



**SENTEZ SÜREÇLERİ OPTİMİZE EDİLMİŞ
BİYOPOLİOLLERDEN SERT POLİÜRETAN
KÖPÜK ELDESİ VE KÖPÜKLERDE
FORMÜLASYON/YAPI/ÖZELLİK
İLİŞKİSİ**

Doktora Tezi
EMRE AKDOĞAN
Eskişehir 2023

**SENTEZ SÜREÇLERİ OPTİMİZE EDİLMİŞ BİYOPOLİOLLERDEN
SERT POLİÜRETAN KÖPÜK ELDESİ VE KÖPÜKLERDE
FORMÜLASYON/YAPI/ÖZELLİK İLİŞKİSİ**

EMRE AKDOĞAN

Doktora Tezi

Kimya Bölümü

Fizikokimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Murat ERDEM

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ocak 2023

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 20DRP063 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Emre AKDOĞAN'ın "SENTEZ SÜREÇLERİ OPTİMİZE EDİLMİŞ BİYOPOLİOLLERDEN SERT POLİÜRETAN KÖPÜK ELDESİ VE KÖPÜKLERDE FORMÜLASYON/YAPI/ÖZELLİK İLİŞKİSİ" başlıklı çalışması 23/01/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Anabilim dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvan Adı Soyadı

İmza

Üye

: Prof. Dr. Hayrettin TÜRK

Üye

: Prof. Dr. Fatma Seniha GÜNER

Üye

: Prof. Dr. Mehmet Özgür SEYDİBEYOĞLU

Üye

: Prof. Dr. Abdullah Tuğrul SEYHAN

Üye

: Doç. Dr. Meral AKKOYUN

Prof. Dr. Murat TANIŞLI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Doktora ğrencisi Emre AKDOğAN, “SENTEZ SÜREÇLERİ OPTİMİZE EDİLMİş BİYOPOLİOLLERDEN SERT POLİÜRETAN KÖPÜK ELDESİ VE KÖPÜKLERDE FORMÜLASYON/YAPI/ÖZELLİK İLİşKİSİ” başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Danişmanı

Prof. Dr. Murat ERDEM

ÖZET
SENTEZ SÜREÇLERİ OPTİMİZE EDİLMİŞ BİYOPOLİOLLERDEN
SERT POLİÜRETAN KÖPÜK ELDESİ VE
KÖPÜKLERDE FORMÜLASYON/YAPI/ÖZELLİK İLİŞKİSİ

Emre AKDOĞAN
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalı
Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak 2023
Danışman: Prof. Dr. Murat ERDEM

Sert poliüretan köpükler (SPK'lar), içerisinde yüzey aktif madde, katalizör ve şişirici ajan bulunan bir formülize poliöl karışımında, poliöl ve diizosiyanatın reaksiyonu ile üretilen ve bileşenlerinin miktar ve türlerinin farklılaştırılmasıyla performans özellikleri kontrol edilebilen önemli polimerlerdendir. Polimerlerin çoğunda olduğu gibi SPK'ların da petrol temelli bileşenlerden üretilmesi çevre, enerji ve malzeme sürdürülebilirliği açısından sorgulanan başlıca konulardan biri haline gelmiştir. Çevre konusunda artan endişeler, petrolün hızla tükeniyor olması ve bunlarla ilgili yapılan düzenlemelerden dolayı günümüzde birçok araştırmacı ve endüstri kuruluşu, poliüretan üretiminin sürdürülebilirliği için petrol temelli kaynakları yenilenebilir kaynaklarla değiştirmeye odaklanmışlardır.

Bu çalışmada, şeker pancarı küspesi (ŞK) ve ayçiçek yağı (AY) gibi iki farklı biyokütleden, sırasıyla asit katalizli solvotermal sıvılaştırma ve epoksidasyon sonrası halka açma yöntemleriyle biyopolioller sentezlenmiştir. Biyopoliöl sentez süreçleri Yanıt Yüzey Yönteminin Merkezi Kompozit Tasarımı ile optimize edilmiş ve elde edilen biyopolioller ayrıntılı olarak karakterize edilmiştir. Biyopolioller ile petrol temelli bir poliöl farklı oranlarda harmanlanarak biyo temelli SPK'lar (biyoSPK) sentezlenmiş ve formülasyona bağlı olarak bunların yapı/özellik ilişkileri incelenmiştir. Güç tutuşur özellik kazandırmak için biyoSPK'lara farklı oranlarda genişleyebilir grafit (EG) ve dimetil metil fosfonat (DMMP) katılmıştır. Elde edilen tüm köpüklerin ortalama hücre boyutları, kapalı hücre oranları, yoğunlukları, ısı iletkenlik ve basma mukavemet değerleri belirlenmiştir. Bunun yanında biyoSPK'ların ısı kararlılıkları termogravimetrik analiz ile güç tutuşurluk özellikleri ise sınırlayıcı oksijen indeksi ve konik kalorimetre testleri ile incelenmiştir. Tüm biyoSPK ve kompozitlerin basma mukavemet değerleri 61 ile 260 kPa arasında değişirken, ısı iletkenlik değerlerinin 27,5 ile 39,3 mW/m.K arasında değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca, artan alev geciktirici miktarına rağmen hücresel yapının korunduğu, APK50/10E/10D ve ŞPK/10E/10D köpük kompozitlerinin sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) değerlerinin sırasıyla %25,7 ve %24,9'a arttığı belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Deneysel Tasarım, Biyopoliöl, Sert Poliüretan Köpük, Formülasyon/Yapı/Özellik İlişkisi, Alev Geciktirici

ABSTRACT

PRODUCTION OF RIGID POLYURETHANE FOAMS FROM BIOPOLYOLS WITH OPTIMIZED SYNTHESIS PROCESSES AND THE FORMULATION/STRUCTURE/PROPERTY RELATIONSHIPS OF THE FOAMS

Emre AKDOĞAN

Chemistry Department

Programme in Physical Chemistry

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, January 2023

Supervisor: Prof. Dr. Murat ERDEM

Rigid polyurethane foams (RPUFs) are important polymers whose performance properties can be controlled by varying the amount and types of their components in the reaction of polyol which includes a surfactant, catalyst, and blowing agent with diisocyanate. As with most polymers, the production of SPKs from petroleum-based components has become one of the main problems of mankind in terms of environmental, energy, and material sustainability. The increasing concerns of society regarding environmental protection, the depletion of fossil fuels, and the new regulations that have been made by the governments have been forcing researchers and industry to look for renewable energy resources which can replace petroleum-based compounds in order to sustain the production of polyurethanes.

