidroksil grubu oluşumu söz konusu olmadan epoksi halkaları açılmıştır. Birincil hidroksil grupları, ikincil hidroksil gruplarından daha az sterik olarak engellenir ve böylece moleküller arası epoksi halka açma reaksiyonları için daha erişilebilirdir. Bu şekilde hazırlanacak polioller daha yüksek oligomerizasyon derecesine katkıda bulunabilmektedir.

4.1.4. Hidroksil sayısı ve asit sayısı

PolP'nin hidroksil değeri, yukarıda Bölüm 3.1.2., (Denklem 3.1) kullanılarak 3,10'luk OH işlevselliğine karşılık gelen 173,17 mgKOH/g olarak ölçülmüştür. Bu hidroksil değeri, halka açılması sırasında köpük üretmek için yeterli OH fonksiyonunun oluşturulduğunu göstermektedir. Üfleme ajanları ve katalizör ilave etmeden köpük üretmek için yeterlidir. ESBO, PolP PSiTh ve PSiAm'nin hidroksil değerleri Tablo 4.1.'de sunulmaktadır. Poliüretanları sentezlemek için poliollerin ortak özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan standart analitik yöntemler: hidroksil sayısı, hidroksil yüzdesi, molekül ağırlığı, molekül ağırlık dağılımı, viskozite, eşdeğer ağırlık, özgül ağırlık, asitlikdir. Poliollerin büyük bir kısmı için kabul edilebilir maksimum asitlik yaklaşık 0,005-0,1 mgKOH/g'dır. Poliüretan sentezinde tepkimenin olumsuz etkilenmesini önlemek için oligo-poliollerin asitliğini dikkatlice kontrol etmek önemlidir. PolP'in orta düzeyde OH işlevselliğinin (3,10) köpük üretmek için yeterli olduğu görülmüştür. Poliollerde asitlik sayısı ASTM D4662-15'e göre saptanmıştır. PolP'nin asit değer analizi bu standartlara göre yapılarak yukarıda Bölüm 3.1.3, (Denklem 3.2) kullanılarak değerler mgKOH/g olarak hesaplanmıştır. Ölçülen ESBO ve PolP, 0,8 ve 2,02 asit değerleri sırasıyla ESBO ve PolP'de bazı serbest asitlerin varlığını ve reaksiyon sırasında serbest yağ asitleri ve karboksilik asitlerin oluşumunu göstermektedir.

Tablo 4.1. BABHPP ve poliollerin OH sayısı ve Dinamik viskozite (25°C)

Nuune	OH Sayısı (mg KOH/g)	Viskozite (mPa.s)
ESBO	-	38
PolP	173,17	87
PSiTh	261,53	243
PSiAm	280,29	151
BABHPP	14,65	-

4.1.5. Viskozite ölçümleri

Poliollerin viskozitesinin belirlenmesi için standart test yöntemi ASTM D4878 kullanılmıştır. PolP, PSiTh ve PSiAm'nin ESBO'ya kıyasla daha yüksek viskozite değerleri, Tablo 4.1.'de görüldüğü gibi, epoksi halka açılmasıyla elde edilen yeni PolP, PSiTh ve PSiAm'nin hidroksil grupları ile bir miktar oligomerizasyondan kaynaklanan dimer veya trimerler arasında hidrojen bağının oluşumunu göstermiştir. Yağ asidi sübstitüentindeki farklılıklar oligomerizasyon ile ilgili olduğu gibi zincirler arası uzaklığa dolayısıyla viskoziteye de etkisi olduğu görülmüştür. Düşük işlevselliğe sahip poliollerin zamana bağlı olarak en düşük viskozite artışına sahip oldukları gözlemlenmiştir. Yüksek hidroksil grubu içerikli yüksek işlevselliğe sahip olan polioller en yüksek zamana bağlı viskozite artışına sahiptir. GPC ölçümünde görülen farklı alıkonma sürelerinde gözlemlenen geniş ve küçük tepeler dimerlere ve trimerlere karşılık gelen oligomerler beklenenden düşük viskoziteye neden olduğunu düşündürmüştür. ESBO'dan yüksek PolP, PSiTh ve PSiAm'nin moleküler ağırlığı halka açılma oligomerizasyonunu doğrulamaktadır.

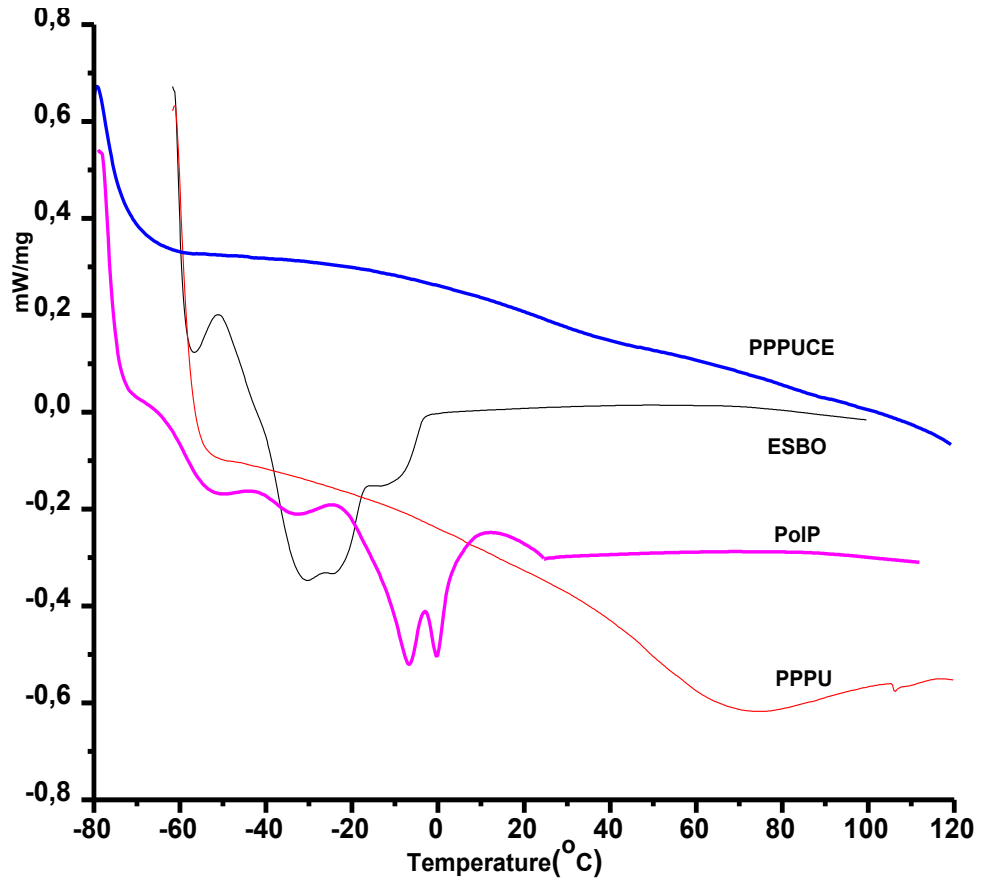
4.1.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizi

Analiz edilen poliöl ve poliüretan malzemelerde meydana gelen değişiklikleri açıklamak, fiziksel faz geçişlerine karşılık gelen sıcaklıkları belirlemek için termal DSC analizi yapılarak değerlendirilmiştir [456]. DSC eğrilerinden, camsı geçiş sıcaklığı (T_g), yumuşak fazdaki değişikliklere bağlı olan sıcaklıklar ve rijit bölgeler ile ilgili sıcaklık ve fazdaki düzen değişiklikleri gibi karakteristik sıcaklıklar

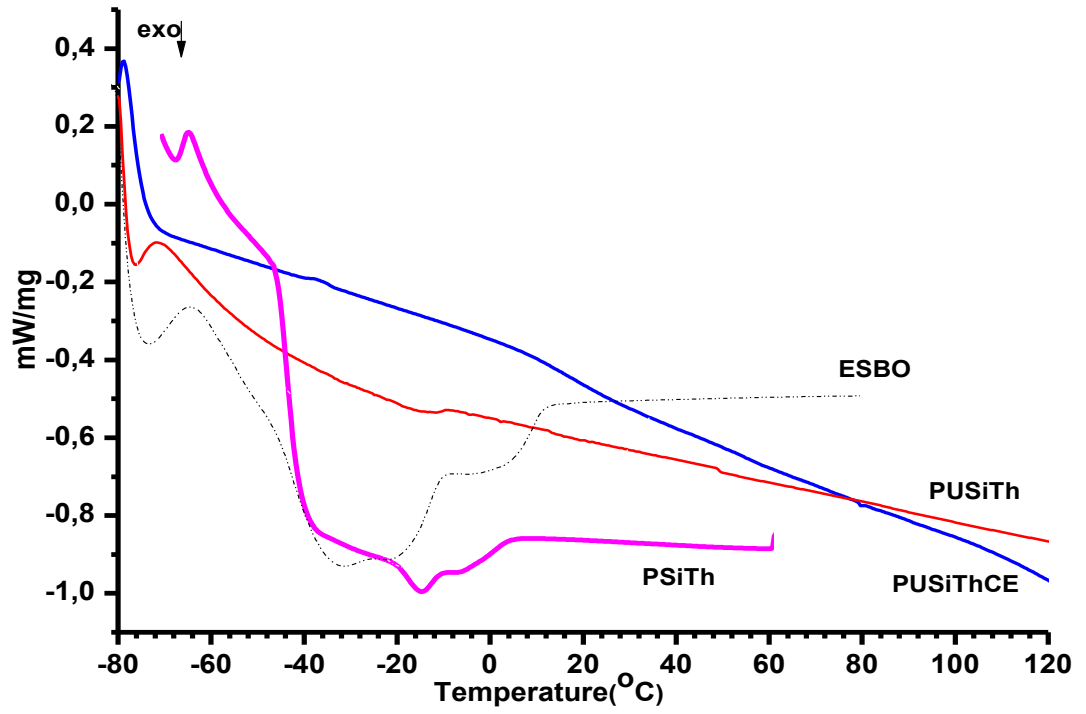
belirlenmiştir. Veriler (Tablo 4.2.)'de özetlenmiştir. PolP'nin DSC termogramı, Şekil 4.15.'de görüldüğü gibi farklı kristal noktalarına karşılık gelen sırasıyla -44, -25, -10 ve 0°C'de çoklu tepe noktaları göstermektedir. Termogramlar, PolP'nin camsı geçiş sıcaklığının ESBO'ya kıyasla daha yüksek sıcaklıklara kaydığını göstermektedir. Bu, poliöl OH gruplarının iç moleküler etkileşiminden kaynaklanan homojen olmama artışıyla yorumlanabilir. Poliüretan'ın XRD diyagramı ile uyum içinde olan PPPU'nun amorf yapısını gösteren hiç bir erime veya kristalleşme gözlenmemiştir. PPPU camsı geçiş sıcaklığını yaklaşık 56°C'de göstermektedir. Silikatlı her iki poliöl için de camsı geçiş ve kristalleşme gözlenmiştir. Şekil 4.16. ve Şekil 4.17.'de. Farklı kristalleşme sıcaklıklarının varlığı, OH gruplarının hidrojen bağından kaynaklanan kristal yapısının oluşumuna bağlanabilir. Poliüretanlar sadece camsı geçişini gösterir ve erime noktalarının olmaması PU reaksiyonunun gerçekleştirildiğini göstermektedir. Zincir uzatıcı kullanılarak elde edilen PPPUCE, ikincil hidrojen bağlarının etkisinin biraz az olduğu düşük camsı geçiş sıcaklıkları göstermesi (Tablo 4.2.) sentezlenen poliüretanlardaki zincir uzatıcıdaki fosfor miktarının artırılmasıyla, daha az termal olarak kararlı iken PUSiThCE ve PUSiAmCE'da zincir uzatıcı BABHPP grubu tam tersi etki yarattığı görülmektedir [470, 471, 472].

Tablo 4.2. Poliöl ve poliüretanların DSC kristalizasyon sıcaklıkları

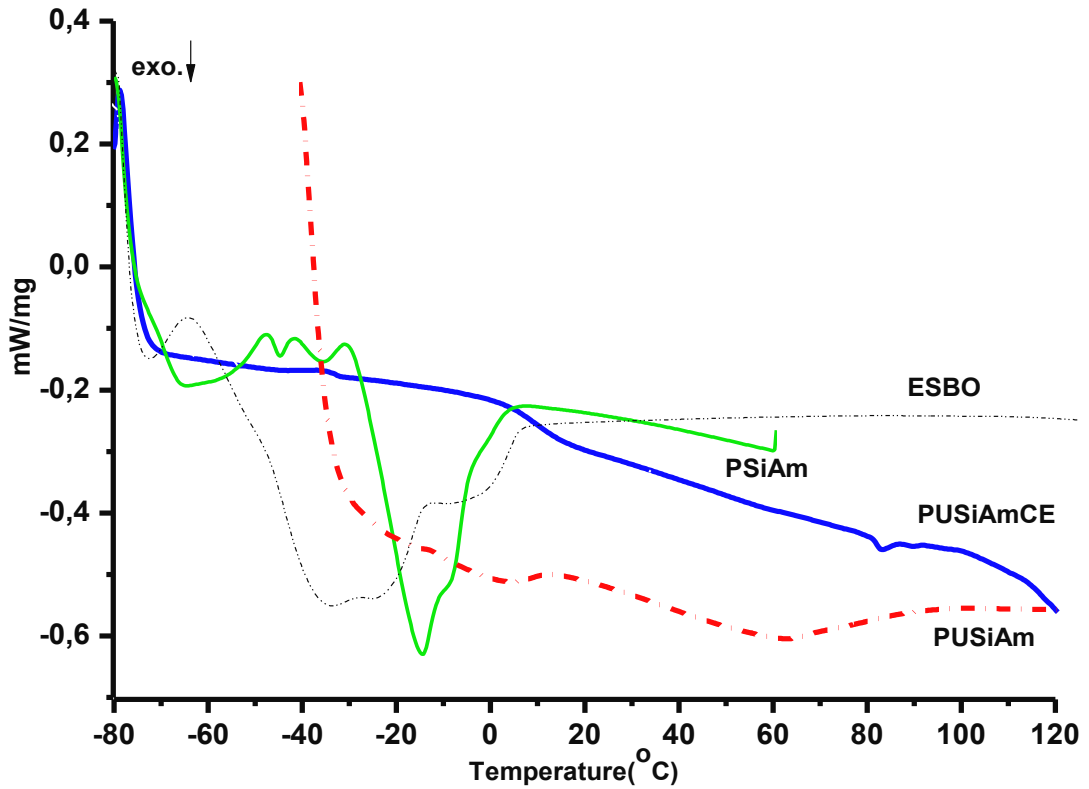
Numune	T _g (°C)	T _c (°C)
ESBO	-54,-27,-16	
PolP	-44,-25,-10	
PSiTh	-42, -12, 18	2
PSiAm	-72, -24	-38, -28
PPPU	56	
PUSiTh	-32,-10, 60	
PUSiAm	-22, 38	
PPPUCE	35	
PUSiThCE	40	
PUSiAmCE	12	



Şekil 4.15. ESBO, PolP, PPPU ve PPPUCE DSCdiyagramı



Şekil 4.16. ESBO, PSiTh, PUSiTh ve PUSiThCE DSC diyagramı

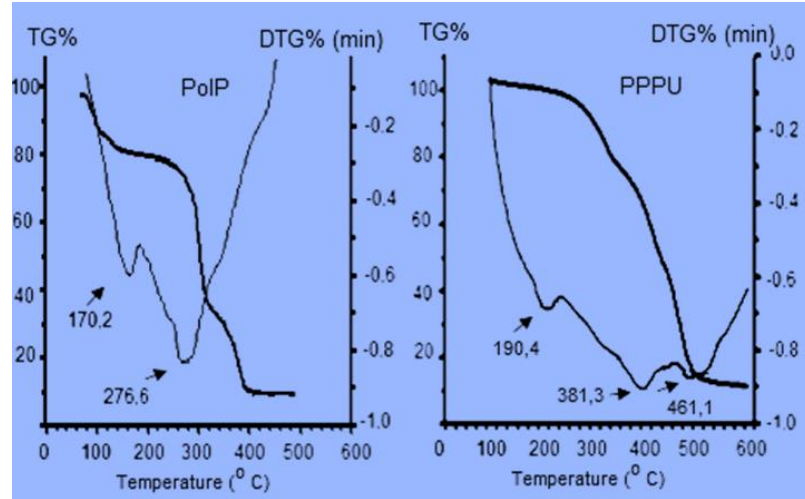


Şekil 4.17. ESBO, PSiAm, PUSiAm ve PUSiAmCE DSC diyagramı

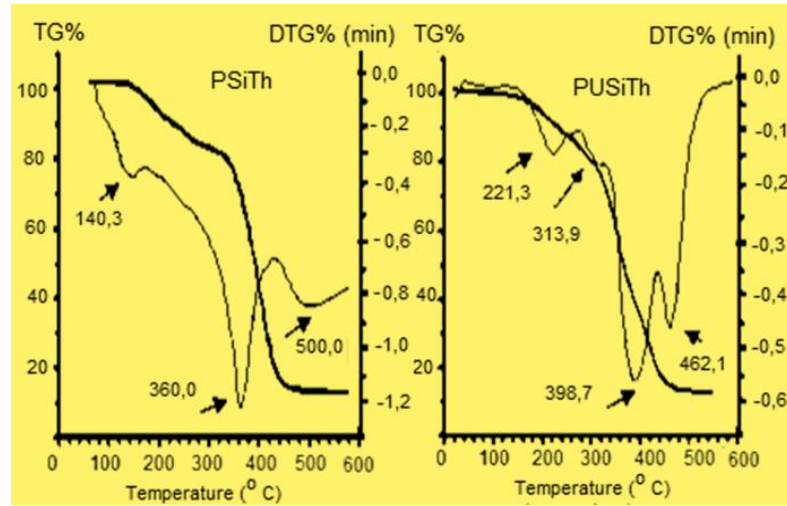
4.1.7. Termogravimetrik Analiz (TGA) analizi

Poliüretanların nispeten kararsız polimerler olduğu bilinmektedir. Bitkisel yağ bazlı poliüretanlar zayıf üretan bağlarının varlığından dolayı iki veya üç aşamalı bozunma basamağı sergilerler [10]. Şekil 4.18., Şekil 4.19. ve Şekil 4.20. TG eğrisini ve karşılık gelen DTGA bozunma adımlarını göstermektedir. 1. bozunma basamağı numunedeki zayıf bağlar, H₂O'nun kopmasından düşük miktarlarda meydana gelen uçucu bileşiklerin ayrıldığı [473]. 190°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ilk ayrışma aşaması, zayıf üretan bağlarının ayrışmasına bağlanabilir. Bu ayrışma, izosiyanat ve alkol, primer amin ve olefin oluşumu veya sekonder aminlerin oluşumu ile gerçekleşmektedir. 330°C'de gerçekleşmesi çoğunlukla polimer ağlarının diğer bölümlerinin ayrışmasından kaynaklanmaktadır. Kalan bileşenlerin gazlaşması 460°C'nin üstünde başlamıştır [22, 37, 213, 288, 477].

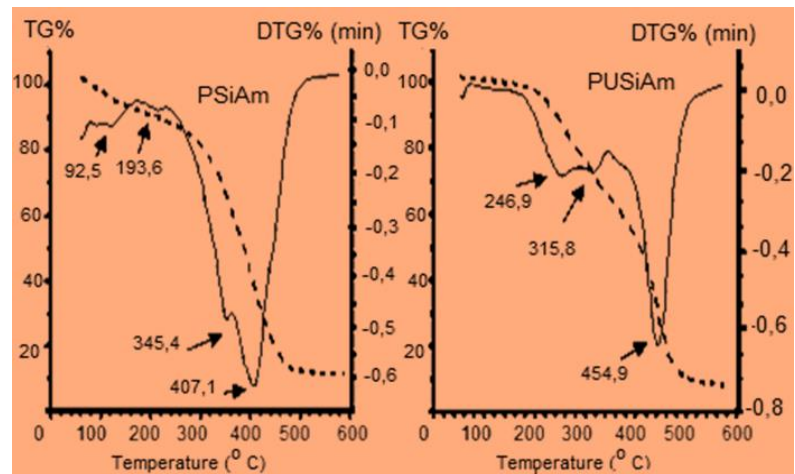
PSiTh ve PSiAm'in termal kararlılığı çapraz bağ oranı, OH sayıları arttıkça artar. İlk ayrışma, sırasıyla 140-193°C'de başlar poliollerde mevcut olan (-C=C-) bağının bölünmesinden kaynaklanıyor olabilir. PSiAm'nin 92,5°C'de gözlemlenen ilk pik birinci ayrışma ortamda bulunan H₂O, NH₃ yada hal değişim ısısı küçük olan alkollerden kaynaklanıyor olabilir. İkinci deformasyon oligomer bozulmasına karşılık gelen 345- 407°C'de başlar. PUSiTh ve PUSiAm'in termal bozulması 2 veya 3 aşamada gerçekleşmiştir. İlk adım, üretan bağının ayrışmasının sırasıyla PUSiTh ve PUSiAm için 220-317⁰C aralığında gerçekleştiği başlangıç sıcaklığıdır. İkinci adımda 398-460 ⁰C sıcaklıkta poliöl omurgasının parçalandığını görüyoruz. Poliöl ve poliüretanların tümü başlangıç miktarlarına göre kütle kaybı göstermiştir. Tüm numuneler N₂ atmosferinde gerçekleştirilmiş. PU'ların tümünde kömürleşmiş tabaka (kül) atıkları meydana gelmiş, PolP, PSiTh ve PSiAm'nin kütle kaybı sıcaklıkları PPPU, PUSiTh ve PUSiAm'nin sıcaklıkları Tablo 4.4.'e göre daha düşüktür. İntumesan çar oluşumuyla alev geciktiricilik sağlayanların etkin özelliği düşük sıcaklıklarda bozunma sergileyerek numune üzerinde izolasyon tabakanın oluşumunu sağlayarak ortamda bulunan oksijenle temasın kesilmesini sağlamaktır [475]. İlk bozunma sıcaklığı en düşük olan PPPU'nun %27,1'lik kül miktarı ile en fazla kabaran kömür/kül oluşumu yapmış SEM analizleri ile de örtüşmektedir Şekil 4.43. Alev geciktirici, intumesan çar oluşturan etki ise 2. Ana bozunma adımının sıcaklığı ve maksimum bozunmanın hızını azaltmaktadır. Poliöl ve poliüretanların sıcaklıkları %5, %50 ve %90 kütle kayıpları Tablo 4.3.'de listelenmiştir. Poliüretan yapılarının oluştuğu ve daha güçlü H bağları ve çapraz bağların varlığının kanıtıdır. Diğerlerine göre en yüksek bozunma sıcaklıklarına sahip olan PUSiAm'nin yapısında daha fazla H bağın fazlalığını düşündürmüştür. Tablo 4.4. Bu sonuçlar yapılan LOI testi sonuçları ile örtüşmektedir. Yapısında P bulunduran poliöl PolP ve yapısında Si ile birlikte N bulunduran PSiAm'nin bozunma sıcaklıkları poliüretan yapıları PPPU ve PUSiAm bozunma sıcaklıkları arasındaki farkın fazlalığı dikkat çekicidir [478, 479].