In this study, biopolyols were synthesized from two different biomasses -sugar beet pulp and sunflower oil- using the methods of acid-catalyzed solvothermal liquefaction and epoxidation reaction followed by ring-opening, respectively. The synthesis processes of biopolyols were optimized using Response Surface Methodology based on Central Composite Design and the obtained biopolyols were characterized in detail. A multi-series of bio-based RPUFs (bioRPUFs) were fabricated with partial substitution of the biopolyols with petroleum-based polyol and their structure/property relationship was investigated depending on the formulations. The flame retardants such as expandable graphite and dimethyl methyl phosphonate were also added to bioRPUFs in different amounts to improve their flame retardancy. The values of average cell size, closed-cell ratio, apparent density, thermal conductivity, and compressive strength for all the foams were detected. Besides, thermal decomposition properties using thermogravimetric analysis and flame retardant properties using the limiting oxygen index and the cone calorimeter tests were determined. While the compressive strength values of all the foams and their composites were in the range of 61 and 260 kPa, the thermal conductivity values were in the range of 27.5 and 39.3 mW/m.K. In addition, with an increasing amount of flame retardants, the cellular structures were preserved and the limiting oxygen index (LOI) values of APK50/10E/10D and ŞPK/10E/10D foam composites increased to 25.7% and 24.9%, respectively.

Keywords: Experimental Design, Biopolyol, Rigid Polyurethane Foam, Formulation/Structure/Property Relationships, Flame Retardant

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca, ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi ve tecrübeleri ile daima yol gösteren çok değerli danışmanın Sayın Prof. Dr. Murat ERDEM'e,

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde maddi destek sağlayan Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı'na,

Doktora çalışmalarım süresince değerli bilgilerini ve önerilerini paylaştan değerli hocalarım Prof. Dr. Hayrettin TÜRK ve Prof. Dr. Fatma Seniha GÜNER'e,

Doktora tezimin değerlendirilmesinde jüri üyesi olarak yer alan ve değerli önerilerini esirgemeyen Prof. Dr. Abdullah Tuğrul SEYHAN, Prof. Dr. Mehmet Özgür SEYDİBEYOĞLU ve Doç. Dr. Meral AKKOYUN'a,

Tez çalışmalarımın gerçekleşmesinde malzeme temini ve analiz desteğinde bulunan Arçelik A.Ş., Ravago Petrokimya Üretim A.Ş. ve Flokser Kimya A.Ş.'ye,

Güç tutuşurluk testlerimin gerçekleştirilmesini sağlayan üniversitemizin İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nin Teknik Tekstiller ve Yanma Laboratuvar sorumlusu Prof. Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN ve Dr. Öğr. Üyesi Elif KAYNAK URAZ ile laboratuvar teknisyeni Feyzullah GÜNDOĞAN'a,

İstatistiksel analizler konusunda destek veren Dr. Öğr. Üyesi Alper BEKKİ'ye,

Tezin Türkçe yazım, noktalama ve imla kuralları açısından düzenlenmesine katkı sağlayan emekli edebiyat öğretmeni kayıinvalidem Ayşen ERCİOĞLU'na,

Birlikte çalışmaktan, araştırmaktan ve öğrenmekten çok büyük zevk aldığım değerli çalışma arkadaşlarım Ahmet ERDEM ve Duygu KIRAT'a,

Ailem oldukları için gurur duyduğum, bugüne gelmemde çok büyük emekleri olan, bana her zaman inanan, güvenen ve destekleyen ve Dualarını her zaman hissettiren annem Hatice AKDOĞAN'a, babam İbrahim AKDOĞAN'a ve kardeşim Merve ÇİLESİZ'e,

Tez çalışmalarım süresince, O'ndan çalıp doktoramda kullandığım tüm vakitler için anlayış gösteren, desteğini bir an bile esirgemeyen, bana her zaman inanan ve yanımda duran hayat arkadaşım Nihan ERCİOĞLU AKDOĞAN'a,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Emre AKDOĞAN

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Emre AKDOĞAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI.....	I
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	II
DANIŞMAN ONAYI.....	III
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜR.....	VI
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
TABLolar DİZİNİ	XIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XX
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Poliüretan Kimyası ve Tarihi	2
1.2. Poliüretanların Uygulama Alanları	4
1.3. Sert Poliüretan Köpük	5
1.3.1. İzosiyanatlar	10
1.3.2. Polioller	14
1.3.3. Şişirici ajanlar	16
1.3.3. Katalizörler	18
1.3.4. Yüzey aktif maddeler	21
1.3.5. Takviye ajanları.....	23
1.4. Deney Tasarımı.....	25
1.4.1. Yanıt yüzey yöntemi	26
1.4.1.1. Merkezi kompozit tasarım	27
2. ÇALIŞMANIN AMACI	30
3. ŞEKER PANCARI KÜSPESİNDEN SERT POLİÜRETAN KÖPÜĞE: SÜREÇ OPTİMİZASYONU, SENTEZ VE KARAKTERİZASYON.....	32

3.1. Asit Katalizli Solvotermal Sıvılaştırma ile Biyopoliol Eldesi.....	34
3.2. Literatür çalışmaları	36
3.2.1. Asit Katalizli Solvotermal Sıvılaştırma ile biyopoliol eldesi.....	36
3.2.2. Asit katalizli solvotermal sıvılaştırma ile sentezlenen biyopoliolden biyoSPK eldesi çalışmaları.....	38
3.3. Deneysel Çalışmalar	41
3.3.1. Materyal	41
3.3.2. Metot	41
3.3.2.1. ŞK tozu eldesi ve kimyasal bileşim analizi.....	41
3.3.2.2. ŞK'dan biyopoliol eldesi.....	43
3.3.2.3. Deneysel tasarım	44
3.3.2.4. Biyopoliol karakterizasyonu	45
3.3.2.5. ŞKpol ile biyoSPK sentezi	47
3.3.2.6. ŞKpol temelli güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozit sentezi.....	48
3.3.2.7. BiyoSPK'ların karakterizasyonu	49
3.4. Bulgular ve Tartışma.....	51
3.4.1. ŞK karakterizasyonu	51
3.4.2. İstatistiksel analizler.....	52
3.4.2.1. Modelin uygunluğu.....	52
3.4.2.2. Sıvılaştırma veriminin optimizasyonu	55
3.4.2.3. Modele ilişkin doğrulama çalışmaları.....	58
3.4.3. Biyopoliollerin fiziko-kimyasal özellikleri.....	58
3.4.3.1. Hidroksil sayısı.....	59
3.4.3.2. Asit sayısı.....	61
3.4.3.3. Viskozite ve reolojik özellikler.....	62
3.4.3.4. Nem miktarı.....	64
3.4.3.5. ŞK, ŞK kalıntısı ve optimum koşul biyopoliolü için FTIR analizi	66
3.4.3.6. Optimum koşul biyopoliolü için çözünürlük testi.....	67
3.4.3.7. ŞK'nın sıvılaştırma sürecinde selülozik türlerin parçalanmasına ilişkin mekanizma önerisi	68

3.4.3.8. Sıvılaştırma çözücüsü, kontrol poliölü ve Şkpol'ün ısıl bozunması.....	69
3.4.4. ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'ların sentezi ve karakterizasyon çalışmaları	71
3.4.4.1. FTIR analizi	72
3.4.4.2. Morfolojik karakterizasyon.....	72
3.4.4.3. Isıl iletkenlik	76
3.4.4.4. Basma mukavemeti	76
3.4.4.5. Boyutsal kararlılık, su emme ve renk özellikleri.....	78
3.4.4.6. Abiyotik hidroliz testi.....	81
3.4.4.7. Isıl bozunma	82
3.4.4.8. Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) testi.....	83
3.4.5. ŞKpol temelli güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin karakterizasyonu	84
3.4.5.1. FTIR analizi	84
3.4.5.2. Morfolojik karakterizasyon.....	86
3.4.5.3. Isıl iletkenlik	88
3.4.5.4. Basma mukavemeti ve görünür yoğunluk.....	89
3.4.5.5. Isıl bozunma	89
3.4.5.6. Güç tutuşurluk.....	90
LOI testi.....	90
Konik kalorimetre	91
3.5. Sonuçlar	94
4. AYÇİÇEK YAĞINDAN (AY) SERT POLİÜRETAN KÖPÜĞE: SÜREÇ OPTİMİZASYONU, SENTEZ VE KARAKTERİZASYON.....	97
4.1. Bitkisel Yağ Epoksidasyonu	98
4.2. Epoksitlenmiş Yağlardan Biyopoliöl Eldesi.....	103
4.3. Literatür Çalışmaları	105
4.3.1. Bitkisel yağların epoksidasyonu ile ilgili bazı çalışmalar.....	105
4.3.2. Bitkisel yağ temelli biyopolioller kullanılarak elde edilen biyoSPK'lar ile ilgili bazı çalışmaları.....	106
4.4. Deneysel Çalışmalar	110

4.4.1. Materyal	110
4.4.2. Metot	110
4.4.2.1. Ayçiçek yağının karakterizasyonu	110
4.4.2.2. Ayçiçek yağının epoksidasyon reaksiyonu	111
4.4.2.3. Deneysel tasarım	111
4.4.2.4. EAY karakterizasyonu.....	113
4.4.2.5. EAY için 1,4-bütandiol ile halka açma ve biyopoliol eldesi	114
4.4.2.6. EAY'den güç tutuşur özellikli reaktif biyopoliol (DPP-14BD-pol) eldesi	115
4.4.2.7. 14BD-pol ve DPP-14BD-pol'ün karakterizasyonu.....	115
4.4.2.8. DPP-14BD-pol ile biyoSPK sentezi	117
4.4.2.9. DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozit sentezi.....	118
4.4.2.10. BiyoSPK karakterizasyonu	118
4.5. Bulgular ve Tartışma.....	118
4.5.1. AY karakterizasyonu	118
4.5.2. Epoksidasyon reaksiyonu için istatistiksel analizler	119
4.5.2.1. Modelin uygunluğu.....	119
4.5.2.2. OÖY'nin optimizasyonu.....	121
4.5.2.3. Modele ilişkin doğrulama çalışmaları.....	124
4.5.2.4. Epoksidasyon süreç analizi.....	124
4.5.2.5. Epoksitlenmiş yağın FTIR analizi.....	128
4.5.3. Halka açma reaksiyonu ile elde edilen biyopoliolün karakterizasyonu	130
4.5.3.1. İyot sayısı, oksiran oksijen miktarı, asit sayısı, hidroksil sayısı	130
4.5.3.2. Ortalama molekül ağırlığı analizi.....	131
4.5.3.3. FTIR analizi	133
4.5.3.4. ^1H , ^{13}C ve ^{31}P NMR analizleri.....	134
4.5.4. DPP-14BD-pol ile sentezlenen biyoSPK'lar için karakterizasyon çalışmaları	138
4.5.4.1. FTIR analizi	138
4.5.4.2. Morfolojik karakterizasyon.....	139

4.5.4.3. Isıl iletkenlik	142
4.5.4.4. Basma mukavemeti ve görünür yoğunluk.....	143
4.5.4.5. Isıl bozunma	144
4.5.4.6. Sınırlayıcı oksijen indeksi testi	145
4.5.5. DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin karakterizasyonu	146
4.5.5.1. FTIR analizi	146
4.5.5.2. Morfolojik karakterizasyon.....	148
4.5.5.3. Isıl İletkenlik.....	150
4.5.5.4. Basma mukavemeti ve görünür yoğunluk.....	151
4.5.5.5. Isıl bozunma	152
4.5.5.6. Güç tutuşurluk.....	153
LOI testi.....	153
Konik kalorimetri testi	154
4.6. Sonuçlar	158
5. SONUÇLAR VE GELECEKTEKİ ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER.....	160
5.1. Sonuçlar	160
5.2. Gelecekteki Çalışmalar İçin Öneriler	162
KAYNAKÇA	164
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1.	Genel PU köpük formülasyonu.....	7
Tablo 1.2.	Katalizör olmadan aktif hidrojen içeren bileşiklerin göreceli reaktiviteleri	13
Tablo 1.3.	Köpük türü ile poliol özellikleri arasındaki ilişki	16
Tablo 1.4.	Şişirici ajanların temel özellikleri	19
Tablo 3.1.	Deney aralıkları ve bağımsız değişken seviyeleri.....	45
Tablo 3.2.	Biyopoliol eldesi için MKT matrisi ve deneysel sıvılaştırma verimi (SV) sonuçları	46
Tablo 3.3.	ŞKpol temelli biyoSPK formülasyonları	48
Tablo 3.4.	ŞKpol temelli güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitler formülasyonları	48
Tablo 3.5.	ŞK'nin kimyasal kompozisyonu ve diğer bazı özellikleri	52
Tablo 3.6.	Sıvılaştırma veriminin regresyon modeli için varyans analizi.....	54
Tablo 3.7.	Sıvılaştırma veriminin doğrulama deney sonuçları.....	58
Tablo 3.8.	Optimum koşul biyopoliolün FTIR sprektrumuna ilişkin absorpsiyon pikleri	68
Tablo 3.9.	Sıvılaştırma çözücüsü, kontrol poliolü ve ŞKpol'ün ısı bozunmasına ilişkin TGA ve DTG verileri	71
Tablo 3.10.	ŞKpol sentezlenen biyoSPK'lar FTIR spektrumlarındaki sinyal değişimler	73
Tablo 3.11.	ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'ların hücresel yapı özellikleri	76
Tablo 3.12.	ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'lara ilişkin kolorimetrik sonuçlar.....	81
Tablo 3.13.	ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'ların ısı bozunmasına ilişkin TGA ve DTG verileri	83
Tablo 3.14.	SPK, ŞPK50 ve ŞKpol temelli güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin FTIR spektrumlarındaki sinyal değişimleri	85
Tablo 3.15.	SPK, ŞPK50 ve ŞKpol temelli güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK'ların hücresel yapı özellikleri	87
Tablo 3.16.	ŞKpol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin ısı bozunmasına ilişkin TGA ve DTG verileri.....	90