Şekil 4.18. PolP ve PPPU TGA/DTGA eğrileri



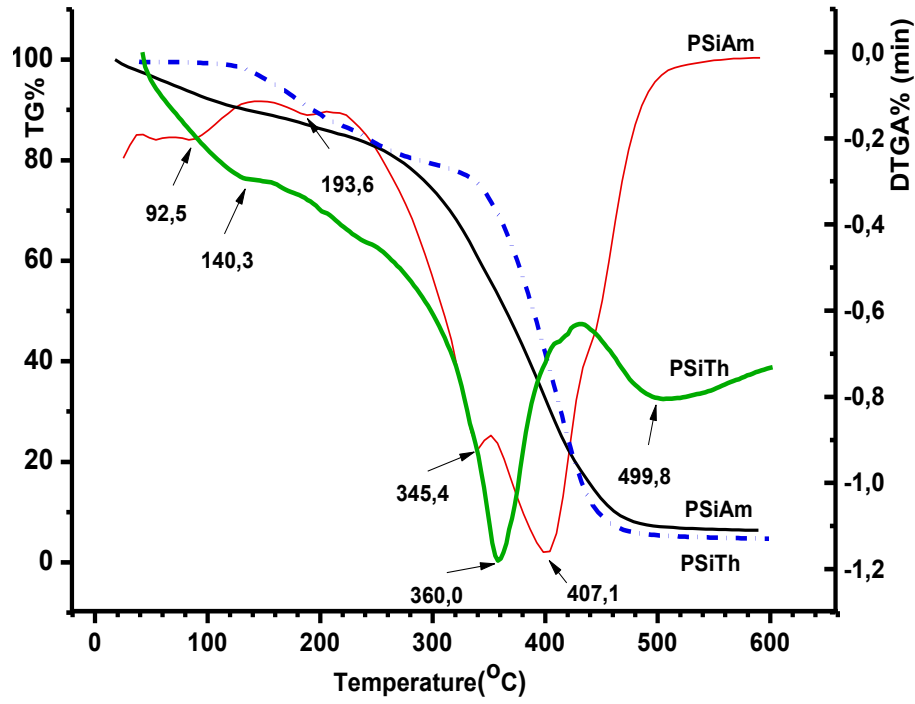
Şekil 4.19. PSiTh ve PUSiTh TGA/DTGA eğrileri



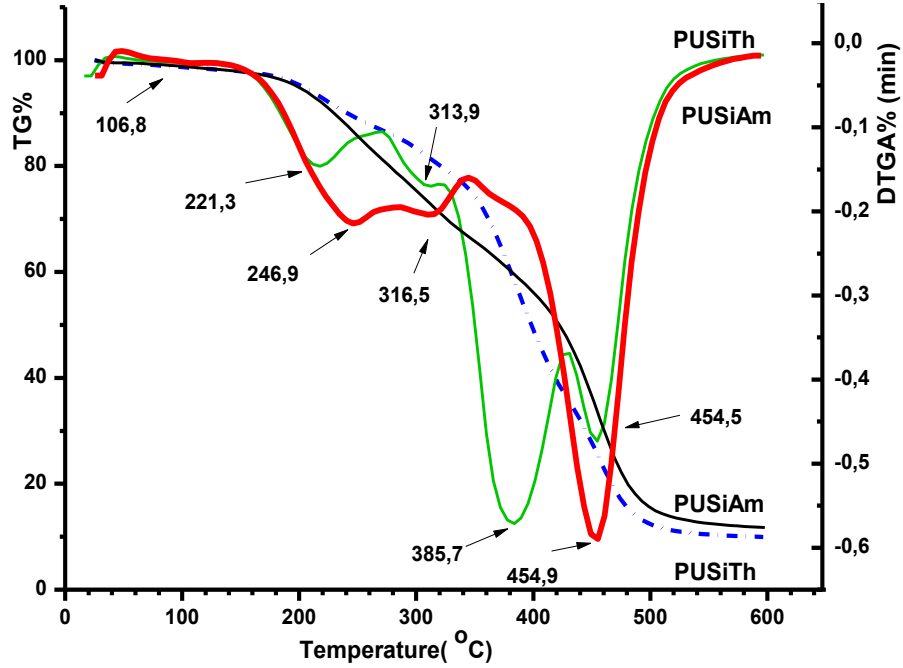
Şekil 4.20. PSiAm ve PUSiAm TGA/DTGA eğrileri

Tablo 4.3. Sentezlenmiş bitkisel kökenli poliöl ve poliüretanlarının azot altında termal bozunma özellikleri

Bio bazlı poliöl ve poliüretanlar	TGA / N ₂							
	T _{15%} /°C	T _{250%} /°C	T _{390%} /°C	T _{max} /°C				Kül miktarı %
				1	2	3	4	
PolP	80,0	300,3	000,0	170,2	276,6	000,0	000,0	13,2
PSiTh	196,9	348,4	344,0	140,3	360,0	499,8	000,0	4,7
PSiAm	102,8	397,7	000,0	92,5	193,6	345,4	407,1	6,4
PPPU	296,0	410,0	000,0	190,4	381,3	461,1	000,0	27,1
PUSiTh	203,1	398,5	591,0	221,3	313,9	385,7	454,5	10,0
PUSiAm	202,6	411,7	504,0	106,8	246,9	316,8	454,9	11,8



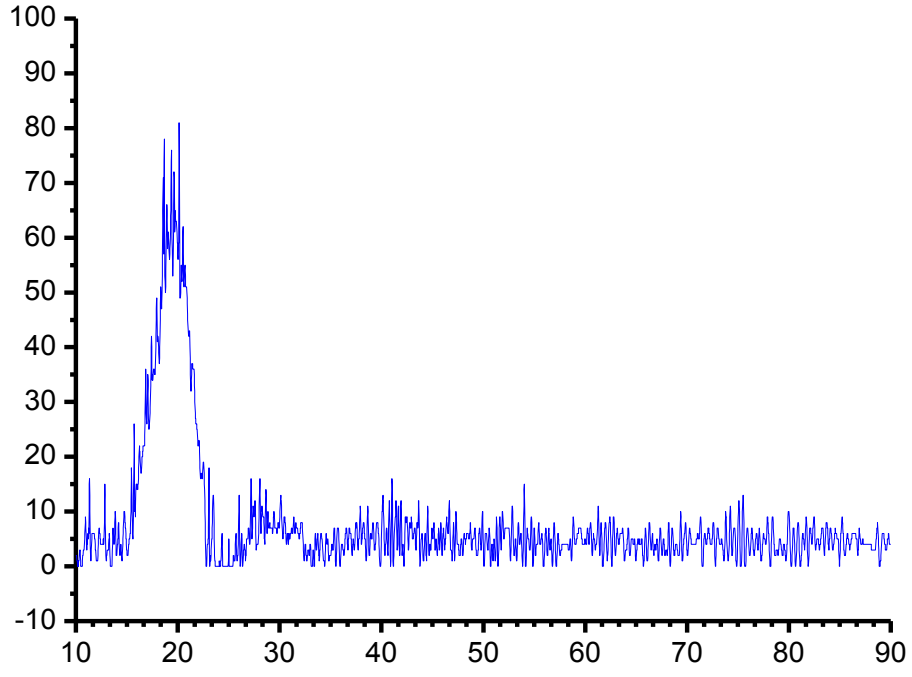
Şekil 4.21. PSiTh ve PSiAm TGA/DTGA eğrileri



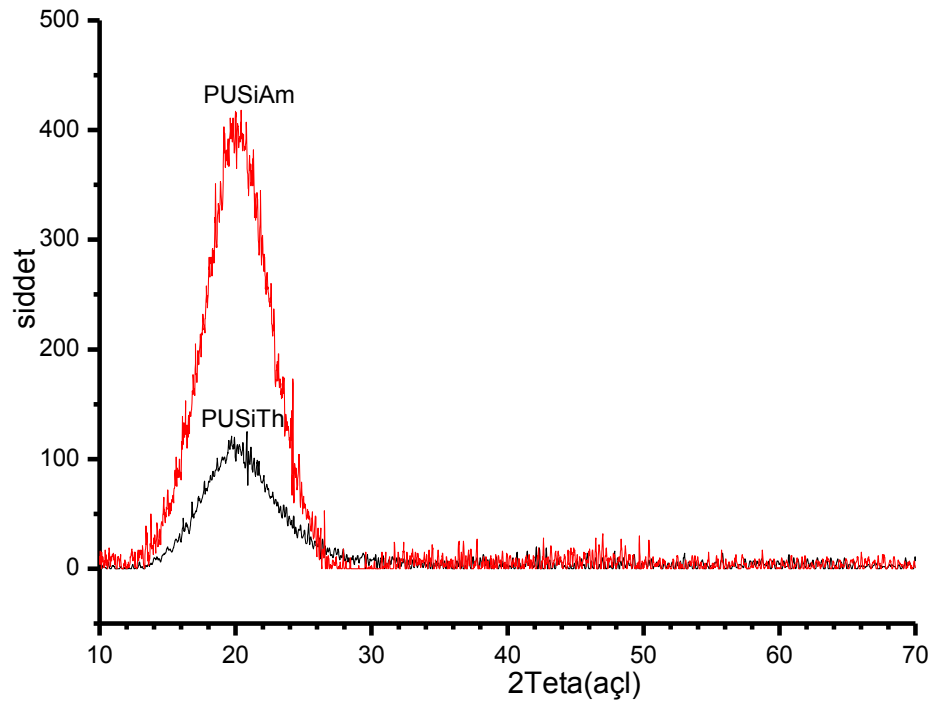
Şekil 4.22. Poliüretan PUSiTh ve PUSiAm TGA/DTGA eğrileri

4.1.8. X-Ray Kırınım (XRD) analizi

X-Işını Kırınımı analizi polimerin kompleksleşmesini ve yapısını belirlemek için kullanılmaktadır. Sentezlenen tüm poliüretanların PPPU, PUSiTh ve PUSiAm kristallliği X-Ray Kırınım analizi kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.23. ve Şekil 4.24'de görüldüğü gibi, PPPU, PUSiTh ve PUSiAm'de hiçbir kristalinite gözlenmemiş ve $2\Theta=19,5$ civarında amorf omuz verirken, silillenmiş poliüretanların $2\Theta=20^\circ\text{C}$ 'de merkezlenmiş geniş bir tepe ve keskin tepe ile her iki poliüretanın amorf yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Sonuçlar DSC analiziyle örtüşmektedir. Buna ek olarak, PUSiTh'in zirvesi, DSC termogramına göre de daha düşük Tg'ye bağlı olarak PUSiAm'den daha geniştir. İncelenen tüm bu numunelerin hiçbirinde anlamlı kristallğin bulunmadığını ve tüm numunelerin amorf materyaller olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar, yumuşak segmentin kristalleşmek için yetersiz uzunlukta olduğunu ve diizosiyanatın doğasının, sert segmentli kristalitler oluşturma ihtimalinin düşük olduğunu ortaya koymuş. Sonuçlar ayrıca yumuşak bölüm/rijit bölüm faz karışımlarının yumuşak bölüm kristalleşmesini bozabileceğini işaret etmektedir.



Şekil 4.23. PPPU X-Ray Difraktometresi



Şekil 4.24. PUSiTh ve PUSiAm X-Ray Difraktometresi

4.1.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağıtıcı X-Ray (EDS) Analizi

Poliüretanların yüzey morfolojisini ve elementel analizini görmek için EDS ile SEM kullanılmıştır. İletken olmayan polimer malzemelerin numune yüzeyine tozlaşma yöntemi kullanılarak metalik ince tabaka kaplandı. Elektriği ileten, ısıyı da iyi iletir, böylece ısıl bozunma minimum seviyeye düşürülmüş oldu. Altın kaplama işleminde metal filmin aşırı kalın kaplanması yüzey ayrıntılarını örteceğinden özellikle dikkat edilmiştir (Şekil 4.25.).



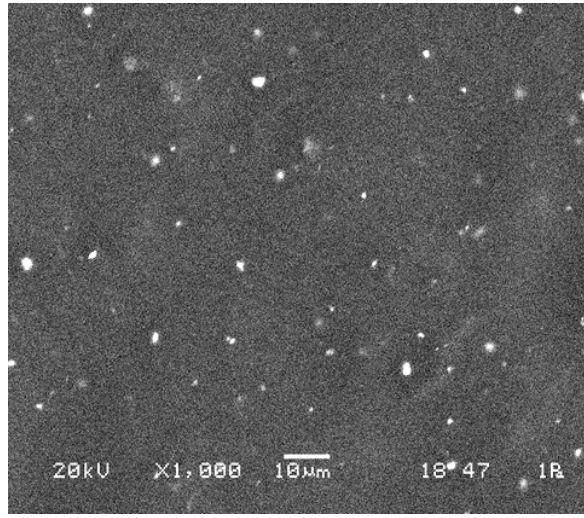
Şekil 4.25. Poliüretan köpük malzemenin altın kaplama işlemi

Sentezlenmiş PPPU'ların taramalı elektron mikrografları Şekil 4.26'da gösterilmektedir. PPPU poliüretan yüzeyinde bazı mikro boyutlu parçacıkların var olduğu görülebilir. Bir dereceye kadar homojen olmama durumu, yumuşak ve sert bölümlerin varlığına bağlanabilir. PU numunelerinin element analizi, P atomunun polimer yapısına dahil olduğunu doğrulamıştır. PPPU için EDS analiz sonuçları Tablo 4.4.'de gösterilmektedir.

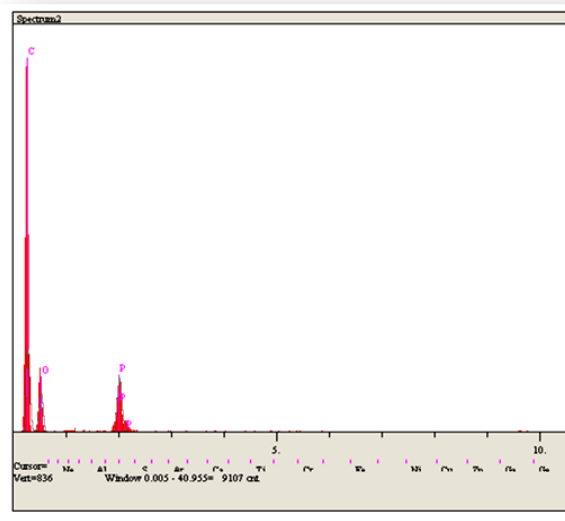
Tablo 4.4. MDI ve BABHPP zincir uzatıcı kullanılarak sentezlenen PU'ların karşılaştırmalı EDS analizi

		Tek adım PU%	Pre-PU%
PPPU	P	8,175	17,197
	P	—	18,420
PUSiTh	Si	8,942	5,326
	S	9,076	4,340
	P	—	18,102
PUSiAm	Si	9,515	7,973

SEM analizi her üç poliüretan köpüğünde köpürtme ajanı olarak su kullanıldığında kapalı petek hücre yapısına sahip olduklarını göstermektedir. Yumuşak ve sert bölümlerden kaynaklanan faz ayrılmasının varlığından dolayı hücreler arasındaki bir dereceye kadar homojenlik bozulmuş durumdadır. Sillil poliollerde ve P içeren zincir uzatıcı BABHPP kullanılarak elde edilen poliüretan köpüklerde kükürt, azot, silisyum ve fosfor elementlerinin varlığını görmek için EDS analizleri yapılmıştır. Analiz, 3-MPTMS ve 3-APTES'in epoksi halkası açılması ile ESBO'ya bağlandığını ve sililasyonun gerçekleştirildiğini göstermiştir.

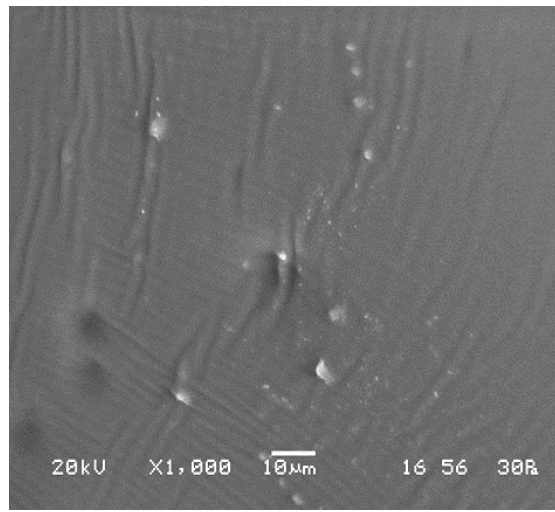


Şekil 4.26. PPPU poliüretan köpüğün 1000xbüyütmede SEM görüntüleri

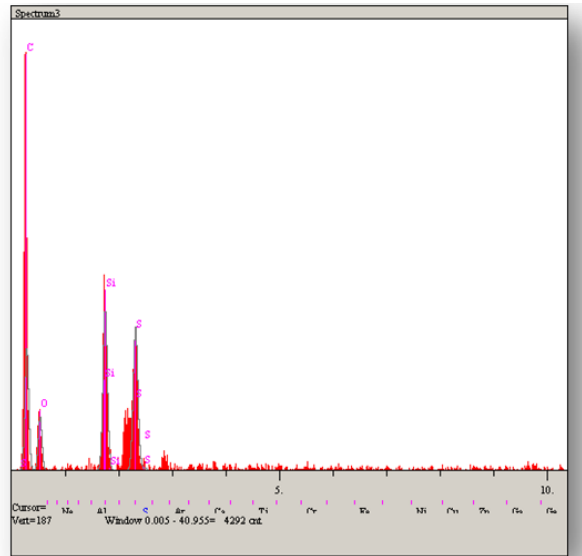


Şekil 4.27. PPPU EDS spekturumu

Soya köpüklerinin basınç mukavemeti, su miktarının artmasıyla sürekli olarak artmaktadır, su izosiyanat ile reaksiyona girerek köpükte çok sert poliüre oluşmasını buda köpük mukavemetinde artışa neden olmaktadır. EDS sonuçları ile doğrulanmıştır. Köpüklerin R değeri artan su miktarı ile azalmakta, ancak bu miktar 2 pph'yi aştığında grafiği düzleşmektedir. Bu, köpük mukavemetinin, termo yalıtkan özellikten ödün vermeden formülasyondaki su miktarını değiştirerek ayarlanabileceği anlamına da gelmektedir. Hücre içi şişirici gazla dolu kapalı hücrelerin oranının fazla olduğu yapılar genel olarak rijit köpük poliüretanlardır

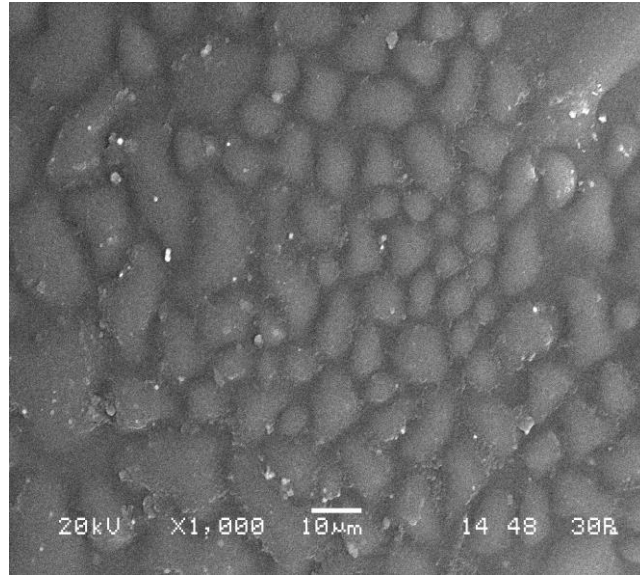


Şekil 4.28. PUSiTh Poliüretan köpüğün 1000xbüyütmede SEM görüntüleri

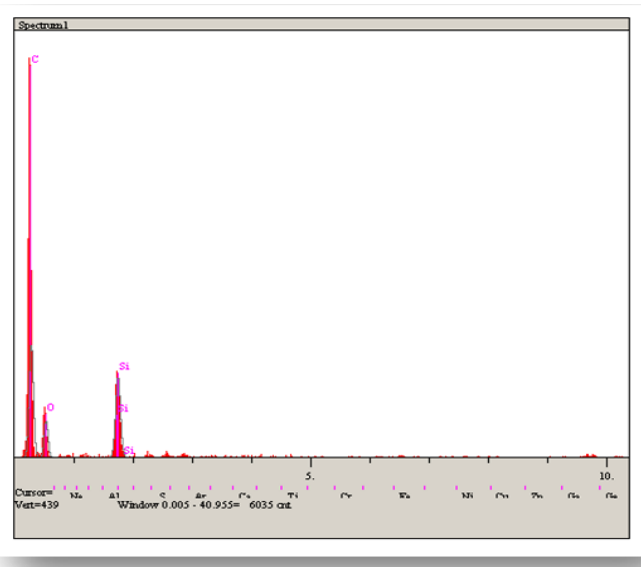


Şekil 4.29. PUSiTh EDS spekturumu

Hücre boyutunun çok düşmesi, sabit fazı zayıflatır ve köpük içindeki gözenekler kapalı olsa bile gaz difüzyonu gerçekleşir buda köpüğün kullanım süresini düşürmektedir [480]. PPPU, PUSiTh ve PUSiAm MDI kullanılarak elde edilmiş hücre şekil ve boyutları köpürtme ajanı olarak su kullanılmasıyla küçülmüş, daha homojen hale gelmiş ve ideal olan “bal peteği” şeklinde [413] düzenlenmiştir. Hücre boyutunun düşmesi polimer dağılımındaki değişim nedeniyle köpüğün sıkışma dayanımını genel olarak olumsuz etkilemektedir [481].

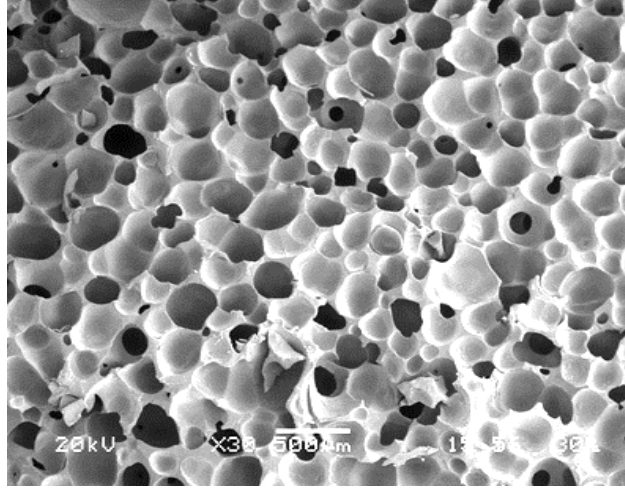


Şekil 4.30. PUSiAm Poliüretan köpüğün 1000xbüyütmede SEM görüntüsü

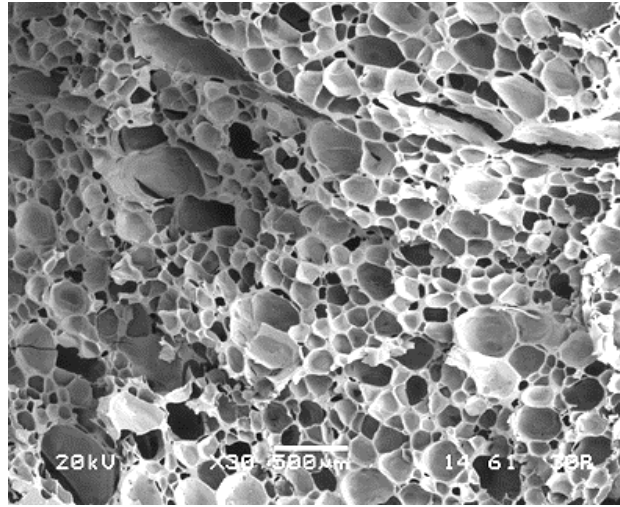


Şekil 4.31. PUSiAm EDS spekturumu

Yüksek kapalı hücre oranı rijit poliüretanlar için istenen bir özelliktir. PPPU, PUSiTh ve PUSiAm'nin kapalı hücre oranı su ile artmıştır. Yüksek kapalı hücre içeriği, düşük su absorpsiyonu, düşük nem geçirgenliği için gereklidir. Sert poliüretan köpükler için ideal kapalı hücre oranı yaklaşık olarak %85–95 aralığındadır [230].

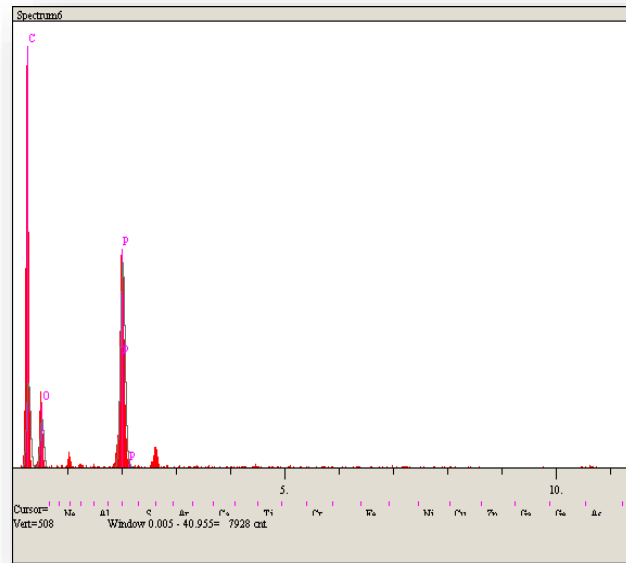


Şekil 4.32. PUSiTh su ile poliüretan köpüğün 30xbüyütme SEM görüntüsü



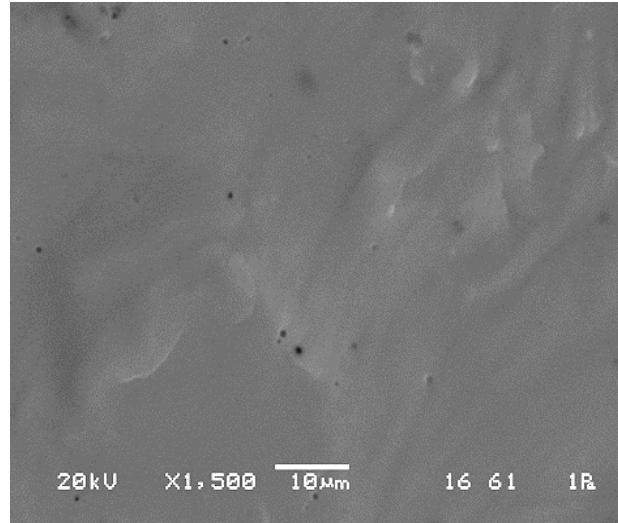
Şekil 4.33. PUSiAm su ile poliüretan köpüğün (a) 30xbüyütme SEM görüntüsü

PPPU, PUSiTh ve PUSiAm'nin BABHPP ile zincir uzama reaksiyonunun gerçekleştiği EDS sonuçlarına göre en belirgin olarak fosfor varlığındaki % artış ile doğrulanmıştır. PPPU'da P yüzdesi %8,18 iken PPPUCE'da %17,20'ye çıkmış. PUSiTh ve PUSiAm'de yapı gereği P elementi bulunmuyorken, PUSiThCE ve PUSiAmCE sırasıyla %18,42-18,10 P elementi miktarı artmıştır.



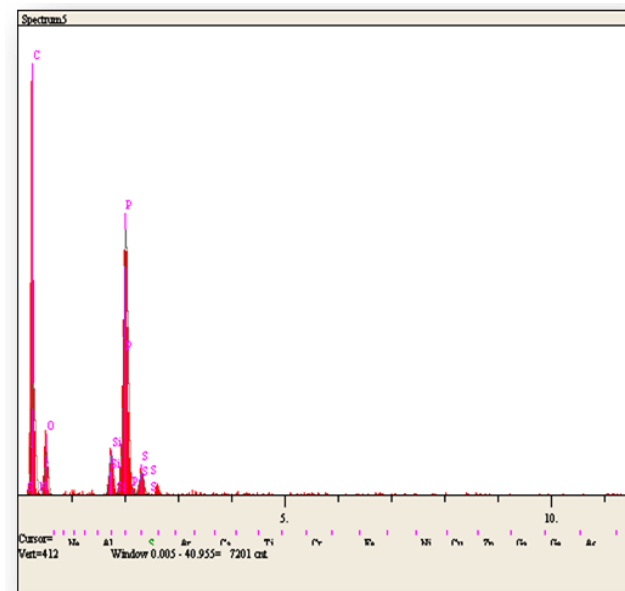
Şekil 4.34. PPPUCE EDS spekturumu

PUSiTh ve PUSiAm'de yapı gereği Si varlığı devam ederken %toplam gereği sırasıyla 8,94'den 5,33'e, 9,51'den 7,97'ye beklendiği şekilde azalmış, bu da PUSiThCE'da %40,44 ve PUSiAmCE'da %16,21'lik Si azalmasıdır. Poliüretan köpüklerin EDS yüzdeleri Tablo 4.5.'de gösterilmiştir. Analiz sırasında PUSiAm ve PUSiAmCE'da elektron bombardımanı dolayısıyla ısı etkisinden gazlaşmaya engel olunamamış kütlece %azot değişimi gözlemlenememiştir. Zincir uzatıcı ile sentezlenen tüm poliüretan yapılarda çubuğa benzer yapılar görülmüş. Eğer bir poliüretan prepolimer zinciri “çift” diollerle uzatılırsa en düşük enerjiye sahiptir ve hidrojen bağlanmasına ve yüksek sıralı kristalleşmeye izin veren uyarlanabilir özgürlük sağlar. Bu diollerin metilen gruplarının çift sayılara dayanan poliüretanların sert bölümlerinin neden daha iyi özellikler gösterdiğini, bu tür zincir uzatıcılara dayanan rijit bölümler kolayca kristalleşebilir ve iyi faz ayrımı gösterebildiklerini açıklamaktadır [145]. DSC analizinde belirgin kristalleşme tespit edilmemiştir. Rijit bölümün kütle olarak %42-67 aralığındayken poliüretanın rijit bölümlerinin yapısında çubuğa benzer yapılar rapor edilmektedir [158, 159].



Şekil 4.35. PUSiThCE su ile poliüretan köpüğün 1500x büyütmede SEM görüntüsü

PPPUCE, PUSiThCE ve PUSiAmCE’de gözlemlenen faz ayrımları, farklı çubuk yapıların varlığı BABHPP’nun % kütle oranlarına, elle karışım yapılmış olmasına bağlanmıştır. Sert poliüretan köpükler en iyi yalıtım imkânını sağlamaktadır [230]. Görüntüsünü aldığımız hücrelerde ölçümleri yapılabilir. Hücrelerin kenar uzunluğu, bir hücrenin kenarının kalınlığının/kolonun kalınlığı, hücre çapının ölçülüp kolon alanını içine alacak şekilde daire çizildiğinde bulunabilmektedir.



Şekil 4.36. PUSiThCE EDS spekturumu

Tablo 4.5. Poliüretanların EDS analizleri

	Element	Yoğunluk	Ağırlık %		Element	Yoğunluk	Ağırlık %
PPPU	C	156,76	53,776	PPPUCE	C	90,24	53,134
	O	68,47	38,049		O	47,83	29,669
	P	119,01	8,175		P	250,74	17,197
PUSiTh	C	4,67	56,689	PUSiThCE	C	83,45	51,163
	O	19,46	25,293		O	41,13	20,751
	Si	69,80	8,942		Si	23,44	5,326
	S	65,72	9,076		S	18,73	4,340
					P	323,90	18,420
PUSiAm	C	107,78	58,118	PUSiAmCE	C	63,08	54,205
	O	32,79	32,368		O	21,70	19,720
	Si	86,46	9,514		Si	11,18	7,973
					P	215,89	18,102
			100,000				100,000

4.2. Köpük Yoğunluğu ve Kalıcı Deformasyon

Sentezlenen PU köpüklerin yoğunlukları ASTM D1622/D1622M-14 Sert Hücreli Plastiklerin Yoğunluk Metodu standart ölçümlerine göre Bölüm 3.14. ve (Denklem 3.3) kullanılarak hesaplanmıştır. Sadece PolP ve MDI karıştırılarak hiçbir köpük yapıcı katkı maddesi olmadan hazırlanan poliüretan numunelerinin köpük özellikleri ölçülmüş ve önemli değerler elde edilmiştir. Köpük yoğunluğu ve basınç dayanımı, %10 sıkıştırmada sırasıyla 160 kg/m³ ve 843 kPa. Silil köpüklerin zincir uzatıcı kullanılmadan sentezlenen poliöl işlevselliğine bağlı olarak yoğunlukları PUSiTh ve PUSiAm 268 kg/m³, 274 kg/m³, sıkıştırma mukavemetleri ölçülmüş ve sırasıyla %50 sıkıştırmada 57,63 kPa ve 157,34 kPa bulunmuştur. Yoğunluğun artması ile hücre boyutlarının azaldığı gözlemlenmiştir. Daha yüksek köpük yoğunluğu veren daha yoğun çapraz bağlanmış üç boyutlu poliüretan ağına neden olacağından PUSiTh ile karşılaştırıldığında PUSiAm'nin daha yüksek OH işlevselliğine ve yoğunluğuna bağlanabilmektedir. PPPU, PUSiTh ve PUSiAm poliüretan köpüklerin makro düzeydeki deformasyonda hücre duvarlarının eğilmesi ile başladığı, hücre duvarlarının birbiri üzerine katlanması ve hücreler içindeki havanın yırtılan hücre duvarlarından dışarı çıkmasıyla deformasyon bandını oluşturarak, tüm hücrelerin katlanması bittikten sonra yoğunlaşma bölgesinde deforme olmaya devam ettikleri gözlemlenmiştir.

Poliüretan köpüklerin yoğunluğuna ve poliöl işlevselliğine bağlı olarak köpük yapıcı ajan olarak su kullanıldığında petek hücre oluşumuyla birlikte hücre kolon ve duvar kalınlıklarının düştüğü SEM görüntüleri ile örtüşmekte buna bağlı olarak tüm PPPU, PUSiTh ve PUSiAm köpüklerin yoğunlukları 99 kg/m^3 , 156 kg/m^3 , 170 kg/m^3 olarak %38,1, %41,8 ve %37,9 azaldığı tespit edilmiştir.

Tablo 4.6. Köpük yoğunluğu ve kalıcı deformasyon

Numune kodu	Yoğunluk kg/m^3	Sıkıştırma mukavemeti kPa
PPPU	160	% 10 843
PUSiTh	268	% 50 57,63
PUSiAm	274	% 50 157,34
PPPU + H ₂ O	99	
PUSiTh + H ₂ O	156	
PUSiAm + H ₂ O	170	

Köpüğün şişme yeteneğini arttırıp çekirdek oluşumu desteklendiğinde köpük kararlılığı artar ve sert poliüretan köpükler için hücre boyutu düşer, kapalı hücre oranı artmaktadır. Yoğunluk $< 0,3$ gerçek hücresel katı, $0,05 < \text{yoğunluk} < 0,2$ yalıtım köpükleri, $0,001$ ultra düşük yoğunlukta köpüklerden elde edilmektedir. Zincir uzatıcı kullanılan poliüretan köpüklerin ise SEM analiz sonuçlarına göre artan silisyum miktarıyla topaklanma daha belirgin hale gelmekte, açık hücre oranının azaldığı ve poliüretanın rijit bölümlerinin yapısında çubuğa benzer yapıların oluşması yoğunluk ölçümleri ile örtüşecek şekilde çok fazla artış göstermiştir. Köpük mukavemetinin artması hücre duvar kalınlığı ve yoğunluğundaki artışla mümkündür [228]. SEM analiz görüntülerinde silanlı zincir uzatıcılı poliüretanların PUSiThCE ve PUSiAmCE'nin hücre şekillerinin bal peteği görüntüsünün yerini çubuk benzeri yapıların alması ve daha rijit köpüklerin oluşumu zincirler arası çapraz bağların oluşmasıyla yorumlanmıştır [482].

4.3. Poliüretanların Alev Geciktirici Davranışları

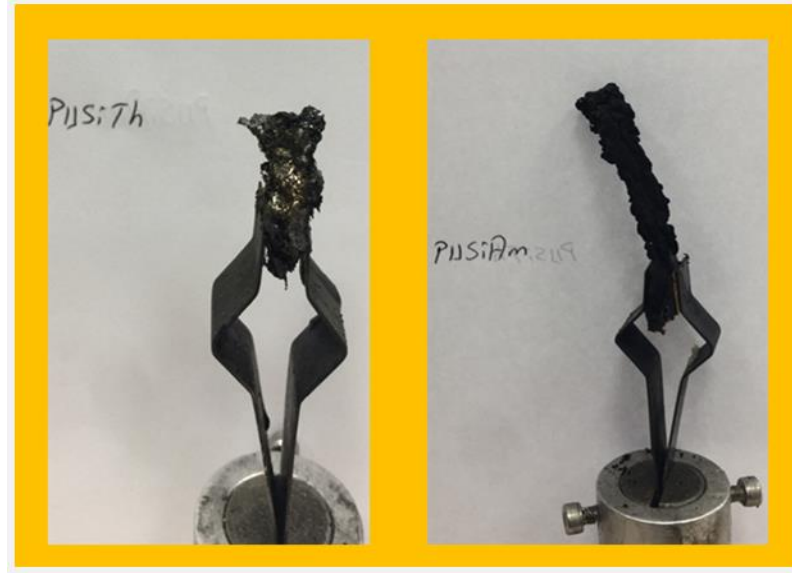
Poliüretanın alev geciktirici davranışı, polimerin yanmasını sağlayan minimum oksijen konsantrasyonunu belirleyen LOI testi kullanılarak tanımlanmaktadır. Zincir uzatıcı kullanılmadan ve zincir uzatıcı ile genişletilmiş fosfor içeren poliüretanların yanma özelliklerini değerlendirmek için %LOI değerleri ölçülmüştür (Tablo 4.7).



Şekil 4.39. PPPU, PUSiTh ve PUSiAm LOI Test numuneleri

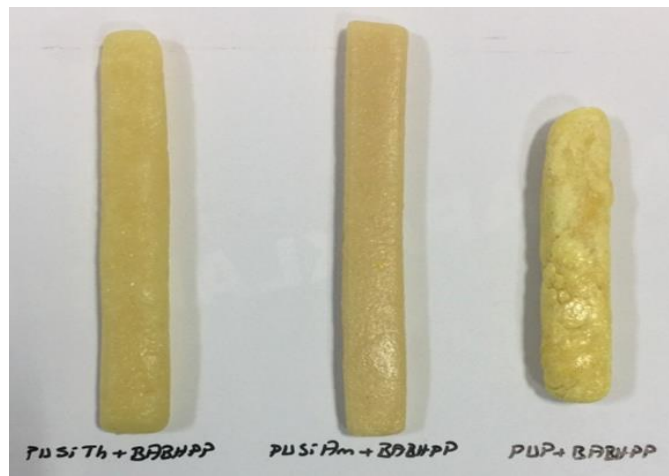
Fosforun reaktif olarak PolP yapısına dahil edilmesi ile PPPU'nun sentezi sonrası LOI değeri ölçülerek %26,4 olarak bulunmuş. PPPU bio bazlı poliüretanda zincir uzatıcı BABHPP bağlamasıyla P içeriği kütlece artırılmasıyla LOI değerinde %11,36'lık artış, PUSiTh ve PUSiAm bio bazlı poliüretanlarda yapıları gereği P mevcut değilken, zincir uzatıcı BABHPP bağlamasıyla P içeriği sırasıyla kütlece %18,42 ve kütlece %18,10 bağlanmasıyla LOI değerleri, 23,6'dan 27,3'e ve 22,9'dan 26,2'ye P içeren zincir uzatıcı BABHPP ilavesi ile PPPUCE, PUSiThCE ve PUSiAmCE iyi alev geciktirici özellik kazandırılmıştır. LOI testi ile yanma sonucu PUSiThCE mat küçük gözenek yapılı kömür oluşumu, PUSiAmCE camsı kömür oluşumu, PPPUCE

büyük gözenek yapılı camsı kömür oluşumu gözlenirken en fazla kabaran kömür oluşumunda hacim artışı Şekil 4.42. PPPUCE’da gözlemlenmiştir



Şekil 4.40. PUSiTh ve PUSiAm LOI testi sonrası yanan numunelerin kömür oluşumu

Alev geciktiricilerin reaktan olarak poliüretan yapının ana iskeletine katılması ayrıca zincir uzatıcı ile fosfor katılması sinerjik etki yaratarak polimer malzemelerin ısı etkisiyle bozunmasında numunenin üstünde meydana gelen köpük malzemeyle havanın izolasyonunu sağlayan kabaran kömür/intumesan çar/kül tabakanın meydana gelmesinde etkin rol oynadığı şeklinde değerlendirilmiştir [475, 483-486].

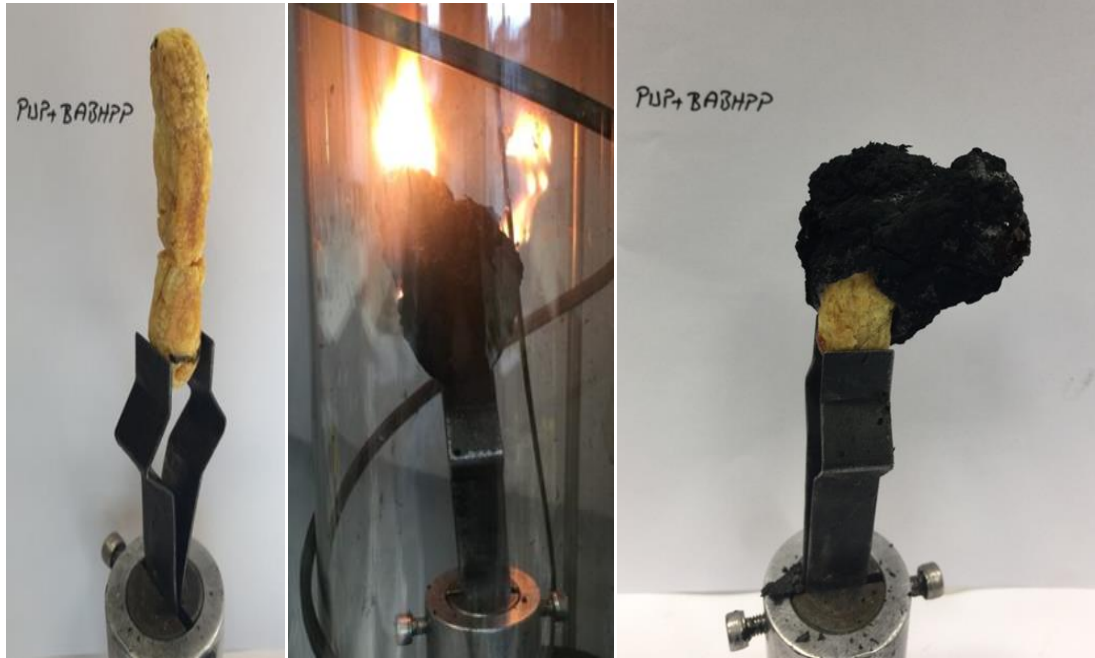


Şekil 4.41. PPPUCE, PUSiThCE ve PUSiAmCE LOI Testi numuneleri

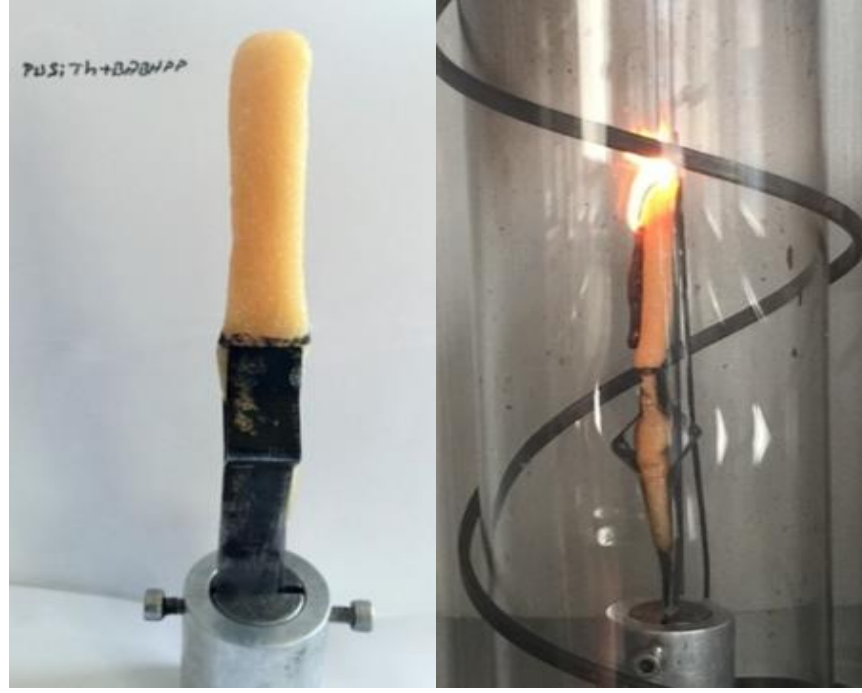
Tablo 4.7. Poliüretan köpüklerin LOI sınıflandırılması