Tablo 3.17.	ŞKpol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin konik kalorimetre test sonuçları.....	94
Tablo 4.1.	Deney aralıkları ve bağımsız değişken seviyeleri.....	113
Tablo 4.2.	Epoksitleme reaksiyonu için MKT matrisi ve oksiran oksijen yüzdesi (OOY) sonuçları.....	113
Tablo 4.3.	DPP-14BD-pol ile sentezlenen biyoSPK formülasyonları	117
Tablo 4.4.	DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK formülasyonları	118
Tablo 4.5.	OOY'nin regresyon modeli için varyans analizi.....	120
Tablo 4.6.	OOY için optimizasyon ve doğrulama deney sonuçları	124
Tablo 4.7.	Yağlara ilişkin absorpsiyon pikleri ve karşılık geldikleri fonksiyonel gruplar	130
Tablo 4.8.	AY, EAY ve biyopoliollerin özellikleri	131
Tablo 4.9.	AY, EAY ve biyopoliollerin seçilen pikleri için GPC sonuçları	133
Tablo 4.10.	DPP-14BD-pol ile sentezlenen biyoSPK'ların FTIR spektrumlarındaki sinyal değişimleri	139
Tablo 4.11.	DPP-14BD-pol ile sentezlenen biyoSPK'ların hücresel yapı özellikleri	142
Tablo 4.12.	SPK, APK50 ve APK50c köpüklerine ilişkin TGA ve DTG sonuçları..	145
Tablo 4.13.	DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin FTIR spektrumlarındaki sinyal değişimleri	147
Tablo 4.14.	DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin hücresel yapı özellikleri	150
Tablo 4.15.	DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin ısı bozunmalarına ilişkin TGA ve DTG verileri	153
Tablo 4.16.	DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin konik kalorimetre test sonuçları.....	157

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1.	İzosiyanat ile alkol arasındaki genel reaksiyon mekanizması.....	2
Şekil 1.2.	Poliüretan sentez reaksiyonu	3
Şekil 1.3.	PU köpüklerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri, a) kapalı hücreli b) açık hücreli.....	5
Şekil 1.4.	PU köpüklerin endüstriyel uygulama alanları	6
Şekil 1.5.	Endüstriyel olarak SPK uygulama yöntemleri	8
Şekil 1.6.	Laboratuvar ölçekli tek-atış yöntemi ile serbest yükselme veya kalıpta kürlleme teknikleri.....	8
Şekil 1.7.	Viskozite ve sıcaklık profili ile ilişkilendirilmiş SPK oluşum basamaklarının şematik görünümü	10
Şekil 1.8.	İzosiyanat bileşiklerinin rezonans yapıları a) alifatik b) aromatik	11
Şekil 1.9.	Aktif hidrojen taşıyan grupların temel izosiyanat reaksiyonları	12
Şekil 1.10.	Önemli bazı izosiyanat yapıları	15
Şekil 1.11.	Önemli bazı poliol yapıları	16
Şekil 1.12.	Önemli katalizör yapıları	20
Şekil 1.13.	İzosiyanurat halkasının oluşum reaksiyonu.....	20
Şekil 1.14.	Jelleşme/şişirme katalizör dengesinin sıcaklık, viskozite ve köpük morfolojisine etkisi: a) şişirme katalizörünün baskın b) dengede c) jelleşme katalizörünün baskın olduğu durum	21
Şekil 1.15.	Silikon temelli bazı yüzey aktif madde yapıları	22
Şekil 1.16.	YAM varlığının SPK'lardaki hücre oluşumuna etkisi	24
Şekil 1.17.	YYY'nin deneysel tasarımı	27
Şekil 1.18.	3 faktörlü merkezi kompozit tasarımı.....	29
Şekil 2.1.	Tez çalışması için akış şeması	31
Şekil 3.1.	Entegre bir biyorafinasyon döngüsü.....	32
Şekil 3.2.	ŞK'nin öğütülme aşamaları	42
Şekil 3.3.	AKSS reaksiyon düzeneği.....	44

Şekil 3.4.	ŞK'nin SEM görüntüsü; a) 200x'lik büyütme ve b) 500x'lik büyütme	52
Şekil 3.5.	Deneysel ve oluşturulan modele göre tahmin edilen SV değerlerinin karşılaştırılması.....	55
Şekil 3.6.	SV'nin katalizör miktarı ve/veya reaksiyon süresine bağlılığını gösteren (a) 3 boyutlu yüzey yanıt ve (b) kontur grafikleri.....	56
Şekil 3.7.	SV'nin katalizör miktarı ve/veya reaksiyon sıcaklığına bağlılığını gösteren (a) 3 boyutlu yüzey yanıt ve (b) kontur grafikleri	57
Şekil 3.8.	SV'nin reaksiyon süresi ve/veya reaksiyon sıcaklığına bağlılığını gösteren (a) 3 boyutlu yüzey yanıt ve (b) kontur grafikleri	57
Şekil 3.9.	Sıvılaştırma parametrelerinin hidroksil sayısı üzerine etkisi.....	60
Şekil 3.10.	Sıvılaştırma parametrelerinin asit sayısı üzerine etkisi	62
Şekil 3.11.	Sıvılaştırma parametrelerinin viskozite üzerine etkisi	64
Şekil 3.12.	Biyopoliollerin akış diyagramları.....	65
Şekil 3.13.	Sıvılaştırma parametrelerinin biyopoliollerde nem miktarı üzerine etkisi ..	66
Şekil 3.14.	ŞK, ŞK kalıntısı ve optimum koşul biyopoliolü FTIR spektrumları.....	67
Şekil 3.15.	Optimum koşullarda elde edilen biyopoliolün bazı çözücülerde çözünürlüğü: a) hekzan, b) siklohekzan, c) toluen, d) dietil eter, e) tetrahidrofuran, f) PEG 400, g) aseton, h) etanol, i) gliserol, j) saf su	68
Şekil 3.16.	Sıvılaştırma sırasında meydana gelebilecek olası reaksiyonlar	70
Şekil 3.17.	a) Sıvılaştırma çözücüsü, b) kontrol poliolü ve c) ŞKpol'ün ısıl bozunmasına ilişkin TGA ve DTG eğrileri	71
Şekil 3.18.	ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'ların FTIR spektrumları	73
Şekil 3.19.	ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'ların SEM görüntüleri	75
Şekil 3.20.	ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'ların ısıl iletkenlik ve OHB değerleri.....	77
Şekil 3.21.	ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'ların basma mukavemeti ve görünür yoğunluk değerleri.....	78
Şekil 3.22.	a) -20°C ve b) 70°C koşullarında köpüklerin boyutlarındaki değişiklikler, c) 70°C'de bekleyen köpüklere ilişkin dijital fotoğraflar	79
Şekil 3.23.	ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'ların su emme oranları	80
Şekil 3.24.	SPK, ŞPK40 ve ŞPK100 için haftalara göre abiyotik hidroliz test sonuçları	81