Numune kodu	LOI (%)	Yanma Süresi (t_1/t_2) (s)	5 cm yanma süresi	Tamamı yanma süresi	Damlama
PPPU	26,4	3/17	1' 27''	2' 38''	-
PUSiTh	23,6	2/15	1' 30''	3' 05''	-
PUSiAm	22,9	-/30	1' 17''	4' 28''	-
PPPUCE	29,4	-/ 4	1' 20''	3' 45''	-
PUSiTh CE	27,3	2/9	1' 50''	3' 25''	-
PUSiAm CE	26,2	-/8	2' 30''	4' 15''	+

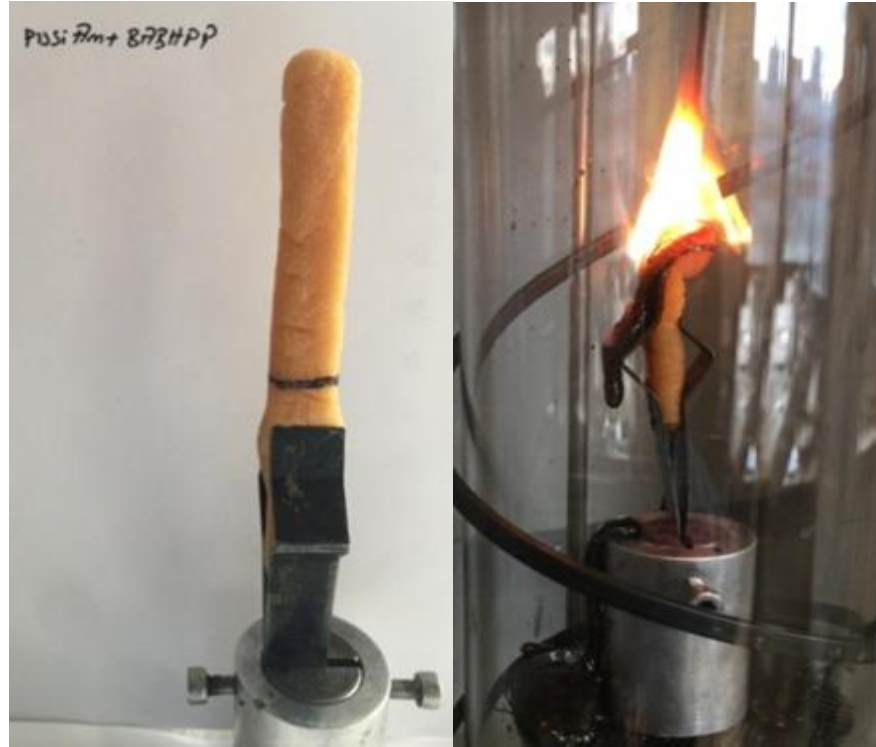
t_1 ; Alev kaynağı çekildikten sonra ilk yanma, t_2 ; Alev kaynağı çekildikten sonra ikinci yanma süresi



Şekil 4.42. PPPUCE LOI test numune, LOI yanma davranışı ve kabaran kömür oluşumu



Şekil 4.43. PUSiThCE LOI test numune ve yanma davranışı



Şekil 4.44. PUSiAmCE LOI test numune ve yanma davranışı

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

İki farklı fonksiyonelliğe sahip VPA kullanılarak, epoksi halkası açılmasıyla elde edilen yeni soya bazlı bir poliol sentezlendi ve bunun fosfor içeren poliüretanı hazırlandı. VPA ile halka açma reaksiyonu, Şekil 3.10.'da gösterildiği gibi açıklanabilir. Epoksi halkanın VPA'in fosfonik asit grubu tarafından açıldığı, vinil grubun dahil olmadığı görülmüştür (Şekil 3.10.). VPA'in soya yağındaki epoksi açma reaksiyonu 80°C'de yapıldığında açmanın olmadığı bunun yerine polimerleşme olduğu görülmüştür. Sıcaklık 50°C'ye düşürülerek VPA'in açma reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Epoksilenmiş soya yağının epoksi halkası vinil ve asit işlevselliği taşıyan vinil fosfonik asitin esterifikasyon reaksiyonu ile ilk kez açılmış, FTIR ve NMR spektrumları ile fosforun, (P-O-) bağlantısı yoluyla yapıya dahil edildiğini gösterilmektedir. Soya yağından sentezlenmiş yeni PolP' nin poliüretan köpük için uyumlu bir alev geciktirici poliol olarak kabul edilebileceği görülmüştür. Termogravimetrik analiz, köpük ayrışmasının 340°C'de, gazlaşma işleminin de 460°C'de başladığını göstermiştir. PolP' den hazırlanan poliüretan köpüğün sadece %8 fosfor içermesine rağmen kayda değer bir alev dayanımına sahip olduğu söylenebilir. Yüksek kapalı hücre oranı sert poliüretanlar için istenen bir özelliktir. Yüksek kapalı hücre içeriği, düşük su absorpsiyonu, düşük nem geçirgenliği için gereklidir. Epoksilenmiş soya yağının (ESBO) sililasyonu metoksi ve etoksi silan bileşiklerinin epoksi halka açılış reaksiyonu ile gerçekleştirildi. Amin ve merkaptol işlevsel bileşikler, (3-Aminopropil) trietoksisilan (3-APTES) ve (3-merkaptopropil) trimetoksisilan (3-MPTMS) nükleofil bileşikler epoksi halka açılışı için ilk defa bu çalışmada kullanılmıştır. ¹HNMR, ¹³CNMR ve FTIR spektrumları halka açılış reaksiyonlarının amidasyon ve thio-eterifikasyon yoluyla gerçekleştirildiğini, ayrıca OH fonksiyonel gruplarının ortaya çıkmasının yeni iki tane bitkisel kökenli poliol oluşumuna yol açtığını doğrulamıştır. Silanol gruplarını polimer ağına katmak için bu poliollerin poliüretanları 4,4'-metilen-bis(fenil izosiyanat) (MDI) kullanılarak

hazırlanmıştır. Amit ve tio-eter bağlar taşıyan poliüretanların yanında alkoksi silan grupları FTIR ve NMR spektroskopileri kullanılarak tanımlanmış ve silanol gruplarının alev geciktirme üzerine etkisi de gösterilmiştir. Karşılaştırılabilir basınç dayanımına, termal kararlılığa ve alev geciktirme özelliklerine sahip rijit poliüretan köpükler hazırlanmıştır. Fosforun reaktif olarak PolP'nin polimer zincirine dahil edilmesinin poliüretanın alev geciktirici davranışını arttırdığı ve %26,4 LOI değerine ulaştığı görülmüştür. Kütlece %5,34 ve %7,47 Si oranına sahip PUSiTh ve PUSiAm'ninde LOI değerleri sırasıyla %23,6 ve %22,9 değerleri ölçülmüştür. Bio bazlı PPPU'da BABHPP zincir uzatıcı olarak kullanılarak P içeriği kütlece %8,18'den %17,20'ye çıkarılmış bunun sonucunda LOI değeride %26,4'den %29,4'e yükselmiştir. Si içeren PUSiThCE ve PUSiAmCE poliüretanlarında BABHPP katarak P içeriği sırasıyla kütlece %18,42 ve %18,10 artmasına paralel olarak LOI değerleride 23,6'dan 27,3'e ve 22,9'dan 26,2'ye artmıştır. LOI testi sırasında yanma devam ederken diğer poliüretanlarda damlama görülmezken, PUSiAmCE'da yaklaşık uzunluğun %75'ine ulaşıldığında damlama/akmanın başladığı gözlemlenmiştir. Standartlara göre sadece PPPU alev geciktiricilik özellik gösterirken, BABHPP ilavesi ile PUSiThCE ve PUSiAmCE'nin de alev geciktirici özellik göstermesi sağlanmış, PPPUCE'nin alev geciktirici özelliği daha da artırılmıştır. LOI testi ile yanma sonucu PUSiThCE'de mat ve küçük gözenek yapılı kömür, PUSiAmCE camsı kömür, PPPUCE büyük gözenek yapılı camsı kömür oluşumu gözlenirken en fazla kabaran kömür oluşumu da PPPUCE'da gözlemlenmiştir. Poliüretanlardaki fosfor içeren grupların, termal kararlılığı daha az olup 180°C civarında nispeten düşük sıcaklıklarda ayrışmaktadırlar. Bu olay, koruyucu oksit oluşumu ve dolayısı ile polimerlerin daha fazla ayrışması ile sonuçlanmıştır. Ayrıca LOI testi kullanılarak en fazla kömür tabakası oluşumu PPPUCE'da olurken prepolimer yöntemiyle diğer zincir uzatıcılı köpüklerde de bu tabakanı oluşumu gözlemlenmiştir. Hazırlanan poliüretan köpük malzemelerde fosfor, azot ve kükürdün yanmalarından oluşan sinerjik etki ile yüzeyde izolasyon sağlayan karbonlaşmış tabakanın oluştuğu gösterilmiş buradan da bu köpüklerin alev geciktirici malzeme olarak kullanılabileceği sonucuna varılmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Das, B., Konwar, U., Mandal, M., Karak, N., Sunflower oil based biodegradable hyperbranched polyurethane as a thin film material, *Industrial Crops and Products*, 44, 396-404, 2013.
- [2] Alagi P., Choi Y. J., Hong S.C. Preparation of vegetable oil-based polyols with controlled hydroxyl functionalities for thermoplastic polyurethane. *European Polymer Journal*, 16: 78, 46-60, 2016, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2016.03.003
- [3] Guo, Y., Hardestey, J.H., John, L., Mannari, V.M., Massangill, J., "Hydrolysis of Epoxidized Soybean Oil in the Presence of Phosphoric Acid", *J Am. Oil Chem. Soc.*, 84, 929-935, 2007.
- [4] Chen, S., Liu, C., Li, T., Xu, Z., Zhang, J.; Zhang, A., "Preparation and Properties of Phosphorous-Nitrogen Containing UV-Curable Polymeric Coatings Based on Thiol-Ene Click Reaction", *Progress in Organic Coatings*, 90, 21-27, 2016.
- [5] Hu Li, J., Song, Y.W., Xu, L., Yang, R., "Synthesis and Mechanical Properties and Fire Behaviors of Rigid Polyurethane Foam with Reactive Flame-Retardant Containing Phosphazene and Phosphate", *Polymer Degradation and Stability*, 122, 102-109, 2015.
- [6] Bujnowicz, K., Balcerzak, E.S., Jurczyk, S., Kurcok, M., Rojewski, S., Wiacek, M., Wesolek, D., "Polystyrene with Trifluoromethyl Units : Monomer Reactivity Ratios, Thermal Behavior, Flammability, and Thermal Degradation Kinetics", *J.Appl. Polym. Sci.*, 32, 42839, 2015.
- [7] Zhang, K., Hong, Y., Wang, N., Wang, Y., Flame retardant polyurethane foam prepared from compatible blends of soybean oil-based polyol and phosphorus containing polyol. *Journal of Applied Polymer Science*, 45779: 1-10. doi: 10.1002/APP.45779, 2018.
- [8] Gaidukova, G., Ivdre, A., Fridrihsone, A., Verovkins, A., Cabulis, U. et al. Polyurethane rigid foams obtained from polyols containing bio-based and recycled components and functional additives. *Industrial Crops and Products*, 102: 133-143, 2017, doi: 10.1016/j.indcrop.2017.03.024.
- [9] Williams, G.I.; Wool R.P., Composites from natural fibers and soy oil resins. *Appl Compos Mater*, 7:421-432, 2000.
- [10] Desroches, M., Escouvois, M., Auvergne, R., Caillol, S., and Boutevin, B., From vegetable oils to polyurethanes: Synthetic routes to polyols and main industrial products, *Polymer Reviews*, 52, 38-79, 2012.

- [11] Dubey, SP, Thakur, VK, Krishnaswamy, S., Abhyankar, H.A., Marchante, V. et al. Progress in environmental-friendly polymer nanocomposite material from PLA: Synthesis, processing and applications. *Vacuum*, 146:655-653, 2017, doi: 10.1016/j.vacuum., 2017.07.009.
- [12] Cheng, J., Li, J., Yang, F., Li, Y., Hu, Z. et al. Renewable eugenol-based functional polymers with self-healing and high temperature resistance properties. *Journal of Polymer Research*, 25: 2, 1-13, 2018. doi:10.1007/s10965-018-1460-3
- [13] Goojes, L., Julien, L.J., Noordover, B.A.J., Meuldijk, J., Velthoven, V., Van Es, D.S., “Poly(hydroxyurethane)s Based on Renewable diglyceroldicarbonate”, *European Polymer Journal*, 70, 125-135, 2015.
- [14] Kessler, M.R., Madbouly, S.A., Zhang, C., “Biobased Polyurethanes Prepared from Different Vegetable Oils”, *ACS Applied Materials&Interfaces*, 7, 1226-1233, 2015.
- [15] Furtwengler, P., Perrin, R., Redl, A., Averous, L., Synthesis and characterization of polyurethane foams derived of fully renewable polyester polyols from sorbitol. *European Polymer Journal*, 97:319-327, 2017. doi:10.1016/j.eurpolymj.2017.10.020.
- [16] Oliviero M, Verdolotti L, Stanzione M, Lavorgna M, Iannage S et al. Green and Sustainable Polyurethanes for Advanced Applications. *Journal of Applied Polymer Science* 2017; 134: 45, 1-12. doi:10.1002/app.45113
- [17] Zhang, J., Tang, J. J., Zhang, J.X. Polyols prepared from ring-opening epoxidized soybean oil by a castor oil-based fatty diol. *International Journal of Polymer Science*, 235-529, 2015.
- [18] Casado, U., Marcovich, N. E., Anguren, M.I.&Mosiewicki, M. A., High strength composite based on Tung oil polyurethane and wood flour: effect of filler concentration on the mechanical properties. *J. Polymer Engineering and Science*, 49, Brookfield center, 713-721, 2009.
- [19] Guo, A., Cho, Y., Petrovic, Z.S., Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols., *J Polym Sci Part A Polym Chem* 38: 3900–3910, 2000.
- [20] Wani, A.B., Kaur, D., Sogi, D.S., “Oxidative Stability of Soybean Triacylglycerol Using Carotenoids ”, *Int. J. of F. Properties*, 18, 2607-2612, 2015.
- [21] Surender, R., Mahendran, A.R., Wuzella, G., Vijayakumar, C.T., Synthesis, characterization and degradation behavior of thermoplastic polyurethane from hydroxylated hemp seed oil. *J Therm Anal Calorim.* 123:525, 2016. doi:10.1007/s10973-015-4856-x.

- [22] Guo, A., Javni, I., Petrovic, Z.S., Rigid polyurethane foams based on soybean oil. *J Appl Polym Sci*, 77:467–47, 2000.
- [23] Heinen, M., Gerbase, A., Petzhold, CL., Vegetable oil-based rigid polyurethanes and phosphorylated flame-retardants derived from epoxydized soybean oil. *Polym Degrad Stab*. 108:76–86, 2014.
- [24] Baldessari, A., Baltanas, M.A., Campanella, A., Rustoy, E., “Lubricants from Chemically Modified Vegetable Oils”, *Biosource Technology*, 101, 245-254, 2010.
- [25] Choi, K.K., Kim, S.H., Park, S.H., Oh, K.W., “Effect of CastorOil / Polycaprolactone Hybrid Polyols on the Properties of Biopolyurethane”, *Macromolecular Research*, 23(4), 333-340, 2015.
- [26] Pantone, V., Laurenza, A.G., Annese, C., Fracassi, F., Fusco, G. et al. Methanolysis of epoxidized soybean oil in continuous flow conditions. *Industrial Crops & Products* 109: 1-7, 2017. doi: 10.1016/j. Indcrop. 2017.08.001.
- [27] Panda, S.S., Panda, B.P., Nayak, S.K., Mohanty, S.A., Review on Waterborne Thermosetting Polyurethane Coatings Based on Castor Oil: Synthesis, Characterization, and Application. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57: 500-522, 2018. doi:10.1080/03602559.2016.1275681.
- [28] Fang, Z., Guo, K., He, W., Ji, D., Luo, Z., Wang, T., Zhang, K., “ Synthesis of Soy-Polyols Using a Continious Micro flow System and Preparation of Soy-based Polyurethane Rigid Foams”, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 3, 1197-1204, 2015.
- [29] Jin, S.J., Lee, J.R., Park, S.J., “Synthesis and Thermal Properties of Epoxidized VegetableOil”, 25, 724-727, 2004.
- [30] Horo, H., Khannam, M., Douli, S.K., Gogi, P., “Insitu Synthesis of Green Bio nanocomposites Based on Aqueous Citric Acid Cured Epoxidized Soybean Oil-Carboxylic Acid Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes”, 76,350-354., 2015.
- [31] Knothe, G., Derksen, J.T.P., 1999. Recent development in the synthesis of fatty acid derivatives. *AOCS*, Champaign.
- [32] Lin Yang, B.; Yang, L.; Dai, H.; Yi, A.; Kinetic Studies on oxirane ring cleavage of epoxidized soybean oil by methanol and characterization of polyols. *J Am Oil Chem Soc.*, 85:113–117, 2008.
- [33] Fang, Z., Yang, Z., Ji, D., Zhu, N., Li, X. et al. Novel synthesis of a soy-based polyol for a polyurethane rigid foam. *RSC*,6: 9077-90776, 2016. doi: 10. 1039/c6ra 20855j.

- [34] Ji, D., Fang, Z., He, W., Luo, Z., Jiang, X. et al. Polyurethane rigid foams formed from different soy-based polyols by the ring opening of epoxidised soybean oil with methanol, phenol and cyclohexanol. *Industrial Crops and Products*, 74: 76-82, 2015., doi: 10.1016/j.indcrop.2015.04.041.
- [35] Elbers, N., Ranaweera, C.K., Ionescu, M., Wan, X., Kahol, et al. Synthesis of Novel Biobased Polyol via Thiol-Ene Chemistry for Rigid Polyurethane Foams. *Journal of Renewable Materials* 2017; 5: 74-83. doi: 10.7569/JRM.2017.634137.
- [36] Karadeniz, K., Akı, H., Sen M.Y., Çalıkoğlu, Y., Ring Opening of Epoxidized Soybean Oil with Compounds Containing Two Different Functional Groups. *J Am Oil Chem Soc* 92:725–731, 2015.
- [37] Karadeniz, K., Çalıkoğlu, Y., Sen, M.Y., A novel polyurethanes from epoxidized soybean oil synthesized by ring opening with bifunctional compounds''*Polym Bull.*, 74, 2818-28, 2017.
- [38] Arbenz, A., Perrin, R., Averous, L., Elaboration and Properties of Innovative Biobased PUIR Foams from Microalgae. *Journal of Polymer Environment*, 26: 254-262, 2018. doi: 10.1007/s10924-017-0948-y.
- [39] Zielenieweska, M., Leszcynski, M.K., Kuranska, M., Prociak, A., Preparation and characterisation of rigid polyurethane foams using a rapeseed oil-based polyol. *Industrial Crops and Products* 74: 887- 897, 2015. doi:10.16/j.indcrop.2015.05.081
- [40] Chen, R., Zhang,C., Kessler, M.R., Polyols and polyurethanes prepared from epoxidized soybean oil ring-opened by polyhydroxy fatty acids with varying OH numbers, *J.Appl. Polym. Sci.*, 41213, 1, 2014.
- [41] Chen, R., Zhang, C., Kessler, M.R., Polyols and Polyurethanes Prepared from Epoxidized Soybean Oil Ring-Opened by Polyhydroxy Fatty Acids with Varying OH Numbers. *Journal of Applied Polymer Science* 41213: 1-10. 2015. doi: 10. 1002/ APP. 41213.
- [42] Zhang, K., Hong, Y., Wang, N., Wang, Y., Flame retardant polyurethane foam prepared from compatible blends of soybean oil-based polyol and phosphorus containing polyol. *Journal of Applied Polymer Science*, 45779: 1-10, 2017. doi: 10.1002/app.45779.
- [43] Zhang, X., Xu, R., Wu, Z. ve Zhou, C., The synthesis and characterization of polyurethane/ clay nanocomposites, *Polymer International*,52, 5, 790–794, 2003.
- [44] Ligadas, G., Ronda, J.C., Galia, M., Cadiz. V., Novel Silicon-Containing Polyurethanes from Vegetable Oils as Renewable Resources. *Synthesis and Properties. Biomacromolecule*, 45779, 1-10. 2017. doi:10.021/bm060402k CCC:

- [45] Zhang, P., Fan, H., Tian, S., Chen, Y., Yan, J., Synergistic effect of phosphorus– nitrogen and silicon-containing chain extenders on the mechanical properties, flame retardancy and thermal degradation behavior of waterborne polyurethane. *Royal Society of Chemistry Advances*, Adv; 6: 72409, 724222, 2016. doi:10.1039/c6ra15869b.
- [46] Dewasthale, S., Shi, X., Hablot, E., Gravier, D., Narayan, R.J., Interpenetrating Polymer Networks Derived from Silylated Soybean Oil and Polydimethylsiloxane. *Journal of Applied Polymer Science*, 130: 4, 2479-2486, 2013. doi:10.1002/app.39389.
- [47] Firdaus, F.E., The Type of Catalyst to Physical Properties of Soy- Based Polyurethane. *J. Chem. Chem. Eng.*, 6. David Publishing, 96-100, 2012.
- [48] Patel, R.H., Shah, M.D., Patel, H.B., Synthesis and characterization of structurally Modified polyurethanes based on castor oil and phosphorous containing polyol for flame Retardant coatings, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 16(2):107- 117, 2011.
- [49] Thirumal, M., Khastgir, D., Nando, G.B., Naik, Y.P., Singha, N.K. Halogen-free flame retardant PUF: Effect of melamine compounds on mechanical, thermal and flame retardant properties. *Polym Degrad Stab.*, 95:1138-1145, 2010.
- [50] Çelebi, F., Polat, O., Aras, L., Gündüz, G., Akhmedov, M.I., Synthesis and characterization of water-dispersed flame-retardant polyurethane resin using phosphorus-containing chain extender, *J. Appl Polym Sci*, 91, 1314, 2004.
- [51] Zhao, Q., Chen, C., Fan, R., Yuan, Y., Xing, Y., Ma, X., “Halogen-free flame-retardant rigid polyurethane foam with a nitrogen-phosphorus flame retardant,” *Journal of Fire Sciences*, , vol. 35, no. 2, pp. 99–117, 2017.
- [52] Ramani, N., Graiver, D., Tambe, C., Moisture resistance coating of packaging paper from biobased silylated soybean oil., 101, 270-278, 2016.
- [53] Zhang, K.; Hong, Y.; Wang, N.; Wang, Y., Flame retardant polyurethane foam prepared from compatible blends of soybean oil-based polyol and phosphorus containing polyol. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017; 45779: 1-10. doi:10.1002/app.45779.
- [54] Patel, R., Shah, M., Hirani, A., Studies on Flame Retardant Polyurethanes and Their Blends with Epoxy Resin for Nano Composite and Nano-Coating Applications, *International Journal of Innovative Research in Science Engineering and Technology*, 3(6):13374-13383, 2014.
- [55] Larraz, L.R., Darlas, B.F., Tercjak, A., Ribes, A., Mondragon, I. and Eceiza, A., synthesis and microstruture-mechanical properties relationships of segmented polyurethanes based on a PCL-PTHF-PCL block copolymer as soft segment. *European Polymer Journal*, 45: 2096-2109, 2009.

- [56] Lai, Y.S., Tsai, C.W., Yang, H.W.; Wang, G.P. and Wu, K.H., Structural and electrochemical properties of polyurethanes/ polyhedral oligomeric silsesquioxanes (PU/POSS) hybrid coatings on aluminum alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 117: 91-98, 2009.
- [57] Zhang, Z., King, M.W., How, T.V., Laroche, G. and Guidoin, R., Chemical and morphological analysis of explanted polyurethane vascular prostheses: the challenge of removing fixed adhering tissue. *Biomaterials*. 17: 1843-1848, 1996.
- [58] Zia, K.M., Bhatti, I.A., Barikani, M., Zuber, M., Bhatti, H.N., XRD studies of polyurethane elastomers based on chitin/ 1,4-butane diol blends. *Carbohydrate Polymers*, 43(2):136-141, 2009.
- [59] Ligadas, G., Ronda, J.C., Galia, M., Biermann, U., Metzger, J.O., Synthesis and characterization of polyurethanes from epoxidized methyl oleate based polyether polyols as renewable resources, *J. Polym Sci.Part A: Polym Chem.*, 44,634, 2006.
- [60] Babb, A.D., Polyurethanes from Renewable Resources, *Adv Polym Sci*, 245: 315-360, 2012.
- [61] Croston, C.B., Tubb, I.L., Cowan, J.C., Teeter, H.M, “Polymerization of drying oils. VI. Catalytic polymerization of fatty acids and esters with boron trifluoride and hydrogen fluoride”, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, , 331–333, 1952.
- [62] Klaas, M.R. and Warwel, S., Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis1, *Industrial Crops and Products*. 9, 125–132, 1999.
- [63] Piazza, G.J. and Foglia, T.A., Preparation of fatty amide polyols via epoxidation of vegetable oil amides by oat seed peroxygenase, *JAOCs*. 82(7), 481–485, 2005.
- [64] Nayak, R.R., Ray, G., Guru, B., Lenka S. *Polym Plast Technol*, 43, 261–272, 2004.
- [65] Guner, F.S., Yagci, Y., Erciyes, A.T., Tribological Properties and Machining Performance of Vegetable Oil Based Metal Working Fluids, *Prog. Polym. Sci.*, 31, 633–670, 2006.
- [66] Nieto, E.R., 2011, New polyurethanes from vegetable oil-based polyols, PhD Thesis., Tarragona.
- [67] He, W., Fang, Z., Ji, D., Chen K., Wan Z., Li X., Gan, H., Tang, S., Zhang, K. and Guo, K., Epoxidation of soybean oil by continuous micro-flow system with continuous separation, *Org. Process Res. Dev.* 17, 1137–1141, 2013.

- [68] Ji, D., Fang, Z., He, W., Zhang, K., Luo, Z., Wang, T. and Guo, K., Synthesis of soy-polyols using a continuous microflow system and preparation of soy-based polyurethane rigid foams, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 3, 1197–1204, 2015.
- [69] Sharma, B.K., Adhvaryu, A. and Erhan, S.Z., Synthesis of hydroxy thio-ether derivatives of vegetable oil, *J. Agric. Food Chem.*, 54, 9866-9872, 2006.
- [70] Hwang, H.S., Adhvaryu, A. and Erhan, S.Z., Preparation and properties of lubricant basestocks from epoxidized soybean oil and 2-ethylhexanol, *JAOCs*. 80(8), 811–815, 2003.
- [71] Kaya, İ. and Yıldırım, M., Synthesis, characterization, thermal stability, conductivity and band gap of a new aromatic polyether containing an azomethine as a side. *Journal of Applied Polymer Science*, 106 (4), 2282-2289, 2007.
- [72] Asper, D.M., Newbold, T.U.S. Patent, 041155-A1, February 23, 2006.
- [73] Sharmin, E., Ashraf S.M., Ahmad, S. *Int J Biol Macromol*, 2007, 40, 407–422.
- [74] Calvo-Correa, T., Mosiewicki, M.A., Corcuera, A., Eceiza, Aranguren, M.I., Linseed Oil-Based Polyurethane Rigid Foams: Synthesis and Characterization. *Journal of Renewable Materials*, 3, 3-13, 2015.
- [75] Dworakowska, S., Bogdal, D., Prociak A., Microwave-assisted synthesis of polyols from rapeseed oil and properties of flexible polyurethane foams, *Polymer* 4(3), 1462-1477, 2012.
- [76] Fridrihsone, A., Stirna, U., Lazdin, B., Misane, M., Vilsone, D., Biobased Polyurethanes from Rapeseed Oil Polyols: Structure, Mechanical and Thermal Properties. *J Polym Environ* 21, 952–962, 2013.
- [77] Zieleniewska, M., Leszczynski, M.K., Kuranskac, M., Prociak, A., Szczepkowski, L., Krzyzowska, J.M., Preparation and characterisation of rigid polyurethane foams using rapeseed oil-based polyol. *Industrial Crops and Products*, 74, 887–897, 2015.
- [78] Ogunniyi, D.S., Castor oil: A vital industrial raw material, *Bioresour. Technol.* 97, 1086-1091, 2006.
- [79] Zhang, L., Zhang, M., Hu, L., Zhou, Y., Synthesis of rigid polyurethane foams with castor oil-based flame retardant polyols. *Industrial Crops and Products*. 52, 380–388, 2014.
- [80] Thakur, S., Karak, N., Castor oil-based hyperbranched polyurethanes as advanced surface coating materials. *Progress in Organic Coatings*, 76, 157–16, 2013.

- [81] Siddaramaiah, P. Mallu, A., Varadarajulu, Polm. Degrad. Stab. 6, 305-309, 1999.
- [82] Yeganeh, H., Mehdizadeh, M.R., Eur. Polym. J. 40, 1233-1238, 2004.
- [83] Valero, F.M., Pulido, J.E., Hernandez, J.C., Posada, J.A., Ramirez, A., Cheng Z., J. Elastomers Plast. 41, 223-244, 2009.
- [84] Corcuera, M.A., Rueda, L., Fernandez, d'Arlas.B., Arbelaiz A., Marieta C., Mondragon, I., Eceiza, A., Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. Polymer Degradation and Stability 95, 2175-2184, 2010.
- [85] Stirna, U., Fridrihsone, A., Lazdin, B., Misane, M., Vilsone D., Biobased Polyurethanes from Rapeseed Oil Polyols: Structure, Mechanical and Thermal Properties. J Polym Environ 21, 952–962, 2013.
- [86] Ibrahim, S., Ahmad, A., Mohamed, N.S., Characterization of Novel Castor Oil-Based Polyurethane Polymer Electrolytes. Polymers, 7, 747-759, 2015.
- [87] Oyman, Z. O., Weihua (Marshall), Ming, Linde, R.V.D., “Oxidation of drying oils containing non-conjugated and conjugated double bonds catalyzed by a cobalt catalyst”, Prog. Org. Coat., 54, 198–204, 2005.
- [88] Yang, L., Dai, H., Lin, B., Yi, A., Li, G., Structure and properties of partially epoxidized soybean oil. J Therm Anal Calorim 93: 876–877, 2008.
- [89] Bogdal, D., Dworakowska, S., Prociak, A., “Microwave- asisted Synthesis of Polyols from Rapeseed Oil and Properties of Flexible Polyurethane Foams”, Polymers, 4, 1462-1477, 2012.
- [90] Aronne, A., Pernice, P., Serio, M.D., Sannino, F., Santacesaria, E.Turco, R., “Valuation of Nb₂O₅ –SiO₂Catalyst in Soybean Oil Epoxidation”, CatalysisToday, 192, 112-116, 2012.
- [91] Fang, Z., Guo, K., He, W., Ji, D., Luo, Z., Wang, T., Zhang, K.,” Synthesis of Soy-Polyols Using a Continious Micro flow System and Preparation of Soy-based Polyurethane Rigid Foams”, ACS Sustainable Chem. Eng.,3, 1197-1204, 2015.
- [92] Lin, B., Li, G., Yang, L., Dai, H., Yi,A., Structure and properties of partially epoxidized soybean oil. J Therm Anal Calorim, 93: 875–879, 2008.
- [93] Zlatanica, A., Lava, C., Zhang, W., Petrovic, Z.S. Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils, J Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 42, 809–819, 2004.
- [94] Heidbreder, A., Höfer, R., Grützmacher, R., Westfechtel, A.&Blewtt, C.W. Oleochemical products as building blocks for polymers. Fett/ Lipid, 101(11), 418-424, 1999.

- [95] Bernard, B., Myriam, D., Maxime, E., Remi, A., Sylvain, C., "From Vegetable Oils to Polyurethanes: Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products", *Polymer Reviews*, 52(1), 1-97, 2012.
- [96] Firdaus, F.E., 2012a, The Type of Catalyst to Physical Properties of Soy-Based Polyurethane. *J. Chem. Chem. Eng.*, 6. David Publishing, 96-100.
- [97] Firdaus, F.E., 2012b, Role of Silicone on Molded Flexible Polyurethane from Soy Oil. *International Journal of Chemistry*, 4(1), 45-49.
- [98] Douli, S.K., Gogi, P., Horo, H., Khannam, M., "Insitu Synthesis of Green Bio nanocomposites Based on Aqueous Citric Acid Cured Epoxidized Soybean Oil-Carboxylic Acid Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes", 76, 346-354, 2015.
- [99] Adhvaryu, A., Erhan, S.Z., Sharma, K.B., "Friction and Wear Behavior of Thioether Hydroxy Vegetable Oil", *Tribology International*, 42, 353-358, 2009.
- [100] Patil H., Waghmare, J., Catalyst for epoxidation of oils: a review, *Discovery*, vol. 3, num 7, 2013.
- [101] Andjelic, S. and Mijovic, J., Dynamics of carbonyl-modified-epoxy/amine networks for FTIR and dielectric relaxation spectroscopy. *Macromolecules*, 31, 8463-8473, 1998.
- [102] 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.
- [103] Petrovic ', Z., Guo, A., Javni, I., "Process for the preparation of vegetable oil-based polyols and electroinsulating casting compounds created from vegetable oil-based polyols", *US Pat.*, 6,107,433, 2000.
- [104] Petrovic, Z., Javni, I., Guo, A., Zhang, W., "Method of making natural oil-based polyols and polyurethanes therefrom", *U.S.Pat.*, 6, 433, 121, 2002.
- [105] Ionescu, M., Petrovic ', Z.S., McNeil, J., Wan, X., "Ethoxylated soybean polyols for polyurethanes", In *International Degradable Plastics Symposium: Status of Biobased And Synthetic Polymer Technology*; Chicago, June, 13-17, 2006.
- [106] Doll, K.M., Erhan, S.Z., Moser, B.R., Sharma, B.K.", *Diesters from Oleic Acid: Synthesis, Low Temperature Properties, and Oxidation Stability*", *J Am. Oil Chem. Soc.*, 84, 675-680, 2007.
- [107] Adhvaryu, A., Erhan, S.Z., Hwang, H.S.", *Preparation and Properties of Lubricant Base stocks from Epoxidized Soybean Oil and 2-Ethylhexanol*", *Journal of the American Oil Chemist's Soc.*, 80, 811-815, 2003.

- [108] Kamboj, R., Singh, S., “Synthesis of β -Amino Alcohols from Methyl Epoxy Stereate”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 3106-3111, 2010.
- [109] Miamo, S., Su, Z., Wang, P., Zhang, S.”, A Novel Vegetable Oil-Lactate Hybrid Monomer for Synthesis of High – T_g Polyurethanes”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 48, 243-250, 2010.
- [110] Bajpai, M., Habib, F.”Synthesis and Characterization of Acrylated Epoxidized Soybean Oil for UV Cured Coatings”, *Chemistry and Chemical Technology*, 5(3), 317-326, 2011.
- [111] Guo, Y., Hardestey, J.H., John, L., Mannari, V.M., Massangill, J., “Hydrolysis of Epoxidized Soybean Oil in the Presence of Phosphoric Acid”, *J Am. Oil Chem. Soc.*, 84, 929-935, 2007.
- [112] Firdaus, F.E.”Polymerization of Ethylene Glycol and Soy-Epoxy Derived Phosphate Ester for Polyurethane Foam”, *International Journal of Chemistry*, 4(3), 98-103, 2012.
- [113] Dai, H., Lin, B., Shi, G., Yang, L., Wang, C., “Synthesis and Characterization of the Different Soy-Based Polyols by Ring Opening of Epoxidized Soybean Oil with Methanol, 1,2-Ethandiol and 1,2 Propanediol”, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 86, 261-267, 2009.
- [114] Chung, K.W., Hailan, C., Kim, Y.W., Lee, K.W., Yinhu, J., “ Modification of Soybean Oil for Intermediate Epoxidation, Alcoholysis and Amidation”, *Korean J Chem. Eng.*, 25(3), 474-482., 2008.
- [115] Audic, J.L., Gobin, M., Loulergue, P., Lemierge, L., “ Synthesis and Characterization of Bio-Based Polyester Materials from Vegetable Oil and Short to Long Chain Dicarboxylic Acids”, *Industrial Corps and Products*, 70, 213-220., 2015.
- [116] Patel, R.H., Patel, H.B., Shah, M.D., “Synthesis and Characterization of Structurally Modified Polyurethanes Based on Caster Oil and Phosphorous-Containing Polyol for Flame-Retardant Coatings”, *International Journal of Polymer Anal. Charact.*, 16, 107-117, 2011.
- [117] Chiu, Y.S., Hsiue, G.H., Liu, Y.L., Lan, C.W., “Flame – Retardant Polyurethanes from Phosphorous-Containing Isocyanate”, *J. Polym. Sci. A: Polym Chem*, 35, 1769-1780, 1997.
- [118] Roy, G.S., Novel Approaches for Synthesis of Polyols from Soy Oils, Faculty of Forestry University of Toronto, 2009.
- [119] Joshi, P.V., “Studies on Synthesis & Characterization of Thermoplastic Polyurethane-urea Copolymers”, Doctora Thesis, Pune University, Pune, 2009.

- [120] Ulrich, Henri, 1996, Chemistry and Technology of Isocyanates. New York: John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-96371-2., Erişim Tarihi: 02. 05.2016.
- [121] Petrović Zoran S., Polyurethanes from Vegetable Oils, Polymer Reviews, Volume 48, Issue 1, 2008.
- [122] Yilgor, I., Mather, B. D, Unal, S., Yilgor, E., Long, T. E. Polymer, 45, 5829, 2004.
- [123] Randall, D. and Lee., S., 2002, The Polyurethane Book. John Wiley&Sons, U.K.
- [124] Szycher, M., 1999, Szycher's Hand Book of Polyurethanes, CRC Press, Washington, D.C.
- [125] Lonescu, M., Chemistry and technology of polyols for polyurethanes.RAPRA Technology Limited, UK., 2005, pp: 381-400.
- [126] Speckhard, T.A., Strate G.Ver., Gibson P.E., Cooper S.L., Propertes of polyisobutylene-polurethane block copolymers:I. Macroglycols from ozonolsis of isobutylene-isoprene copolymer.,23(6),337-349, 1983.
- [127] Herrington, R.; Hock, K., Flexible Polyurethane Foams, 2nd ed.; Dow Chemical Co., Freeport, 1997.
- [128] 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.
- [129] Delebecq, E., Pascault, J.P., Boutevin, B. and Ganachaud, F., "On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-Isocyanate Urethane," Chemical Reviews, Volume 113, pages 80-118, 2013.
- [130] Helou, M., Carpentier, J.F. and Guillaume, S.M., "Poly(carbonate-urethane): an isocyanate-free procedure from a,w-di(cyclic carbonate) telechelic poly(trimethylene carbonate)s," Green Chem., 13, 266, 2011.
- [131] Schollenberger, C.S., Scott, H., Moore, G.R. Paper presented at the ACS Rubber Div. Mtg. 2008.
- [132] Javni, I.; Hong D.P., Petrovic, Z.S., "Polyurethanes from Soybean Oil, Aromatic, and Cycloaliphatic Diamines by NonIsocyanate Route," J. Appl. Polym. Sci. , 566-571, 2013.
- [133] Petrovic, Z.S., Zhang, W., Javni S., Structure and properties of polyurethanes prepared from triglyceride polyols by ozonolysis. I. Biomacromolecules, 6, 713–719, 2005.

- [134] Behrendt, G., Naber, B.W., The Chemical Recycling of Polyurethanes, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 44, 1, 3-23, 2009.
- [135] Raymond, B., Seymour, George B., Kauffman J., Chem. Ed. *Polyurethanes: A Class of Modern Versatile Materials*, 69, 909, 1992.
- [136] Niemeyer, Timothy, Patel, Munjal and Geiger, September, 2006., "A Further Examination of Soy-Based Polyols in Polyurethane Systems". Salt Lake City, UT: Alliance for the Polyurethane Industry Technical Conference.
- [137] Mark, J.E., Erman, B. and Eirich, F.R., 2005, *The Science and Technology of Rubber.*, 3rd Ed., Elsevier Academic Press, USA.
- [138] Benli, S., Pekel, F., Ozkar, S. and Yilmazer, U., Effect of Fillers on Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane Elastomer, *Journal of Applied Polymer Science*, 68: 1057–1065, 1998.
- [139] Barikani, M. And Hepburn, C., Isocyanurate crosslinking as a means of producing thermally stable polyurethane elastomers. *Cellular Polymers*, 5: 169–185, 1986.
- [140] Hepburn, C., 1992., *Polyurethane Elastomers*, 2nd ed., Elsevier Applied Science: London.
- [141] Engels, H.W., Pirkel, H.G., Albers, R., Albach, R.W., Krause, J., Hoffmann A., Casselmann, H., Dormish, J., *Polyurethanes: versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges. Angew Chem Int Ed.*, 52(36):9422–41, 2013.
- [142] Nohra, B., Candy, L., Blanco, J.F., Guerin, C., Raoul, Y., Progress in non-isocyanate PU.synthesized from cyclic carbonate intermediates and polyamines in the context of structure–properties relationship., *Polym Bull.*, 73: 1458–100, 2016.
- [143] Datta, J., Włoch, M., Nohra, B., Progress in non-isocyanate polyurethanes synthesized from cyclic carbonate intermediates and di- or polyamines in the context of structure–properties relationship and from an environmental point of view. *Polym Bull.*, 73: 1459–96, 2016.
- [144] Lee, A., Deng, Y., Green polyurethane from lignin and soybean oil through non-isocyanate reactions. *Eur Polym J.*, 63:67–73, 2015.
- [145] Oertel, G., 1993, *Polyurethane Hand Book*, 2nd Ed., Hanser, New York.
- [146] Ashida, K., 2007, *Polyurethane and related foams: chemistry and technology*, CRC Press, Taylor&Francis Group, Boca Raton, USA.
- [147] Lelah, M.D. and Cooper, S.L.,1986, *Polyurethane in medicine*, CRC Press, Boca Raton, USA.

- [148] Waterlot, V., Couturier, D., Waterlot, C, Structure and physical properties in crosslinked polyurethanes., *J. Appl. Polym. Sci.*, 119:1742–51, 2011.
- [149] Buckley, C.P., Prisacariu, C., Caraculacu, A., Novel triol-crosslinked polyurethanes and their thermorheological characterization as shape-memory materials. *Polymer.*, 48:1388–96, 2007.
- [150] Kim, Y.S., Lee, J.S., Ji, Q. and Mc Grath, J.E., Surface Properties of Fluorinated Oxetane Polyol Modified Polyurethane Blockcopolymers, *Polymer*, 43: 7161–7170, 2002.
- [151] Zia, K.M., Bhatti, H.N. and Bhatti, I.A., Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *Reactive and Functional Polymers*, 67: 675–692, 2007.
- [152] Patrick, L.G.F. and Whiting, A., 2002a. Synthesis and applications of some poly-condensable fluorescent dyes. *Dyes and Pigments*, 52: 137–143.
- [153] Petrovic, Z.S. and Ferguson, J., Polyurethane elastomers. *Progress in Polymer Science*, 6, 695-683., 1991.
- [154] Sung, C.S. and Schneider, N.S., Estimation of Phase Segregation on TDI Based Polyurethanes by Studies of Thermal Transitions, *Polymer*, 16: 589–605, 1975.
- [155] Rehman, F., Bhatti, I. A., Zuber, M., Bhatti H.N. and Asghar, M., Synthesis and surface properties of HTPB - based polyurethane elastomers by varying aliphatic alkane diols. *Asian Journal Chemistry.*, 2010.
- [156] Bonart, R., X-ray investigations concerning the physical structure of cross-linking in segmented urethane elastomers. *Journal of Macromolecular Science, Part B.* 2: 115 – 138, 1968.
- [157] Clough, S.B., Schneider, N.S., King, A.O., Small-angle X-ray scattering from polyurethane elastomers, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 2:641-648, 1968.
- [158] Chen-Tsai, C.H.Y., Thomas, E.L., MacKnight, W.J., Schneider, N.S., Structure and morphology of segmented polyurethanes: 3. Electron microscopy and small angle X-ray scattering studies of amorphous random segmented polyurethane, 27 (5), 659-666, 1986.
- [159] Serrano M., MacKnight, W., Thomas Edwin, L., Ottino Julio, M., Transport-morphology relationships in segmented polybutadiene polyurethanes: 1. Experimental results, 28(10), 1667-1673, 1987.
- [160] Takahara, A., Tashita, T., Kajiyama, J., Takayanagi, M. and MacKnight, W.J., Microphase separated structure and blood compatibility of segmented poly(urethaneureas) with different diamines in the hard segment. *Polymer*, 26: 978-986, 1985.