Şekil 3.25. ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'ların ısıl bozunmasına ilişkin a) TGA ve b) DTG eğrileri	83
Şekil 3.26. SPK ve ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'lar için LOI sonuçları.....	84
Şekil 3.27. SPK, ŞPK50 ve ŞKpol temelli güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin FTIR spektrumları.....	85
Şekil 3.28. SPK, ŞPK50 ve ŞKpol temelli güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin SEM görüntüleri.....	87
Şekil 3.29. SPK, ŞPK50 ve ŞKpol temelli güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin ısıl iletkenlik değerleri	88
Şekil 3.30. SPK, ŞPK50 ve ŞKpol temelli güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin basma mukavemeti ve görünür yoğunluk değerleri.....	89
Şekil 3.31. ŞKpol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin a) TGA ve b) DTG eğrileri	90
Şekil 3.32. SPK, ŞPK50 ve ŞKpol temelli güç tutuşur özellikleri kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin LOI sonuçları	91
Şekil 3.33. ŞKpol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin ısı yayılım hız eğrileri	93
Şekil 3.34. ŞKpol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin konik kalorimetre testi sonrası dijital fotoğrafları.....	94
Şekil 4.1. Triglicerit yapısı ve reaktif gruplar.....	98
Şekil 4.2. Peroksi asit oluşum reaksiyonu	99
Şekil 4.3. Perasit ile yağın epoksidasyon reaksiyonu	100
Şekil 4.4. İki fazlı model ve fazlar arasında kütle transferinin şeması	100
Şekil 4.5. Epoksi grubunun gerçekleştirebileceği yan reaksiyonlar	101
Şekil 4.6. Dimerleşme reaksiyonunun şematik gösterimi	101
Şekil 4.7. Bitkisel yağ temelli biyopoliol sentezi	103
Şekil 4.8. Epoksidasyon düzeneği	112
Şekil 4.9. AY'den DPP-14BD-pol'e giden sentez yolu a) AY'nin epoksidasyon reaksiyonu, b) EAY'nin BDO ile halka açma reaksiyonu ve c) 14BD-pol'ün fosforilasyon reaksiyonu	116
Şekil 4.10. Deneysel ve oluşturulan modele göre tahmin edilen OÖY'lerin karşılaştırılması.....	121

Şekil 4.11. OYY'nin P/D oranı ve reaksiyon süresine bağlılığını gösteren 3 boyutlu yüzey yanıt (a) ve kontur (b) grafikleri	122
Şekil 4.12. OYY'nin P/D oranı ve reaksiyon sıcaklığına bağlılığını gösteren 3 boyutlu yüzey yanıt (a) ve kontur (b) grafikleri	123
Şekil 4.13. OYY'nin reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığına bağlılığını gösteren 3 boyutlu yüzey yanıt (a) ve kontur (b) grafikleri	123
Şekil 4.14. Reaksiyon parametrelerinin göreceli epoksit verimine etkisi	126
Şekil 4.15. Reaksiyon parametrelerinin çift bağ dönüşümüne etkisi.....	127
Şekil 4.16. Reaksiyon parametrelerinin süreç seçiciliğine etkisi	128
Şekil 4.17. AY, optimum koşullarda epoksitlenmiş yağ ve E-16 kodlu yağların FTIR spektrumu	129
Şekil 4.18. AY, EAY, 14BD-pol ve DPP-14BD-pol'ün dijital fotoğrafları.....	131
Şekil 4.19. AY, EAY, 14BD-pol ve DPP-14BD-pol için GPC kromatogramları	132
Şekil 4.20. AY, EAY ve biyopoliollerin IR spektrumları	134
Şekil 4.21. AY, EAY ve biyopoliollerin NMR spektrumları	135
Şekil 4.22. DPP ve DPP-14BD-pol için H-NMR spektrumları.....	136
Şekil 4.23. DPP ve DPP-14BD-pol için C-NMR spektrumları	137
Şekil 4.24. DPP ve DPP-14BD-pol için P-NMR spektrumları	137
Şekil 4.25. DPP-14BD-pol ile sentezlenen biyoSPK'ların FTIR spektrumları.....	139
Şekil 4.26. DPP-14BD-pol ile sentezlenen biyoSPK'ların SEM görüntüleri.....	141
Şekil 4.27. SPK (a) ve APK50 (b) için SEM-EDX görüntüleri	142
Şekil 4.28. DPP-14BD-pol ile sentezlenen biyoSPK'ların ısı iletkenlik değerleri	143
Şekil 4.29. DPP-14BD-pol ile sentezlenen biyoSPK'ların basma mukavemeti ve görünür yoğunluk değerleri arasındaki ilişki.....	144
Şekil 4.30. SPK, APK50 ve APK50c köpüklerinin a) TGA ve b) DTG eğrileri.....	145
Şekil 4.31. DPP-14BD-pol ile sentezlenen biyoSPK'ların LOI sonuçları	146
Şekil 4.32. DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin FTIR spektrumları.....	147
Şekil 4.33. DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşurluk kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin SEM görüntüleri.....	149

Şekil 4.34. a) SPK, b) APKb, c) APK50, d) APK50/10D ve e) APK50/10E/10D köpüklerinin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları	149
Şekil 4.35. DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin ısı iletkenlik değerleri	151
Şekil 4.36. DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK'ların basma mukavemeti ve görünür yoğunluk değerleri	152
Şekil 4.37. DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin TGA ve DTG eğrileri	153
Şekil 4.38. DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin LOI değerleri	154
Şekil 4.39. DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin ısı yayılım hız eğrileri	156
Şekil 4.40. DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin konik kalorimetre testi sonrası dijital fotoğrafları	158
Şekil 5.1. Tez çalışmasına ilişkin deneysel aşamalar	160