- [161] Lee, K.M., Han, C.D. *Macromolecules*, 2002, 35, 760.
- [162] Desai, S., Thakore, M.I., Sarawade, B.D. and Devi.S., Effect of polyols and diisocyanate on thermo-mechanical and morphological properties of polyurethanes. *European Polymer Journal*, 36:711-725, 2000.
- [163] Lee, D.K. and Tsai, H.B., Properties of Segmented Polyurethanes Derived from Different Diisocyanates, *Journal of Applied Polymer Science*, 75: 167–174, 2000.
- [164] Sa'nchez-Adsuar, M.S., Papon, E. and Villenave, J.J., Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomers Chemically Modified by Rosin, *Journal of Applied Polymer Science*, 82: 3402–3408, 2001.
- [165] Sardanopoli, A., Grosse, I.L. and Richard, J., 2001, Cross-linking Thermoplastic Polyurethane, United States Patent: 6258310, 2001-10-07.
- [166] Kloss, J.M., Manaro, G.P.D., Souza, J.V., Gulmine, S.H., Wang, S., Zawadzki and Akcelrud, poly(esterurethane)s with polycaprolactone soft segment: A morphological study. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 40: 4117-4130, 2002.
- [167] Qin, X., J. Xiong, X., Yang, X., Wang and Zheng, Z., Preparation, morphology and properties of polyurethane-urea elastomer derived from sulphone containing aromatic diamine. *Journal of Applied Polymer Science*, 104: 3554-3561, 2007.
- [168] Pilch-Pitera, B., Kro' P. and Pikus, S., Supramolecular structure of crosslinked polyurethane elastomers based on well-defined prepolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 110: 3292–3299, 2008.
- [169] Nalepa, J.C. and Simon, J.H., 1990, Polyurethanes. United States Patent, 4975515.
- [170] Yilgor, I., Yilgor, E., Guler, I.G., Ward, T.C. and Wilkes, G.L., FTIR investigation of the influence of diisocyanate symmetry on the morphology development in model segmented polyurethanes. *Polymer*. 47: 4105-4114, 2006.
- [171] Sarkar, S. and Adhikari, B., Synthesis and characterization of lignin-HTPB copolyurethane. *European Polymer Journal*, 37: 1391-1401, 2001.
- [172] 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.
- [173] Sonnenschein, M.F., *Polyurethanes: Science, Technology, Markets and Trends*, Wiley Series on Polymer Engineering and Technology, Dow Chemicals Company, 2015.

- [174] Holcapek, M., Jandera, P., Zderadicka, P., Hrubá, L. "Characterization of triacylglycerol and diacylglycerol composition of plant oils using high-performance liquid chromatographyAtmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry", *J.Chromatogr.A*, 1010,195–215, 2003.
- [175] Saggese, E.J., Bilyk, A., Artymyshyn B., Zubillaga M., Urethane Foams from Animal Fats. XI. Urethane Polyols from Epoxidized Tallow, Sorbitol or Trimethylolpropane and Propylene Oxide; Preparation and Properties of Rigid Foams. *J. Cell. Plast*, 16, 102-112, 1980.
- [176] Khoe, T.H., Otey, F.H., Frankel, E.N., Cowan, J.C., Polyurethane foams from hydroxymethylated fatty diethanolamides, *J Am Oil Chem Soc*, 50, 331, 1973.
- [177] Andjelkovic, D.D, Larock, R.C., Novel rubbers from cationic copolymerization of soybean oils and dicyclopentadiene. 1. Synthesis and characterization. *Biomacromolecules* 7(3):927–936, 2006.
- [178] Javni, I., Hong D.P., Petrovic' Z.S., Soy-Based Polyurethanes by Nonisocyanate Route. *Journal of Applied Polymer Science*. 108, 3867–3875, 2008.
- [179] Chen, F., Ma, L., Zhang, Q., Zhou, X.,” Preparation and Application of Phosphorous-Containing Bio-Polyols in Polyurethane Foams”, *Journal of Applied Polymer Science*, 2014.
- [180] Aras, L., Akhmedov, I.M., Çelebi, F., Gündüz, G., Polat, O., “Synthesis and Characterization of Water-Dispersed Flame Retardant Polyurethane Resin Using Phosphorous Containing Chain Extender”, *J. Appl. Polym. Sci.* , 91, 1314-1321, 2003.
- [181] Liu, W., Simon, G.P., Varley, R.J., “A Phosphorous-Containing Diamine for Flame-Retardant, High-Functionality Epoxy Resins. I. Synthesis, Reactivity, and Thermal Degradation Properties”, *J. Appl. Polym. Sci.* , 92, 2093-2100, 2003.
- [182] Baratha, K.V., Nourry, A., Pilard, J.F, “Synthesis of NR Based Polyurethane Containing Phosphorilated Polymers as Chain Extender”, *European Polymer Journal*, 70, 317-330, 2015.
- [183] Cracknell, R.B.&Moore, A.J., 1995, Patent Application 5414103, USPTO, USA.
- [184] Sato, S., Criello Bueno, R.; Bueno, A.& Bueno De, A.W., 2001, Patent Application 6274750, USPTO, USA.
- [185] Chiu, Y.S., Hsiue, G.H., Liu, Y.L., Lan, C.W., “Flame –Retardant Polyurethanes from Phosphorous-Containing Isocyanate”, *J Polym Sci A: Polym Chem*, 35, 1769-1780, 1997.

- [186] Zhong, B., Shaw, C., Rahim, M.&Massingil, J., Journal of Coatings Technology, 73, 53, 2001.
- [187] Dwan'Isa, J.P.L., Mohanty, A.K., Misra, M., Drzal, L.T.&Kazemizadeh, M., Novel Biobased Polyurethanes Synthesized from Soybean Phosphate Ester Polyols: Thermomechanical Properties Evaluations. Journal of Polymers and the Environment, 11(4), 161-168. [http://dx.doi.org/ 10.1023/A:1026004431534](http://dx.doi.org/10.1023/A:1026004431534), 2003.
- [188] Gunstone, F.D. The Chemistry of Oils and Fats; CRC Press LLC: Boca Raton, FL, 2004.
- [189] Javni, I., Etekallapalli, R., Petrovic ´, Z.S., “Hydrolytic stability of soy-oil-based polyurethanes”, In Polyurethanes, Technical Conference and Fair, Houston, October 17– 19, 2005.
- [190] Thimm, T. “Derzeitige Erkenntnisse uber physikalische und chemische Vorgange bei der thermischen und thermo-oxidativen Beanspruchung von Polyurethanelastomeren. Teil 2. Chemische Vorgange II) Thermooxidative und solvolitische processe”, Kauchuk, Gummi, Kunststoffe, 1984, 37, 933–944.
- [191] Petrovic ´, Z.S., Javni, I., Guo, A., “Electroinsulating polyurethane casting resins based on soy oil and castor oil”, Proc. Polyurethanes EXPO'98, 559–562, 1998.
- [192] Petrovic ´, Z.S., Yang, L., Zlatanic ´, A., Zhang, W., Javni, I., “Network structure and properties of polyurethanes from soybean oil”, J. Appl. Polym. Sci., 105 (5), 2717–2727, 2007.
- [193] Zlatanic ´, A.; Petrovic ´, Z. Synthesis and characterization of polymer networks via hydrosilylation of triglycerides, In 39th ACS Midwest Regional Meeting; Manhattan, KS, October 20–22, 2004.
- [194] Güven, Ş.Y., Çetin, H., 2007, " Metalik Biyomalzemeler ve İmplantlar", S.D.Ü. 15. Yıl Mühendislik Mimarlık Sempozyumu", 14-16 Kasım, SDÜ, Isparta. 175-181.
- [195] Güven, Ş.Y., 2010, Ortopedik malzemelerin biyouyumlulukları ve mekanik özelliklerine göre seçimi, Ulusal Tasarım İmalat ve Analiz Kongresi 11-12 Kasım, Balıkesir, 472-484.
- [196] Pasinli A., 2004(4) Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 25-34.
- [197] Shogren, R.L., Petrovic ´, Z., Liu, Z., Erhan, S.Z., “Biodegradation behaviour of some vegetable oil-based polymers”, J. Polym. Environment, 12, 173–178, 2004.

- [198] Tschan, L.-Mathieu J., Brule, E., Haquette, P., Thomas, M.C., Synthesis of Biodegradable Polymers from Renewable Resources. *Polymer Chemistry*, 3, 836, 2012.
- [199] Gümüşderelioğlu, M., 2002, Tıbbın geleceği biyomalzemeler, *Bilim ve Teknik Dergisi*, 2-23.
- [200] Beilen, B. J. and Poirier, Y., 2008, Production of Renewable Polymers from Crop Plants. *The Plant Journal*, 54, 684-701, 2-23.
- [201] Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., Biodegradable Polymers. *Biodegradation Life of Science*, Chapter 6, 141-185, 2013.
- [202] 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.
- [203] 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.
- [204] Behrendt, G., Naber, B.W., The Chemical Recycling of Polyurethanes, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 44, 1, 3-23, 2009.
- [205] Lamba, M.K.; Woodhouse, K.A. and Cooper, S.L., 1998, *Polyurethanes in Biomedical Applications*, CRC Press, New York.
- [206] Howard, G.T., Biodegradation of polyurethane: a review, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 49, 245-252, 2002.
- [207] Santerre, J.P., Woodhouse, K., Laroche, G. and Labow, R.S., Understanding the biodegradation of polyurethanes: From classical implants to tissue engineering materials, *Biomaterials*, 26, 7457-7470, 2005.
- [208] Lim, H., Kim S.H., Kim B.K., “Effects on silicon surfactant in rigid polyurethane foams,” *Express polymer letters*, 2, 194 – 20, 2008.
- [209] Piszczyk, Ł., Strankowski, M., Danowska, M., Hejna, A., Haponiuk, J.T., Rigid polyurethane foams from a polyglycerol-based polyol. *Eur Polym J.* 57:143–50, 2014.
- [210] Saha, C., Chaki, T.K., Singha, N.K., Synthesis and characterization of elastomeric polyurethane and PU/clay nanocomposites based on an aliphatic diisocyanate. *J. Appl. Polym. Sci.*,130:3328–34, 2013.
- [211] Pawlik, H., Prociak, A., Influence of palm oil-based polyol on the properties of flexible polyurethane foams. *J Polym Environ.*,20:438–45,2012.

- [212] Ciecierska, E., Jurczyk-Kowalska, M., Bazarnik, P., Kowalski, M., Krauze, S., Lewandowska, M., The influence of carbon fillers on the thermal properties of polyurethane foam. *J Therm Anal Calorim.* 123:283–91, 2016.
- [213] Javni, I., Zhang, W., Petrovic', Z.S., Effect of different isocyanates on the properties of soy-based polyurethanes. *J Appl Polym Sci.*, 88:2912–2916, 2003.
- [214] Czech, P., Okrasa, L., Ulanski, J., Boiteux, G., Mechin, F., Cassagnau, P., Studies of the molecular dynamics in polyurethane networks with hyperbranched crosslinkers of different coordination numbers. *J Appl Polym Sci.*, 105:89–98, 2007.
- [215] Ravey, M., Pearce, E.M., Flexible polyurethane foam. I. Thermal decomposition of a polyether-based, water-blown commercial type of flexible polyurethane foam. *J. Appl. Polym. Sci.*, 63: 47–74, 1997.
- [216] Harris, R.F., Joseph, M.D., Davidson, C., Polyurethane elastomers based on molecular weight advanced poly(ethylene ether carbonate) polyols. IV. Effects of poly(propylene glycol) modified diols. *J Appl. Polym. Sci.*, 46:1843–57, 1992.
- [217] Sebenik, U., Krajnc, M., Seeded semibatch emulsion copolymerization of methyl methacrylate and butyl acrylate using polyurethane dispersion: Effect of soft segment length on kinetics. *Colloides Surface A.*, 233: 51-62, 2004.
- [218] Grassie, N., Zulfiqar, M., Guy, M.I., Thermal degradation of a series of polyester polyurethanes. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 18: 265, 1980.
- [219] Baizer, M.M., Clark, J.R., Smith, E., “Reaction of 4-methyldioxolone-2 with aqueous ethylamine”, *Journal of Organic Chemistry*, 22, 1706-1707, 1957.
- [220] Tabushi, I., Ogata, Y., 1963, “*Nippon Kagaku Zasshi*”, 84, 162-167.
- [221] Mikheev, V.V., Svetlakov, V.A., Sysoev, R.H., Gumerova, Z., 1983, *Org. Khim*, 19, 498-501.
- [222] Figovsky, O.L., 2000, “Hybrid nonisocyanate polyurethane networks polymers and composites formed therefrom”, United States Patent Number 6, 120, 905.
- [223] Figovsky, O.L., Shapovalov L.D., “Nonisocyanate polyurethane: synthesis, nanostructuring and application”, *Scientific Israel-Technological Advantages*, 6(3), 45-52, 2004.
- [224] Garipov, R.M., Sysoev, V.A., Mikheev, V.V., Zagidullin A.I., Deberdeev, R.Y., Irzhak, V.I. ve Berlin, A.A., “Reactivity of cyclocarbonate groups in modified epoxy-amine compositions”, *Deklody Physical Chemistry*, 393, 289-292, 2003.

- [225] Hatakeyama, H., Chemical modification, properties and usage of lignin. In: Hu TQ editor. New York: Kluwer Academic/Plenum; Publisher, 2002, (Chapter Polyurethane containing lignin).
- [226] Hatakeyama, H., Hatakeyama Environmentaly Compatible hybride-type polyurethane foams containing saccharide and lignin components. *Macromol Symp.*, 224(1): 219-26, 2005.
- [227] Yilgor, I., Mather, B. D., Unal, S., Yilgor, E., Long, T.E. *Polymer* 2004, 45, 5829.
- [228] Gibson, L.J. ve Ashby, M.F., *Cellular Solids*, (2. baskı), Cambridge Solid State Science Series Yayınları, 1997.
- [229] Rehman, F., Bhatti, I.A., Zuber, M., Bhatti, H.N. and Asghar, M., 2010, Synthesis and surface properties of HTPB - based polyurethane elastomers by varying aliphatic alkane diols. *Asian Journal Chemistry* (Accepted).
- [230] Szycher, M., 2013, *Szycher's handbook of polyurethanes*, CRC PressTaylor & Francis Group, Boca Raton, A.B.D..
- [231] Bahadur, P. and Shastry, N.V., 2007, *Principles of Polymer Science*. 2nd Ed. Narosa publishing house, New Delhi, India.
- [232] Saçak, M., 2004, *Polimer kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [233] Buruiana, T., Buruiana, E.C., Poly (ether urethane) anionomers with azo benzene carboxylate groups: synthesis and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 96: 577–582, 2005.
- [234] Petrovic, Z.S., Guo, A., Javni, I., Cvetkovic', I., Hong, D.P., "Polyurethane networks from polyols obtained by hydroformylation of soybean oil", *Polymer International*, 2007. online DOI 10.1002/pi.2340. 2008, 57 (2), 275–281.
- [235] http://nexant.ecnext.co_m/coms2/summary_0255-3046_ITM. Nexant report-publication date: 12-OCT-04. Erişim Tarihi: 04.04. 2016.
- [236] Paciorek-Sadowska, J., Czuprynski, B., Liszkowska, J. ve Jaskolowski, W., "New Polyol for the Production of Rigid PolyurethanePolyisocyanurate Foams. Part II. Preparation of Rigid Polyurethane-Polyisocyanurate Foams with Use of New Boroorganic Polyol", *Polimery, Cilt 55, No 2*, 99-105, 2010.
- [237] Tuen, B.S., Hassan, A. ve Abu Bakar, A., "Thermal Properties and Processability of Talc- and Calcium Carbonate-Filled Poly(vinyl chloride) Hybrid Composites", *Journal of Vinyl & Additive Technology*, Cilt 18, No 2, 87-94, 2012.

- [238] Biermann, U., Friedt, W., Lang, S., Luehs, W., Machmueller, G., Metzger, J. O., Klaas, M. R., Schaefer, H. J., Schneider, M. P. "New synthesis with oils and fats as renewable raw materials for the chemical industry", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 39, 2206–2224, 2000.
- [239] Fereidoonnia, M.; Barmar, M. ve Barikani, M., "Influence of a Reactive Organoclay on Polymerization and Properties of Polyurethane Nanocomposites", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Cilt 48, No 1, 90-96, 2008.
- [240] Geiger, E., Becker, N.M., Armbruster, L.A., "Novel polyols derived from vegetable oil using an oxidation process", WO, 094227, 2006.
- [241] Lysenko, Z., Maughon, B.R., Bicerano, J., Burdett, K.A., Christianson, C. P., Cummins, C.H., Dettloff, M.L., Schrock, A.K., Thomas, P.J., Vijian, R.D.; White, J.E.; Maher, J.M., "Integrate chemical processes for industrial utilization of seed oils". US. Pat. Apl., 0154221 A1, 2005.
- [242] Ionescu, M.; Petrovic', Z.S.; Javni, I.; Stojadinov, J. "Vegetable oils based polyols for flexible polyurethane foams", In *Polyurethanes 2005 Technical Conference and Fair*, Houston, October 17–19, 2005.
- [243] Eschenfeldt, W.H., Zhang, Y., Samaha, H., Stols, L., Eirich, L.D., Wilson, C.R., Donnelly, M.I., "Transformation of fatty acids catalyzed by cytochrome p;450 monooxygenase enzymes of *Candida Tropicalis*", *Applied and Environmental Microbiology*, 69, 5992–5999, 2003.
- [244] Bauer, S., Ruppel, R., Baum, E., Winkler, J., "Method for the production of low-emission PU soft foams". US. Pat. Appl., 0167125 A1, 2006.
- [245] Dušek, K., Duškova'-Smrc'kova', M., "Network structure formation during crosslinking of organic coating systems", *Prog. Polym. Sci.*, 25, 1215–1260, 2000.
- [246] Dušek, K., Duškova'-Smrc'kova', M., "Formation, structure and properties of the crosslinked state in relation to precursor architecture", In *Dendritic Polymers*; Tomalia, D.A., Frechet, E. J. M. J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, pp. 111–145, 2002.
- [247] Cinelli, P., Anguillesi, I. ve Lazzeri, A., *Green Synthesis of Flexible Polyurethane Foams From Liquefied Lignin*, *European Polymer Journal* 49 1174–1184, 2013.
- [248] Narine, S. S., Kong, X., Bouzidi, L. & Sporns, P., Physical properties of polyurethanes produced from polyols from seed oils: II. Foams. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 84, 65-72, 2007.
- [249] Aneja, A., Structure property relationships of flexible polyurethane foams, Dissertation. Virginia Polytechnic institute and state university, p.11., 2002.

- [250] Thirumal, M., Khastgir, D., Singha, N.K., Manjunath, B.S. ve Naik, Y.P., “Effect of a Nanoclay on The Mechanical, Thermal and Flame Retardant Properties of Rigid Polyurethane Foam”, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, Cilt 46, No 7, 704-712, 2009.
- [251] Saint-Michel, F., Chazeau, L. ve Cavaille, J.Y., “Mechanical Properties of High Density Polyurethane Foams: II Effect of the Filler Size”, *Composites Science and Technology*, Cilt 66, No 15, 2709-2718, 2006.
- [252] Corcione, C.E., Maffezzoli, A. ve Cannoletta, D., “Effect of a Nanodispersed Clay Fillers on Glass Transition of Thermosetting Polyurethane”, *Macromolecular Symposia*, Cilt 286, No 1, 180186, 2009.
- [253] Pashaei, S., Siddaramaiah and Syed, A.A., “Thermal Degradation Kinetics of Polyurethane/Organically Modified Montmorillonite Clay Nanocomposites by TGA”, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, Cilt 47, No 8, 777-783, 2010.
- [254] Tarakçılar, A.R., “The Effects of Intumescent Flame Retardant Including Ammonium Polyphosphate/Pentaerythritol and Fly Ash Fillers on the Physicomechanical Properties of Rigid Polyurethane Foams”, *Journal of Applied Polymer Science*, Cilt 120, No 4, 2095-2102, 2011.
- [255] Aydoğan, B., Usta, N., “Nanokil ve Kabaran Alev Geciktirici İlavesinin Rijit Poliüretan Köpük Malzemelerin Isıl Bozunma ve Yanma davranışlarına Etkilerinin İncelenmesi”, *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, Cilt 30, No 1, 9-18, 2015.
- [256] 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.
- [257] Babb, A.D., *Polyurethanes from Renewable Resources*, *Adv Polym Sci*, 245: 315-360, 2012.
- [258] John, J., Bhattacharya, M., Turner, R.B., *Characterization of polyurethane foams from soybean oil*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 86, 3097-3107, 2002.
- [259] Gilman, J.W, Morgan, A.B., “ An Overview of Flame Retardancy of Polymeric Materials: Application, Technology and Future Directions”, *Fire mater.*, 37. 259-279, 2013.
- [260] Hoşgör, Z., 2011. Fosfin Oksit İçeren Poliüretan-Silika Nanokompozitler ve Kaplama Performanslarının İncelenmesi, *Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Edirne,
- [261] Schmidt, A.C. et Al., *A Comparative Life Cycle Assessment of Building Insulation Products made of Stine Wool. Paper Wool and Flax*. *Int. J LCA*. Vol.9 no.153-66, 2004.

- [262] Çevre Bakanlığı, 2003., Çevre El Kitabı, Ankara.
- [263] Çengel, Y. ve Boles, A.M., 2008. Termodinamik; Mühendislik Yaklaşımıyla., İzmir, Güven Bilimsel Yayınları.
- [264] United Nations, 1987. Report of the World Commission on Environment and Development, Our Common Future (the Brundlant Report), pp.387.
- [265] İZODER, Yalıtım Sektörü Envanter Araştırması Raporu, Mayıs, 2009, İstanbul.
- [266] w.w.w.iklim.cevreorman.gov.tr, Birleşmiş Milletler 1998, Birleşmiş milletler iklim değişikliği çerçeve sözleşmesi Kyoto Protokolü, Mayıs 2009 tarih ve 27227 Sayılı Resmi Gazete. Erişim Tarihi:19.11. 2018.
- [267] Bayraktar, K. 2002.Tesisat dergisi sayı:76. Nisan, Syf:212-216
- [268] Anastas, P.T., Warner, J.C., Green Chemistry:Theory and Practice,Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [269] Tang, S.L.Y., Green Chemistry, 7, sayfa 761, 2005.
- [270] Binaların Yangından Korunması Hakkında Yönetmelik” Resmi Gazete 9 Eylül 2009 Sayı: 27344-Karar Sayısı: 2009, 15316.
- [271] Fire retardant plastics,www.fire safetyinfo.org/flame Retardants. Erişim Tarihi: 03. 04. 2017.
- [272] Wang, S., 2000, Phosphorus-Containing Polymers, Their Blends and Hybrid Nanocomposites with Poly(hydroxy ether), Metal Chlorides and Silica Colloids, Phd Thesis, Blacksburg, Virginia.
- [273] Al-Homoud, M. S., Performance Characteristics and Practical Applications of Common Building Thermal Insulation Materials, Building and Environment, Vol.40.,353-366, 2005.
- [274] Levchik, S.V., Introduction to flame retardancy and polymer flammability. In: Morgan, A.B. & Wilkie, C.A. editors. Flame retardant polymer nanocomposites. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons Inc. 1–30, 2007.
- [275] Kiliaris, P. and Papaspyrides, C.D., Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. Prog. Polym.Sci.,Vol.35, 902-958, 2010.
- [276] Bozkurt, A.Y. ve Erdin, N., 1997. Ağaç Teknolojisi Ders Kitabı. İstanbul: İstanbul Üniversitesi Orman Fak.,yayını.
- [277] Kirschbaum, G., 2001, Minerals on Fire, Flame Retardant Look to Mineral Solutions. 3rd Mineral in Compoundings Conference, April 8-10.

- [278] Chattopadhyay, D.K., Webster, D.C., “Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes”, *Progress in Polymer Science*, 34, 1068-1183, 2009.
- [279] Bayram A., İlhan, Y. A., Sevim G., Göç L.; *Lisans Tezi*, 2001.
- [280] Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J.M. and Dubois, P., New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites. *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 63, 100–125, 2009.
- [281] Rakotomalala, M., Wagner, S. and Döring, M., Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications, *Materials*, 3, 4300-4327, 2010.
- [282] Bourbigot, S., Duquesne, S., Fire retardant polymers: recent developments and opportunities. *J. Mater Chem.*, 17:2283—300, 2007.
- [283] Ebdon, J.R., Hunt B.J., Joseph P., Flame Retardance in Styrenic and acrylic Polymers with Covalently-bound Phosphorus Containing Groups. 8th. BBC Conference on Flame Retardancy, Stamford, CT, June 2-4., 1997.
- [284] Dufton P., 2003, Flame Retardants For Plastics. Rapra Technology Limited, 10-16, UK.
- [285] LeVan, S.L. and Winandy, J.E., Effects of Fire Retardant Treatments on Wood Strength. *Wood and Fiber Science* 22(1).113-131, 1990.
- [286] Lebow, S.T. and Winandy, J.E., Effect of Fire Retardant Treatment on Plywood pH and the relationship of pH to Strength Properties. *Wood Science and Technology* 33.285-298, 1999.
- [287] Lu, S.Y., Hamerton, I., Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Progr. Polym. Sci.*, 27: 1661-1712, 2002.
- [288] Aksakal, N., Vaizoğlu, S. ve Güler, Ç., 2005, Mobilyalardaki kimyasallar ve Sağlık etkileri. *Türk Tabipleri Birliği Sürekli Tıp Eğitimi Dergisi*, Cilt 14(12), 268-272.
- [289] Van Krevelen, D.W., “Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials”, *Polymer*, 16, 615-620, 1975.
- [290] Mark H., Gaylord, N.G., Bikalies, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 7, 1-57, New York., 1967.
- [291] Yavuz, G., 1997, Yangın Güvenliği Tasarımı ve Mimar. TÜYAK Yangın Sempozyumu ve Sergisi. 4-6 Aralık. Ankara.
- [292] Lomakin, S.M., Zaikov, G.E., 2003, Modern Polymer Flame Retardancy, VSP, Boston.

- [293] Ebdon, J.R. and Jones, M.S. in *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. C. Salamon, Ed. in chief, p2397, CRC, New York, 1996.
- [294] Yılmaz A., Öksüz M., “Polimerlere katılan Alev Geciktiriciler”; *Pagev Plastik Dergisi*, Haziran, İstanbul, Türkiye, 2001.
- [295] Zhang G., Ding P., Zhang M., Qu B., Synergistic effects of layered double hydroxide with hyperfine magnesium hydroxide in halogenfree flame retardant EVA/HFMH/LDH nanocomposites, *Polym Degrad Stab*, 92 pp. 1715–1720., 2007.
- [296] Haurie L., Fernández A.I., Velasco J.I., Chimenos J.M., Lopez Cuesta J., Espiell F., Synthetic hydromagnesite as flame retardant. Evaluation of the flame behaviour in a polyethylene matrix, *Polym Degrad Stab*, 91, pp. 989–994, 2006.
- [297] Lewin, C.M., Weil, E.D., Mechanisms and modes of action in flame retardancy of polymers. In: Horrocks AR, Price D, editors. *Fire retardant materials*. Boca Raton FL: CRC Press LLC: p. 31-57, 2001.
- [298] Camino, G., Costa, L., Dicortemiglia MPL Overview of fire retardant mechanisms. *Polym Degrad Stab* 33:131-54, 1991.
- [299] Dönmez K., Kallenberger, W.E., 1991. An Overview of Testing of Leather for Flame/ Glow Retardance, *Jalco*, 86, 93-106.
- [300] Little, R.W., 1947, *Flame proofing Textile Fabrics*, Reinhold Pub. Corp.
- [301] Benedetti, R.P., 1981, *Fire Protection Handbook Fifteenth Edition*, National Fire Protection Assoc., Quincy, MA.
- [302] Lu, S.Y. and Hamerton, I., Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers, *Prog. Polym. Sci.* 27; 1661–1712, 2002.
- [303] Eroğlu, D., 2008, Poli(Metilsilin) Polimerinin Elektrokimyasal Sentezi ve Silikon Bazlı Preseramik Polimerlerin Polipropilen Bazlı Kompozitlerin Özelliklerine Etkileri. Yüksek Lisans Tezi. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 233 s, Ankara.
- [304] Gann, R.G., Dipert, R.A. and Drews, M.J. in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol.7, p161, John Wiley&Sons, New York, 1988.
- [305] Weil, E.D. and Levchik, S.V., Commercial Flame Retardancy of Polyurethanes. *Journal of Fire Sciences*, 22; 183-210, 2004.
- [306] Hollingbery, L.A. and Hull T.R., The fire retardant behaviour of huntite and hydromagnesite, *Polymer Degradation and Stability*, 95(12), 2213-2225, 2010.

- [307] Shete, A.V., Sawant, S.B. and Pangarkar, V.G., Kinetics of Fluid-Solid Reaction With an Insoluble Product: Zinc Borate by the Reaction of Boric Acid and Zinc Oxide. *Journal of Chemical Tech.&Biotech.*79(5),526-532, 2004.
- [308] Laachachi, A., Ferriol, M., Cochez, M., Cuesta, J.M.L., Ruch, D.A comparison of the role of boehmite (AlOOH) and alumina (Al₂O₃) in the thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate). *Polym Degrad Stab*, 94:1373–8, 2009.
- [309] Bocio, A., Llobet, J.M., Domingo, J., Corbella, L., Teixido, A., Casas C., Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in food stuffs: Human exposure through the diet. *J. Agric Food Chem.*, 51:3191-5, 2003.
- [310] De Boer J., Brominated flame retardants in the environment- the price for our convenience, *Environ. Chem.*, 1:81-5, 2004.
- [311] De Wit, C.A., An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, 46:583-624, 2002.
- [312] Darnerud, P.O., Eriksen, G.S., Johannesson, T., Larsen, P.B., Viluksela M. Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology. *Environ Health Perspect*, 109:49-68, 2001.
- [313] Şimşek, H., 2009, Borlu Bileşiklerle Emprenye Edilen Odunun Liflere Paralel Basınç Direnci Değerleri. IV. Uluslararası Bor Sempozyumu. 15-17 Ekim, Eskişehir.
- [314] Kartal, S.N. and Imamura, Y., 2004, The Use of Boron as Wood Preservative Systems for Wood and Wood- Based Composites. 2nd International Boron Symposium. 23-25 September. Eskişehir.
- [315] Kandola, B.K.; Horrocks, A.R.; Price, D. and Coleman, G.V., Flame-Retardant Treatments of Cellulose and their Influence on the Mechanism of Cellulose Pyrolysis. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*Vol.36 (4), 721–794, 1996.
- [316] Yalınkılıç, M.K., 2000, Improvement of boron immobility in the borate-treated wood and composite materials. Ph.D. Thesis. Kyoto University.
- [317] Ferm, D.J. and Shen, K.K., Study on the Permanence of Borates in Cellulosic Insulation. *Proceedings of the 10th International Conference on Thermal Insulation*. 10, 41-78, 1994.
- [318] Anonim, 2003, Bor Raporu, TMMOB Metalürji Mühendisleri Odası. Temmuz, İstanbul.
- [319] Othmer, K. and Smith, R. 1990. Boric Oxide, Boric Acid, and Borates. *Encyclopedia of Chemical Technology.*, 1, 4.

- [320] Gündoğmaz, G., 2007, Bazı Bor İçeren Apatit Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi. Balıkesir Üniversitesi, 193 s, Balıkesir.
- [321] Allied Signal Corp., 1985, Permanency of Ammonium Sulfate Flame Retardants to Simulated Attic Exposure.
- [322] Shen, K.K., Kochesfahani S, Jouffret F. Zinc borates as multifunctional polymer additives. *Polym. Adv.Technol.*, 19:469-74, 2008.
- [323] Bertelli, G., Camino, G., Marchetti, E., Costa, L., Casorati, E., Locatelli, R., Parameters affecting fire retardant effectiveness in intumescent systems. *Polym. Degrad. Stab.*, 25: 277-92, 1989.
- [324] Camino, G., Costa, L., Martinasso, G., Intumescent fire- retardant system. *Polym. Degrad. Stab.*, 23: 359-76, 1989.
- [325] Liden, G., Dustiness Testing of Materials Handled at Workplaces. *Ann. Occup.Hyg.*, Vol.50(5).437-439, 2006,
- [326] Yıldız, B., Seydibeyoglu, M.O., Guner, F.S., Polyurethane-zinc borate composites with high oxidative stability and flame retardancy. *Polym Degrad Stab.*, 94: 1072-5, 2009.
- [327] Horacek, H., Grabner, R., Advantages of flame retardants based on nitrogen compounds. *Polym. Degrad. Stab.* 54: 205-15, 1996.
- [328] Laoutid, F., Bonnaud. L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J.M., Dubois, P., New prospects in flame retardant polymer materials: from Fundamentals to nanocomposites. *Mater Sci. Eng. R* 63: 100-25, 2009.
- [329] Li, Y., Li, B., Dai, J., Jia, H., Gao, S., Synergistic effects of lanthanum oxide on a novel intumescent flame retardant polypropylene system. *Polym. Degrad. Stab.*, 93: 9-16, 2008.
- [330] Horace, H, Melamine Cyanurate. Halogen and phosphorus- free flame retardant. *Int J Polym Mater*, 25: 255-68, 1994.
- [331] Liang, S, Neisius, N.M., Gaan, S., Recent developments in flame retardant polymeric coatings, *Progress in Organic Coatings*, 76, 1642-1665, 2013.
- [332] Gnedin, Y.V., Gitina, R.M., Shulyndin, S.V., Kartashov G.N., Povikov S.N., Investigation of phosphorus-containing foam-forming systems as combustion retardants for polypropylene, *Polym. Science U.S.S.R.*, 33(3), 544-550, 1991.
- [333] Chao, D.Y., Kuo, W.J., Wang N.H., Lee C.L., Yang K.H., Study of the Synthesis and Physical Properties of Fire-Resistant Polyurethane Ionomers, *Inc. J. Appl. Polym. Sci.* 67: 19–26, 1998.

- [334] Jeng, R.J.; Shau S.M., Lin, J.J; Su, W.C.; Chiu, Y.S., "Flame retardant epoxy polymers based on all phosphorus-containing components" *European Polymer Journal* 38, 683–693, 2002.
- [335] Liu W., Varley R.J., Simon G.P., "A phosphorus-containing Diamine for Flame-retardant, High-functionality Epoxy Resins. I. Synthesis, Reactivity, and Thermal Degradation Properties", 92(4), 2093-2100, 2004.
- [336] Price, D., Cunliffe, L.K., Bullet, K.J., Hull, T.R., Milnes, G.J., Ebdon, J.R., Hunt, B.J., Joseph P., Thermal Behaviour of Covalently Bonded Phosphate and Phosphonate Flame Retardant Polystyrene Systems, *Polym Degrad Stab*, 92(6), 1101-1114, 2007.
- [337] Kabisch, B., Fehrenbacher, U., Kroke, E., "Hexamethoxycyclotriphosphazene as a flame retardant for polyurethane foams" *Fire and Materials; JUN*, 38, (4) 462-473, 2014.
- [338] Tisdale, L., Tisdale W., Beaton, J.D. and Hoslin, J.L., 1993, *Soil fertility and fertilizers*. Macmillan Publishing Company, USA.
- [339] Sumner, E.M., 2001, *Handbook of soil science*. CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington Dc.
- [340] Birchall, J.D., The interrelationship between silicon and aluminum in the biological effects of aluminum. *Ciba Foundation Sym.*,169:50-68, 1992.
- [341] Sripanyakorn, S., Ravin, J., Thompson, R.P.H. and Powell, J.J., Dietary silicon and bone health. *Nutrition Bulletin*, 30(3):222-230, 2005.
- [342] Steenland, K. and Sanderson W., 2001, Lung cancer among industrial sand workers exposed to crystalline silica, *Am. J. Epidemiol*, 153:695-703.
- [343] Werner, D. and Roth, R., 1983, Silica metabolism In: Eds. LAUCHLI, A., and BIELESKI, R.L. *Inorganic Plant Nutrition*, Vol.15B. In: Eds.
- [344] Kim, S.G., Kim, K.W., Park, E.W. and Choi, D., Silicon-induced cell wall fortification of rice leaves: A possible cellular mechanism of enhanced host a resistance to blast. *Phytopathology* 92:1095-1103, 2002.
- [345] Liu,Y.L., Chiu, Y.C., Wu, C.S., "Preparation of silicon-/phosphorous containing epoxy resins from the fusion process to bring a synergistic effect on improving the resins" thermal stability and flame retardancy", *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 404-411, 2003.
- [346] Ding, J., Tao, Z., Zuo, X., Fan, L., Yang, S., "Preparation and properties of halogen-free flame retardant epoxy resins with phosphorus-containing siloxanes", *Polym. Bull.*, 62, 829- 841, 2009.

- [347] Hsiue, G.H., Liu, Y.L., Liao, H.H., “Flame-retardant epoxy resins: An approach from organic-inorganic hybrid nanocomposites”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 39, 986-996, 2001.
- [348] Salon, MCB., Belgacem, MN., Hydrolysis-Condensation Kinetics of Different Silane Coupling Agents. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 86, 240-251, 2007. doi:10.1080/10426507.2010.494644.
- [349] Rainone, R., Malaspina, T., Xavier, L.A., Riveros, J.M. The gas-phase alcoholysis of protonated homoleptic alkoxysilanes. *European Journal of Mass Spectrometry*, 16: 379-388, 2010. doi: 10.1255/ejms.1077.
- [350] Orel, B., Jese, R., Vilcnic, A., Stangar, U.L., Hydrolysis and Solvolysis of Methyltriethoxysilane Catalyzed with HCl or Trifluoroacetic Acid: IR Spectroscopic and Surface Energy Studies. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 34: 251-265, 2005. doi: 10.1007/s10971-005-2522-7.
- [351] Demjen, Z., Pukanzky, B., Jr. JN. Possible coupling reactions of functional silanes and polypropylene. *Polymer*, 40: 1763-1773, 1999. doi: 10.1016/S0032-3861(98)00396-6
- [352] Yilgör, E., Yilgör, I., Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science* 2014; 39: 1165-1195. doi: 10.1016/j.prog.polym.sci., 11.003, 2013.
- [353] Zhou, Y., Guan, C., Luo, Z., Kinetic modeling of two-step RAFT process for the production of novel fluorosilicone triblock copolymers. *European Polym. Journal*, 46, 2164-2173. 2010. doi: 10.1016/j.eurpolymj. 2010. 09. 002.
- [354] Xu, Z., Zheng, S., Morphology and thermomechanical properties of nano structured thermosetting blends of epoxy resin and poly(3-caprolactone)-block-polydimethylsiloxane-block-poly(3-caprolactone) triblock copolymer. *Polymer*, 48: 6134-6144, 2007., doi: 10.1016/j.polymer.2007.07.072.
- [355] Xu, S., Xie. L., Yu, X., Xiong, Y., Tang, H., Synthesis and Characterization of Phenyl Polysiloxane Modified Polyurea/Polyurethanes. *Journal of Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.*, 53: 1794-1805, 2015. doi:10.1002/pola. 27627.
- [356] Lokhande, G.P., Chambhare, S.C., Jagtap, R.N., Anionic water-based polyurethane Dispersions for antimicrobial coating application. *Polymer Bulletin*, 74:4781-4798, 2017. doi: 10.1007/s00289-017-1965-7.
- [357] Zhang, K., Hong, Y., Wang, N., Wang, Y., Flame retardant polyurethane foam prepared from compatible blends of soybean oil-based polyol and phosphorus containing polyol. *Journal of Applied Polymer Science*, 45779: 1-10, 2018. doi:10.1002/APP.45779.

- [358] Lei, W., Fang, C., Zhou, X., Li, J., Yang, R. et al. Thermal properties of polyurethane elastomer with different flexible molecular chain based on para-phenylene diisocyanate. *Journal of Materials Science & Technology*, 47: 837-852, 2011. doi: 10.1016/j.jmst.2017.05.014.
- [359] Connel, E.T., Metcalfe, E., Thomas, M.J.K., Silicate-siloxane Fire Retardant Composites, *Polym. Int.*, 49, 1092-1094, 2000.
- [360] İmamoğlu, T., 2001., Yanma Geciktirici Monomer İçeren Akrilat Oligomerlerin Fotoçapraz Bağlanması. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [361] Oaten, M. and Choudhury, N.R., Silsesquioxane-Urethane Hybrid for Thin Film Applications, *Macromolecules*, 38, 6392-6401, 2005.
- [362] Subramani, S., Lee J.M., Cheong, I.W., Kim J.H., Synthesis and Characterization of Water-Borne Crosslinked Silylated Polyurethane Dispersions, 2005. DOI 10.1002/app., 22071,(www.interscience.wiley.com)., Erişim Tarihi: 11.2. 2018.
- [363] Ayar, B., 2007, Çinko Borat Sentezi ve Yüksek Sıcaklıkta Pigment Olarak Kullanılabilirliği. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, 114 s, Ankara.
- [364] Wang, L., Jiang, J., Jiang, P., Yu, J., Synthesis, characteristic of a novel flame retardant containing phosphorus, silicon and its application in ethylene vinyl-acetate copolymer (EVM) rubber, *J Polym Res*, 17:891–902, 2010. DOI 10.1007/s10965-009-9381-9.
- [365] Rahman, M.M., Chun, H.H., Park, H., Preparation and Properties of Waterborne Polyurethane-Silane: A Promising Antifouling Coating, *Macromolecular Research*, 19(1) 8-13, 2011.
- [366] Mikhailova, A.M, Tamboura, M., Jia, M.Q, Synthesis, characterization, and analyses of mechanical, adhesion, and thermal properties of polysiloxane resin modified with segmented PU, *J.Coat.Technol. Res.*, 10(1) 97–108, 2013.
- [367] Bressy, C., Ngo, V.G., Margaillan, A.A., first insight into the thermal degradation mechanism of silylated methacrylic homopolymers synthesized via the RAFT process, *Polymer Degredation and Stability* 98, 115-121, 2013.
- [368] Zhang, W., Li, X., Yang, R., Study on the change of silicon and phosphorus content in the condensed phase during the combustion of epoxy resi with OPS/DOPO, *Polymer Degradation and Stability*, 99, 298-303, 2014.
- [369] Nakamura, Y., Yamazakia R., Fukudaa, T., Shitajimaa, K,Fujiia S., Asakib M., Structure of silane layer formed on silica particle surfaces by treatment with silane coupling agents having various functional groups, *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 28, No. 19, 1895–1906, 2014.

- [370] Chen L., Wang X., Jia Z., Luo Y., Jia D., Use of precipitated silica with silanol groups as an inorganic chain extender in polyurethane, *Materials and design*, 87, 324-330, 2015.
- [371] Tambe, C., Kaufmann J., Graiver D., Naraya R., Reactive Blends Derived from Modified Soybean Oil and Silicone, *Journal of polymer science*, 27 June 2016. DOI: 10.1002/pola.28192.
- [372] Scarfato, P., Incarnato, I., Di Maio, L., Dittrich, B., Schartel B., Influence of a novel organo-silylated clay on the morphology, thermal and burning behavior of low density polyethylene composites, *Composites Part B*, 98, 444-452, 2016.
- [373] Liu, X., Yang Y., Gao B., Li Y., Organic silicone-modified transgenic soybean oil as bio-based coating material for controlled-release urea fertilizers, *Journal of applied polymer science*, 2016., DOI: 10.1002/app.44097.
- [374] Li, R., Zhou, C., Chen, Y., Zou H., Liang, M., Li, Y., Preparation, characterization, and properties of organic silicone intermediate-modified epoxy resin copolymers, *High Performance Polymers*, 29(1) 36–45, 2017.
- [375] Stevens, R., Es, D.S., Bezemer, R. and Kranenbarg, A., The structure activity relationship of fire retardant phosphorus compounds in wood. *Polymer Degradation and Stability*, 91; 832-841, 2006.
- [376] Chen, X., Hu, Y., Jiao, C., Song, L., “Preparation and thermal properties of a novel flame-retardant coating”, *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1141-1150, 2007.
- [377] Hartley F.R., Ed., *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, Vol1, John Wiley and Sons, New York, 1990.
- [378] Zhang, S. and Horrocks, A.R., A review of flame retardant polypropylene fibres, *Progress in Polymer Science*, 28 (11), 1517-1538, 2003.
- [379] Liu, Y.L., “Phosphorus-containing epoxy resins from a novel synthesis route”, *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 1697-170, 2002.
- [380] Alcon, M.J., Ribera, G., Galia, M., Cadiz, V., “Synthesis characterization and polymerization of isobutylbis(glycidylpropylether) phosphine oxide”, *Polymer*, 44, 7291-7298, 2003.
- [381] Kahraman, M.V., Apohan, N.K., Arsu, N., Güngör, A., “Flame retardance of epoxyacrylate resin modified with phosphorus containing compounds”, *Progress in Organic Coatings*, 51, 1697-1701, 2004.
- [382] Chen, X., Song, L., Hu, Y., “Flammability and thermal degradation of epoxy acrylate modified with phosphorous-containing compounds”, *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 3332-3338, 2010.