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

β_0	: Kesim noktası
β_i	: Doğrusal katsayı
β_{ii}	: İkinci dereceden katsayı
β_{ij}	: Etkileşim katsayısı
χ_i	: Kodlanmış faktör seviyeleri
°C	: Santigrat derece
14BD-pol	: 1,4-bütandiol ile sentezlenen biyopoliol
A	: $H_2O_2/C=C$ oranı
AKSS	: Asit katalizli solvotermal sıvılaştırma
ANOVA	: Varyans analizi
AR	: Anizotropi oranları
AS	: Asit sayısı
ATR-FTIR	: Zayıflatılmış Toplam Yansıma-FTIR
AY	: Ayçiçek yağı
B	: Reaksiyon süresi
BDO	: 1,4-bütandiol
BiyoSPK	: Biyo temelli sert poliüretan köpük
C	: Reaksiyon sıcaklığı
C-NMR	: Karbon nükleer manyetik rezonans
CF	: Keratin tavuk tüyleri
CFC	: Kloroflorokarbon
CO ₂	: Karbon dioksit
cP	: Santipuz
DABCO	: 1,4-diazabisiklo [2,2,2] oktan
DBTDL	: Dibutil kalay dilaurat
DMMP	: Dimetil metil fosfonat
DMPP	: Dimetil propan fosfat
DPP	: Difenil fosfit
DPP-14BD-pol	: Fosfor içerikli 14BD-pol

DTG	: Türev termogravimetrik analiz
EAY	: Epoksitlenmiş ayçiçek yağı
EDX	: Spektroskopik enerji dağılımlı X-ışını analizi
EtG	: Etilen glikol
EG	: Genişleyebilir grafit
EHL	: Enzimatik hidroliz lignin
EO	: Etilen oksit
EPO	: Epoksidasyon
f	: Fonksiyonellik
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektrometre
G	: Gliserol
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
GWP	: Küresel ısınma potansiyeli
H-PIR	: Hibrit poliizosiyanurat
HC	: Hidrokarbon
HDI	: Hekzametilen diizosiyanat
HFCO	: Hidroklorofloroolefin
HFO	: Hidrofloroolefin
HHV	: Üst ısı değeri
HS	: Hidroksil sayısı
KI	: Potasyum iyodür
KOH	: Potasyum hidroksit
kPa	: Kilopaskal
LOF	: Uyum eksikliği
LOI	: Sınırlayıcı oksijen indeksi
LSB	: Lignoselülozik biyokütle
MDI	: Metilen difenil diizosiyanat
MKT	: Merkezi kompozit tasarım
N_f	: Hücre yoğunluğu
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
ODP	: Ozon inceltme potansiyeli

OHB	: Ortalama hücre boyutu
OOY	: Oksiran oksijen yüzdesi
P-NMR	: Fosfor nükleer manyetik rezonans
P/D	: $H_2O_2/C=C$ oranı
PEG	: Polietilen glikol
php	: Poliöl kütlesi başına bileşen miktarı
pHRR	: Maksimum ısı yayılım hızı
PIR	: Poliizosiyanurat
pMDI	: Polimetilen difenil diizosiyanat
PO	: Propilen oksit
PO·	: Fosfor oksit radikali
PU	: Poliüretan
RIM	: Reaksiyon enjeksiyon kalıplama
$R_{NCO/OH}$	: İzosiyanat indeksi
RRIM	: Katkılı reaksiyon enjeksiyon kalıplama
S	: Epoksidasyon süreç seçiciliği
SA	: Sülfürik asit
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SPK	: Sert poliüretan köpük
SV	: Sıvılaştırma verimi
ŞK	: Şeker pancarı küspesi
ŞKpol	: Şeker pancarı temelli biyopoliöl
$T_{\%5}$	: %5'lik kütle kaybındaki sıcaklık
TDI	: Toluen diizosiyanat
TEA	: Trietilamin
TEMED	: Tetrametiletildiamin
TEP	: Trietil fosfat
TGA	: Termogravimetrik analiz
THR	: Toplam ısı yayılımı
T_{max}	: Maksimum bozunma sıcaklığı
TPhP	: Trifenil fosfat

TRA	:	Transamidasyon
TRE	:	Transesterifikasyon
TSP	:	Toplam duman üretimi
TSR	:	Toplam duman salınımı
TTI	:	Alevlenme zamanı
TÜİK	:	Türkiye İstatistik Kurumu
X	:	Çift bağ dönüşüm oranı
X ₁	:	Katalizör miktarı
X ₂	:	Reaksiyon süresi
X ₃	:	Reaksiyon sıcaklığı
Y	:	Göreceli epoksit verimi
YAM	:	Yüzey aktif madde
YYY	:	Yanıt yüzey yöntemi

1. GİRİŞ

İnsan hayatını kolaylaştıran birçok uygulama alanına sahip olan polimerler, günümüzün vazgeçilemez malzemelerindendir. Gelişen teknolojiyle birlikte polimerlere duyulan ilgi ve ihtiyaç günden güne artmaktadır. Polimer endüstrisi, bu ilgi ve ihtiyaç doğrultusunda havacılık, otomotiv, tıp, biyoteknoloji vb. alanlarda kullanılan yüksek teknolojik polimerlerden taşıma kapları gibi basit polimerik malzemelere kadar uzanan geniş bir uygulama alanına sahip malzemeleri üretmektedir (Dagdeviren vd., 2014; Chanda, 2017)

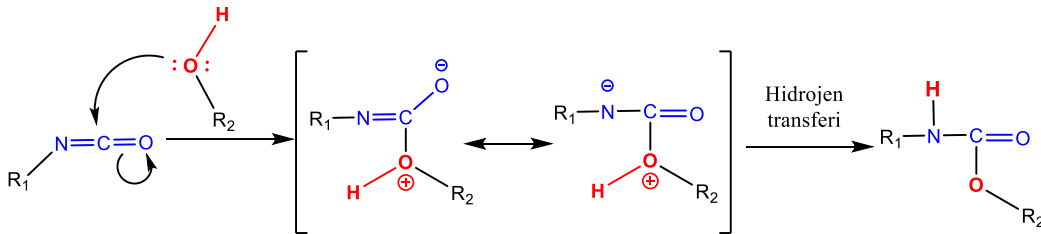
Günümüzde polimerlerin büyük çoğunluğu petrol temelli hammaddelerden üretilmektedir. Petrol kaynaklarının hızlı bir şekilde tükenmesi, gelecekte yaşanacak kıtlığı ile birlikte yoğun kullanımlarının iklim değişikliği ve hava kirliliğine sebep olması da büyük bir sorun teşkil etmektedir. Dahası, petrol temelli polimerler, dayanıklı bir yapıya sahip oldukları için doğada uzun bir süre bozunmadan/parçalanmadan kalabilmekte ve bu da çevre için büyük bir atık problemi oluşturmaktadır. Bu problemlerden dolayı, araştırmacılar petrol türevi hammaddelerin yerine geçebilecek yeni, ucuz, kolayca erişilebilir, büyük ölçekte üretilebilen ve sürdürülebilirliği olan kaynaklar aramaya başlamışlardır. Bu noktada biyokütleler, fosil temelli kaynaklara alternatif olarak en umut veren malzemelerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu malzemeler fotosentez yoluyla mevcut atmosferik CO₂, su ve güneş ışığıyla oluşmaktadır. Bu nedenle biyokütleler, yeryüzündeki tek sürdürülebilir karbon kaynakları, sıfır karbon emisyonlu kimyasallar ve petrole en yakın yakıt kaynakları olarak düşünülmektedir (Ragauskas vd., 2006). Petrol temelli malzemelere muadil olabilecek biyomalzemelerin araştırılması ve geliştirilmesi hem akademi hem de sanayi tarafından yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. 2016 yılında gerçekleştirilen bir araştırmada, yıllık yaklaşık 22,3 milyon tonluk üretimi olan poliüretanlar (PU), biyolojik temelli polimerlere geçişte öncü malzemelerin en önemlisi olarak gösterilmiştir (Hicks ve Austin, 2017).

Bu tez çalışmasında, PU sentezinde kullanılmak üzere şeker pancarı küspesinin asit katalizli solvotermal sıvılaştırılması ve ayçiçek yağının epoksidasyon sonrası halka açma yöntemleriyle yeni biyo temelli ve fonksiyonel polioller geliştirilmiştir. Ardından bu biyopoliollerin sert poliüretan köpük uygulamalarındaki formülasyon/yapı/özellik ilişkileri incelenmiştir.

1.1. Poliüretan Kimyası ve Tarihi

PU kimyası; reaktif izosiyanat bileşikleri ile aminler, alkoller, karboksilik asitler, üreler ve hatta su gibi “*aktif hidrojen*” taşıyan moleküller arasındaki reaksiyona dayanmaktadır. İzosiyanatların reaktivitesi çift bağdaki karbon atomunun elektron eksikliği ile ilişkilendirilmektedir. İzosiyanat bileşikleri ile aktif hidrojen bileşikleri arasındaki reaksiyon, karbon-azot çift bağına katılma reaksiyonudur.

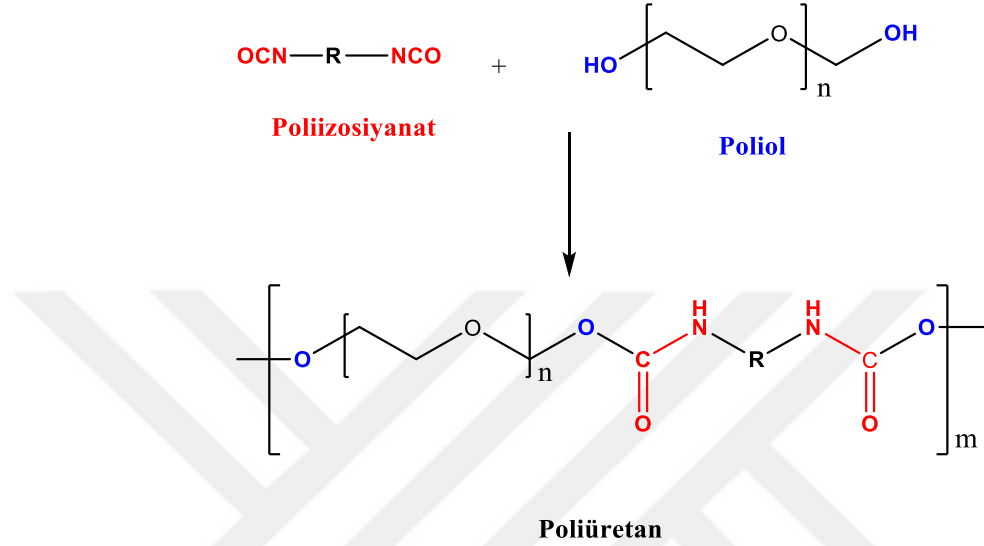
Şekil 1.1’de gösterildiği gibi nükleofilik merkez, elektrofilik karbona saldırır ve aktif hidrojen atomu azot atomuna bağlanır. İzosiyanat moleküllerine amin grubu içeren bileşiklerin katılmasıyla üre bileşikleri oluşurken, hidroksil grubu içeren alkol bileşiklerinin katılması sonucu karbamat bileşikleri oluşmaktadır. Benzer şekilde, polioller ile poliizosiyanatların arasındaki polikatılma reaksiyonları sonucunda poliüretan yapısı oluşur. PU reaksiyonları, bifonksiyonel başlangıç maddelerinin adım adım reaksiyona girerek bu maddelerin uzun zincirlerini oluşturduğu aşamalı büyüme veya kondenzasyon polimerizasyonu kategorisine aittir (Şekil 1.2). PU’lar, poliol ve poliizosiyanat moleküllerinin sayısız çeşitlilikleri sayesinde birçok farklı alanda kullanılmakta ve en önemli polimerik malzemelerden biri olarak kabul edilmektedirler.



Şekil 1.1. İzosiyanat ile alkol arasındaki genel reaksiyon mekanizması

İzosiyanatlar, ilk olarak 1849’da Wurtz (Wurtz, 1849) tarafından bir alkilsülfürik asit tuzunun alkali metal siyanatlarla reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir. PU kimyasının ve teknolojisinin temelleri ise 1937’de Prof. Dr. Otto Bayer tarafından atılmış ve sentezlenen ilk PU köpük 10 yıl sonrasında sergilenmiştir (Bayer, 1947). Termoplastik PU’lar ise ilk olarak 1952 yılında sentezlenmiştir. Takip eden yıllarda, PU’ların nihai ürün maliyetini önemli ölçüde azaltan poliester ve polieter temelli poliollere dayalı üretim teknolojilerinin geliştirilmesiyle birçok farklı türde PU geliştirilmiş ve üretimlerine başlanmıştır (Haponiuk ve Formela, 2017). 1952 yılında, esnek PU köpüklerin ilk fabrika üretiminin Almanya’da yapıldığı duyurulmuş ve iki yıl sonrasında ise ticari üretime

başlanmıştır. Yeni poliollerin, katalizörlerin ve silikon temelli yüzey aktif maddelerin kombinasyonları ile 1958 yılında “*tek-atış*” olarak isimlendirilen köpük üretim teknoloji geliştirilmiştir. Böylece geliştirilmiş fiziko-mekanik özelliklere sahip PU köpüklerin ticari olarak üretiminin önü açılmıştır (Frisch, 1981).