- [383] Espinosa, M.A., Galia, M., Cadız, V., “Novel flame-retardant thermosets: phosphine oxide-containing diglycidylether as curing agent of phenolic novolac resins”, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 42, 3516-3526, 2004.
- [384] Quitmann, U., Lecamp, L., El Khatib, W., Youssef, B., Bunel, C., “Synthesis of phosphonated dimethacrylate: photocuring kinetics in homo- and copolymerization, determination of thermal and flame-retardant properties”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202, 628-635, 2001.
- [385] Faghihi, K., “A new flame-retardant polyamid containing phosphine oxide and N,N-(4,4-diphenylether) moieties in the main chain: Synthesis and Characterization”, *Türk. J. Chem.*, 30, 643-651, 2006.
- [386] Maiti S., Banerjee, S. and Plait, S.K., *Prog. Polym. Sci.*, 18, 227, 1993.
- [387] Weil E.D., in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol.11, p.95-98, John Wiley&Sons, New York, 1988.
- [388] Wood, P.A., Lyle G.D., Gungor A., Smith C.D. and McGrath J.E., *Int. SAMPE, Symp.*, 36, 1355, 1991.
- [389] Heisey C., Wood P.A., McGrath J.E. and Wightman, J.P., *ACS PMSE*, 67, 28, (1992)
- [390] Grubbs, H.J., Ph.D. Thesis, Virginia Tech, 1993.
- [391] Yang, H., Rogers, M.E., McGrath, J.E., *ACS Polym. Prepr.*, 36(1), 205, 1995.
- [392] Chang, T.C., Chiu, Y.S., Chen, H.B. and Ho, S.Y., “Degradation of phosphorus-containing polyurethanes”, *Polymer Degradation and Stability* 47, 375-381, 1997.
- [393] Ying-Ling, L., Ging-Ho, H., Chih-Wein, L., Yie-Shun, C., “Flame-Retardant Polyurethanes from Phosphorus-Containing Isocyanates”, *J Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 35: 1769–1780, 1997.
- [394] Lorenzetti, M., Modesti, D., Hrelja, S., Influence of phosphorus valency on thermal behaviour of flame retarded polyurethane foam, *Polymer Degradation and Stability*, 96, 145-1461, 2011.
- [395] Eren T., Aşçı A., Synthesis and Characterization of Phosphonate Based Polynorbornene Polymers derived from ROMP (Ring opening Metathesis Polymerization) Method and Investigation Their Flame Retardant Properties, *Sigma J Eng&Nat Sci.* 33,(4), 615-625, 2015.
- [396] Hergenrother, P.M., Thompson, C.M., Joseph G., Smith Jr., Connell John W., Hinklet J.A., Lyon R.E., Moulton R., Flame Retardant Aircraft Epoxy Resins Containig Phosphorous, *Polymer* 46;5012-5024, 2005.

- [397] Sivriev, C., Zabski, L., "Flame retarded rigid polyurethane foams by chemical modification with phosphorus- and nitrogen-containing polyols", *Eur. Polym. J.*, 30, 509–14, 1994.
- [398] Ma, Z.L., Zhao, W.G., Liu, Y.F., Shi, J.R., "Intumescent polyurethane coatings with reduced flammability based on spirocyclic phosphate containing polyols", *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 471–5, 1997.
- [399] Sicken, M., Staendeke, H., "Flame-resistant polyurethanes", US Patent 5, 985, 965, 1999.
- [400] Wang, C.S., Lin, C.H., "Properties and curing kinetics of diglycidyl ether of bisphenol A cured with a phosphorus-containing diamine", *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 1635–45, 1999.
- [401] Wang, C.S., Shieh, J.Y., "Synthesis and properties of epoxy resins containing bis(3-hydroxyphenyl) phenyl phosphate", *Eur. Polym. J.*, 36, 443–52, 2000.
- [402] Jain, P., Choudhary, V., Varma, I.K., "Flame retarding epoxies with phosphorus", *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.*, 42, 139–183, 2002.
- [403] Eilbracht, C., Sicken, M., "Process for producing flame-retardant flexible polyurethane foams", US Patent 6, 380, 273, 2002.
- [404] Witte, A., Krieger, W., "Halogen-free, flame-retardant rigid polyurethane foam and a process for its production", US Patent 6, 472, 448, 2002.
- [405] Witte, A., Krieger, W., "Halogen-free, water-blown, flame-retardant rigid polyurethane foam and a process for its production", US Patent 6,518,325, 2003.
- [406] Ren, H., Sun, J., Wu, B., Zhou, Q., "Synthesis and properties of a phosphorus-containing flame retardant epoxy resin based on bis-phenoxy (3-hydroxy) phenyl phosphine oxide", *Polymer Degradation and Stability*, 92, 956–961, 2007.
- [407] Liu, W., Chen, D.Q., Wang, Y.Z., Wang, D.Y., Qu, M. H., "Char-forming mechanism of a novel polymeric flame retardant with char agent", *Polym. Degrad. Stabil.*, 92, 1046–52, 2007.
- [408] Wu, W., Yang, C.Q., "Comparison of different reactive organophosphorus flame retardant agents for cotton, Part II: Fabric flame resistant performance and physical properties", *Polym. Degrad. Stabil.*, 92, 363–9, 2007.
- [409] Morgan, A.B., Wilkie, C.A., *Flame retardant polymer nanocomposites*, WileyInterscience, New Jersey, 2007.

- [410] Costache, M.C., Wang, D., Heidecker, M.J., Manias, E., Wilkie, C.A., The thermal degradation of poly(methyl methacrylate) nanocomposites with montmorillonite, layered double hydroxides and carbon nanotubes, *Polymers for Advanced Technologies*, 17 (4), 272-280, 2006.
- [411] Ullah, S., Ahmad, F., Effects of zirconium silicate reinforcement on expandable graphite based intumescent fire retardant coating, *Polymer Degradation and Stability*, 103, 49-62, 2014.
- [412] Jimenez, M., Duquesne, S., Bourbigot, S., 2006b, Intumescent fire protective coating:toward a better understanding of their mechanism of action, *Thermochimica Acta*, 449, 16-26.
- [413] Gu, J.W., Zhang, G.C., Dong, S.L., Zhang, Q.Y., Kong, J., Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings, *Surface&Coatings Technology*, 201, 7835-7841, 2007.
- [414] Laachachi, A., Cochez, M., Ferriol, M., Lopez-Cuesta, J.M., Leroy, E., 2005b, Influence of TiO_2 and Fe_2O_3 fillers on the thermal properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA), *Materials Letters*, 59 (1), 36-39.
- [415] Tang, Y., Hu, Y., Xiao, J., Wang, J., Song, L., Fan, W., PA-6 and EVA Alloy/clay Nanocomposites as Char Forming Agents in Poly(propylene) Intumescent Formulations, *Polymers for Advanced Technologies*, 16, 338-343, 2005.
- [416] Le Bras, M., Wilkie, C.A., Bourbigot, S., DuQuesne, S., Jama, J., Fire Retardancy of Polymers: New Applications of Mineral Fillers, RSC, Cambridge, 2005.
- [417] Samyn, F., Bourbigot, S., Jama, C.; Bellayer, S., Fire Retardancy of Polymer Clay Nanocomposites. Is There An Influence of the nanomorphology, *Polymer Degradation and Stability*, 93, 2019-2024, 2008.
- [418] Rothon, R.N., Flame Retardant Effects of Magnesium hydroxide, *Polymer Degradation and Stability*, 54, 383–385, 1996.
- [419] Zhuang H., Synthesis and Characterization of Aryl Phosphine Oxide Containing Thermoplastic Polyimides and Thermosetting Polyimides with Controlled reactivity, 166-167, Blacksburg, Virginia, 1998.
- [420] Chao, D.Y., Kuo, W.J., Wang, N.H., Lee, C.L and Yang, K.H. ‘Synthesis and physical properties of refractory polyurethane ionomers’, *J. Appl Polym. Sci.* 67: 19-26, 1998.
- [421] Laachachi, A., Leroy, E., Cochez, M., Ferriol, M., Lopez Cuesta, J. M., 2005a, Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate), *Polymer Degradation and Stability*, 89, 344-352.

- [422] Zammarano, M., Franceschi, M., Bellayer, S., Gilman, J.W., Meriani, S., Preparation and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides, *Polymer*, 46, 93149328, 2005.
- [423] Marosfoi, B.B., Marosi, G.J., Szep, A., Anna, P., Keszei, S., Nagy, B.J., Martvonova, H., Sajo, I.E., Complex Activity of Clay and CNT Particles in Flame Retarded EVA Copolymer, *Polymers for Advanced Technologies*, 17, 255-262, 2006.
- [424] Wang, Z., Han, E., Ke, W., Influence of expandable graphite on fire resistance and water resistance of flame-retardant coatings, *Corrosion Science*, 49, 2237-2253, 2007.
- [425] Wang, G., Yang, J., 2010a, Influences of binder on fire protection and anticorrosion properties of intumescent fire resistive coating for steel structure, *Surface & Coatings Technology*, 204, 1186-1192.
- [426] Gabr, M. Y., Abd El-Wahab, H., Abd El-Fattah, M., Preparation and Characterization of Flame Retardant Solvent Base and Emulsion Paints, *Progress in Organic Coatings*, 272-277, 2010.
- [427] Mathiazhagan, A., and Rani Joseph, R., Nanotechnology-A New Prospective in Organic Coating - Review, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2, 4, 2011.
- [428] Duquesne, S., Bachelet, P., Bellayer, S., Serge Bourbigot, S. and Mertens, W., Influence of inorganic fillers on the fire protection of intumescent coatings, *Journal of Fire Sciences*, 31 (3) 258–275, 2013.
- [429] Doğan, M., Erdoğan, S. and Bayramlı, E., Mechanical, thermal, and fire retardant properties of poly(ethylene terephthalate) fiber containing zinc phosphinate and organo-modified clay, *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 112 (2), 871876, 2013.
- [430] Camino, G., Lomakin, S., Intumescent materials. In: Horrocks AR, Price D. Editors. *Fire retardant materials*. Boca Raton FL: CRC Press, 318-36, 2001.
- [431] Bourbigot, S., Le Bras. M., Dabrowski, F., Gilman, J.W., Kashiwagi, T. PA- 6 clay nanocomposite hybrid as char forming agent in intumescent formulations. *Fire Mater*, 24;201-8, 2000.
- [432] Bourbigot, S., Le Bras M., Duquesne S, Rochery M. Recent advances for intumescent polymers. *Macromol Mater Eng*, 289:499-511, 2004.
- [433] SHen, K.K., Kochesfahani, S., Jpuffret F., Zinc borates as multi-functional polymer additivites., *Polym. Adv. Technol* 19; 469- 74, 2008.
- [434] Lyon, R.E., “Pyrolysis kinetics of char forming polymers”, *Polymer Degrad. Stabil.*, 61, 201-210, 1998.

- [435] Mark H., Gaylord, N.G., Bikalies, Encyclopedia of Polymer Science and Tecnology, 7,1-57,Newyork, 1967.
- [436] Duquesne, S., Magnet, S., Jama, C., Delobel, R., Intumescent paints: fire protective coatings for metallic substrates, Surface Coating Technology, 180–181 (3), 302–307, 2004.
- [437] Awad, W.H. and Wilkie, C.A., Further study on the flammability of polyurea: the effect of intumescent coating and additive flame retardants, Polymers For Advanced Technologies, 22, 1297-1304, 2011.
- [438] Yew, M.C., Ramli Sulong, N.H., Fire-resistive performance of intumescent flame-retardant coatings for steel, Materials&Design,34,719-724, 2012.
- [439] Kahraman, T.H., Alev Geciktirici Nanokompozit kaplamaların sentezi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı,Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enst., Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 2014.
- [440] Dae Han, C., Rheology And Processing Of Polymeric Materials, Volume 2, Polymer Processing, Oxford University Press, England, 2007.
- [441] Beyli, P.T., Polidimetilsiloksanin Genleşmiş Perlit, Üleksit Ve Kolemanit İle Hazırlanan Pastalarının Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2011.
- [442] Barnes, H.A., Handbook of Elementary Rheology, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, 5-130, 2000.
- [443] Tadros, T.F., Rheology of Dispersions: Principles and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 41-43, 2010.
- [444] Braun, D., Cherdron,H., Rehahn, M., Ritter, H. and Voiti, B., Polymer Synthesis: Theory and Practice. 4th Ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany, 2005.
- [445] Callister, W., Materials Science and Engineering, an Introduction, 4 th Edition John Wiley&Sons, USA, 56-62, 1997.
- [446] Karaivanona, M.S., Gjurova, K.M., Non-Halogen-Containing Flame-retardant Ethylene-Propylene Copolymer Compositions for Cable Insulation with Nitrogen and Sulfur-Containing Fire Retardants, J.Appl.Poly. Sci. ,63, 581-588, 1997.
- [447] Hunt, B. J., 1992, Polymer Characterization, Chapman and Hall, New York.
- [448] Zhu, J., Uhl, F.M., Morgan, A.B. and Wilkie, C.A., Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. Chem. Mater., Vol. 13, 4649–4654, 2001.

- [449] Ray, S.S. and Okamoto, M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to proces. *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1539-1641, 2003.
- [450] Wang, J., Du, J., Zhu, J., Wilkie, C.A., An XPS study of the thermal degradation and flame retardant mechanism of polystyrene-clay nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 77(2), 249-252, 2002.
- [451] Schmidt R., In the Line of Fire- Flame Retardants Overview, *Industrial Minerals*, 37-41, 1999.
- [452] Mills, N.J., Gilchrist, A., Impact deformation of polymeric foams: experiments and FEA modelling, *Impact Engineering*, 25, 767-786, 2001.
- [453] Ramteiner, F., Fell, N., Forster, S., Testing the deformation behavior of polymer foams, *Polymer Testing*, 20, 661-670, 2001.
- [454] Li, Q.W., Mines, R.A.W.; Birch, R.S., The crush behaviour of Rohacell-51WF structural foam., *Solids and Structures*, 37, 6321-6341, 2000.
- [455] Firdaus, F.E., Polymerization of Ethylene Glycol and Soy-epoxide Derived Phosphate Ester for Polyurethane Foam, *Int. Journal of Chem.* 4(3), 2012.
- [456] Desroches, M, Caillol, S, Lapinte, V., Auvergne, R., Boutevin, B., Synthesis of biobased polyols by thiol-ene coupling from vegetable oils. *Macromolecules* 44:2489–2500, 2011.
- [457] Reddy, K.R., Raghu, A.V, Jeong, H.M., Synthesis and characterization of novel polyurethanes based on 4,40-{1,4-phenylene bis[methylylidenenitrilo]} diphenol. *Polym Bull* 60:609–616, 2008.
- [458] Park, S.J., Jin, F.L., Lee, J.R., Synthesis and thermal properties of epoxidized vegetable oil. *Macromol Rapid Comm* 25:724–727, 2004.
- [459] Mihelcic M., Surca A.K., Kreata, A., Gaberscek, M, Studies on Flame Retardant Polyurethanes and Their Blends with Epoxy Resin for Nano-Composite and Nano-Coating. Applications. *Croatica Chemica Acta*, 90: 2, 169-175, 2017. doi:10.5562/cca3161.
- [460] Smith, A.L., Infrared Spectra-Structure Correlations for Organosilicon Compounds. *Spectrochim. Acta.*, 16, 87-105, 1960.
- [461] Aissaou, N., Bergaoui, L., Landooulsi, J., Lambert, J.F., Boujday, S., Silane Layers On Silicon Surfaces: Mechanism of Interaction, Stability, and Influence on Protein Adsorption. *Langmuir* 28: 656–665, 2012. doi:10.1021/la2036778.
- [462] Lee, K.W., Hailan, C., Yinhua, J., Kim, Y.W., Chung, K.W., Modification of soybean oil for intermediates by epoxidation, alcoholysis and amidation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25,(3), 474-482, 2008. doi: 10.1007/s11814-008-0081-7.

- [463] Marrone, M., Montanari, T., Busca, G., Conzatti, L., Costa, G., et al. A Fourier Transform Infrared (FTIR) Study of the Reaction of Triethoxysilane (TES) and Bis[3- triethoxysilylpropyl]tetrasulfane (TESPT) with the Surface of Amorphous Silica. *Physical Chemistry* 2004; B 108: 3563-3572. doi: 10.1021/jp036148x CCC.
- [464] Sharma, B.K., Advaryu, A., Liu, Z., Erhan, S.Z., Synthesis of Hydroxy Thio-ether Derivatives of Vegetable Oil. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 54:9866-9872, 2006. doi: 10.1021/jf061896f
- [465] Mondrago'n, M.A., Castan~o, V.M. Garcia, M.J., Te'llez, S.C.A. *Vib. Spectrosc.*, 9, 293, 1995.
- [466] Lin, S.Y. *Mater. Chem. Phys.*, 58, 156, 1999.
- [467] Smith, A.L., Angelotti, N.C. *Spectrochim. Acta.*, 15, 412, 1959.
- [468] Heinen M., Gerbase A.E., Petzhold C.L., *Polymer Degradation and Stability.*, 108, 76, 2014.
- [469] Pawlik, H., Prociak, A., Influence of palm oil-based polyol on the properties of flexible polyurethane foams. *J. Polym. Environ.* 20:438–445, 2012.
- [470] Bakar, M. and Białkowska, A., *J. Plast. Film. Sheet.* 28: 257–272. 2012.
- [471] Heinen M., Gerbase A.E., Petzhold C.L., *Polymer Degradation and Stability.*, 108, 76, 2014. [http://dx.doi.org/ 10.1016/j.polyimdegradstab.2014.05.024](http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2014.05.024).
- [472] Bagdi, K., Molnár, K., Sajó, I., Pukánszky, B. Specific interactions, structure and properties in segmented polyurethane elastomers. *Express Polym. Lett.* 5, 417–42, 2011.
- [473] Beg, M.D.H., Islam, M.R., Jamari, S.S., "Development of Vegetable-Oil-Based Polymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, 131, 1-13, 2014.
- [474] Chen.S., Luo, Z., Zhang, M., Zhang, J., Zhou, Y.", Effects of a Novel Phosphorous –Nitrogen Flame Retardant on Rosin-Based Rigid Polyurethane Foams", *Polymer Degradation and Stability*, 120, 427-434, 2015.
- [475] Usta, N., "Investigation of Fire Behavior of Rigid Polyurethane Foams Containing Fly Ash and Intumescent Flame Retardant by Using a Cone Calorimeter", *Journal of Applied Polymer Science*, Cilt 124, No 4, 3372-3382, 2012.
- [476] Sahoo S, Kalita H, Mohanty S, Nayak SK. Synthesis and Characterization of Vegetable Oil Based Polyurethane Derived from Low Viscous Bio Aliphatic Isocyanate: Adhesion Strength to Wood-Wood Substrate Bonding. *Jour. of Chem. and Biochem.*, 25(8):772-778, 2017. doi: 10.1007/s13233-017-5080-2.

- [477] Javni, I., Zhang, W., Petrovic', Z.S., Effect of different isocyanates on the properties of soy-based polyuret. J Appl Polym Sci., 88:2912–2916, 2003.
- [478] Gurunathan, T., Mohanty, S., Nayak, S.K., Isocyanate terminated castor oil-based polyurethane prepolymer: Synthesis and characterization. Prog. Org. Coat., 80, 39–48, 2015.
- [479] Gurunathan, T., Chung, J.S., Physicochemical oroperties of amino–silane-terminated vegetable oil-based waterborne polyurethane nanocomposites. ACS Sustain. Chem. Eng., 4, 4645–4653, 2016.
- [480] Mondal, P., Khakhar, D.V., “Regulation of Cell Structure in Water Blown Rigid Polyurethane Foam,” Macromol. Symp., 216, 241-254, 2004.
- [481] Smits, G.F., “Effect of cellsize reduction on polyurethane foam physical properties,”Journal of Building Physics,17,309 – 329, 1994.
- [482] Hoşgör, Z., Karataş S., Menceloğlu Y., Kayaman N.A., Güngör A.,Synthesis and Characterization of Flame Retarding UV-Curable Organic-inorganik Hybrid Coating, 102,1906-1914, 2006.
- [483] UL 94, Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, Underwriters Laboratories Inc., Northbrook, IL, U.S.A., 1996.
- [484] Aydoğan, B., Usta, N., Nanokil ve Kabaran Alev Geciktirici İlavesinin Rijit Poliüretan Köpük Malzemelerin Isıl Bozunma ve Yanma Davranışlarına Etkilerinin İncelenmesi, Polymer Degradation and Stability, 101, 32-39, 2014.
- [485] Amiri, R.S.N., Tirri, T. ve Wilen, C.E., “Flame Retardant Polyurethane Nanocomposite: Study of Clay Dispersion and Its Synergistic Effect with Dolomite”, Journal of Applied Polymer Science, 129, No 4, 1678-1685, 2013.
- [486] Zheng, X.R., Wang, G.J, Xu, W. "Roles of organically-modified montmorillonite and phosphorous flame retardant during the combustion of rigid polyurethane foam". Polym. Degradation and Stab., 101, 32-39, 2014.

ÖZGEÇMİŞ

Aynur Özşeker, 19.05.1971'de Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. 1988 yılında Ali Dilmen Lisesi'nden mezun oldu. 1989 yılında başladığı Uludağ Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 1994 yılında bitirdi. 1993-1995 yılı Uludağ Üniversitesi Eğitim Fakültesi'nden Pedagojik Formasyon dersleri alarak mezun oldu. 1994 yılında Özel Yöntem 2000 Dershanesi'nde Kimya öğretmeni olarak çalışmaya başladı. 1995-98 yılları arasında Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nde yüksek lisans eğitimini tamamladı. 1997 yılında Milli Eğitim Bakanlığı'na bağlı farklı okul türlerinde Kimya öğretmeni olarak çalışmaya başladı ve halen görev yapmaktadır.

Yüksek lisans tez çalışmasını Etibank-Kırka Boraks İşletmesi Atıklarının Seramik Sırı Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması, SAU. Fen-Blm. Ens., Mayıs 1998 tarihinde tamamladı. Proje çalışmasını Etibank-Kırka Boraks İşletmesi Atıklarının Seramik Sırı ve Fayans Friti Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Sakarya Üniv. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Geliştirme Projesini No: 9608 sayılı olarak bitirdi. Uluslararası Katılımlı IV. Seramik Kongresi, Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği, Eskişehir, 22-25 Eylül,1998. "Etibank-Kırka Boraks İşletmesi Atıklarının Seramik Sırı ve Fayans Friti Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması."sunum. Bu tezden OzsekerA., Karadeniz K., Rasit F., "Intrinsically Flame Retardant Polyurethane Prepared with Epoxidized Soybean Oil and Vinylphosphonic Acid" Croatica Chemica Acta., 91,(4), p589-597, 2018, makalesi yayınlanmıştır.