Şekil 1.2. Poliüretan sentez reaksiyonu

O günlerden günümüze kadar polioller kimyası, PU köpük malzemelerin çeşitliliğini arttıracak ve fiziksel özellikleri iyileştirilmiş malzemelerin üretilmesini sağlayacak şekilde sürekli bir gelişme içindedir. Üretilen ilk PU köpükler, aromatik izosiyanatlar ve poliester temelli polioller arasındaki reaksiyonlar ile oluşturulmaktaydı fakat bu köpükler yüksek sıcaklık ve yoğun nem koşullarına karşı dirençsizlerdi (Ferrari vd., 1958). Daha sonraları polieter temelli polioller ile sentezlenen esnek köpüklerin, hidrolizden daha az etkilendiği, daha dayanıklı ve daha konforlu oldukları görüldü. Çeşitli şişirici ajan, polieter polioller ve polimetilen difenil diizosiyanat (pMDI) gibi polimerik izosiyanatların kullanılmaya başlanmasıyla SPK'lar 1967 yılında üretilmeye başlanmıştır. 1969'da Amerika Birleşik Devletleri'nde reaksiyon enjeksiyonlu kalıplama (RIM) teknolojisi tanıtılmıştır. Daha sonrasında geliştirilen ve öğütülmüş dolgu malzemeleriyle üretim yapabilen RRIM (Reinforced RIM, 1983) teknolojisi ile ısı kararlılığı yüksek PU köpük malzemeler üretilmiştir. 1990'ların başında şişirici ajan olarak kullanılan halojen içeren alkan bileşiklerinin çevreye verdiği zararların fark edilmesiyle, birçok farklı şişirici ajan (karbon dioksit, pentan, sikloheksan) kullanılmaya başlanmıştır. Bununla birlikte petrol

kaynaklarının hızlı bir şekilde tükenmesi ve gelecekte yaşanacak kıtlığının da önemli bir sorun teşkil etmesinden dolayı alternatif PU'ların geliştirilmesi için biyokütle (bitkisel yağlar, ormancılık, tarım ve tarımsal endüstri artıkları) temelli poliollerin kullanılmasına dair yeni stratejiler de geliştirilmiştir. PU dünyası; hibrit PU'lar, PU kompozitler, izosiyanat içermeyen PU'lar, biyo temelli PU'lar gibi çeşitli alanlarda son yıllarda çok yol kat etmiştir. Günümüzde PU'lar, enerjiden tasarruf etmemize yardımcı olurlar, güvenliğimizi arttırırlar, günlük yaşam konforumuza katkıda bulunurlar. Sonuç olarak modern yaşam kalitemizi önemli ölçüde arttırırlar (Sharmin ve Zafar, 2012).

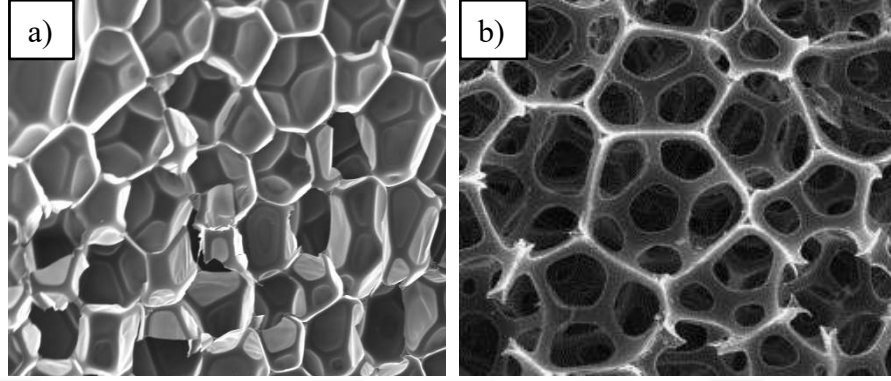
1.2. Poliüretanların Uygulama Alanları

PU'lar, polimerik malzemelerin en önemli sınıflarından birisi olarak sayılmakta ve günümüzde en çok üretilen organik malzemelerden biri olarak değerlendirilmektedir. Kullanım alanları, mobilya ve yalıtım maksatlı köpük uygulamalarından, tıbbi cihazlarda ve ayakkabılarda kullanılan termoplastiklere, zeminlerde ve otomotiv içlerinde kullanılan yüzey kaplamalarına, yapıştırıcılara, dolgu macunlarına ve elastomerlere kadar uzanır. Çok çeşitli uygulamaları ve nispeten düşük maliyetlerinden dolayı üretim miktarı açısından tüm polimerler içinde 6. sırada bulunan PU'ların, 2028 yılında 73 milyar \$ değerinde bir küresel pazara sahip olacağı öngörülmektedir (Mouren ve Avérous, 2023). Poliollerin ve izosiyanatların yapısındaki çeşitlilik, katalizördeki devam eden gelişmeler, silikon temelli yüzey aktif maddeleri ve katkı maddelerindeki gelişmelerle birlikte, üretim yöntemlerindeki sürekli iyileşmeler, PU'ların çeşitliliğine ve dünya çapında bu kadar çok tüketilmesine yol açan temel faktörlerdir.

PU'lar, pazarın büyük bölümünü oluşturan esnek ve sert köpüklerin (%65) yanı sıra kaplamalar (%13), yapıştırıcılar (%7), termoplastik elastomerler (%3) ve biyomedikal uygulamalar (%3) olmak üzere çok farklı uygulamalarda kullanılmaktadır (Akindoyo vd., 2016; Wendels ve Avérous, 2021).

PU'ların en temel uygulama alanlarından biri köpüklerdir. PU köpük malzemeleri genellikle darbe emici, paketlenme, otomotiv koltukları, bina ve cihaz yalıtım uygulamalarında kullanılmaktadır. Bir PU köpüğü, katı ve gaz fazlarından oluşmaktadır. Gaz fazının hücre duvarları arasında hapsedildiği köpükler kapalı hücreli köpükler (Şekil 1.3a) olarak isimlendirilirken şişirici gazların hücre tünellerinde bulunduğu ve hücre duvarlarının olmadığı yapılar ise açık hücreli köpükler (Şekil 1.3b) olarak

isimlendirilirler. Kapalı hücreli köpükler genellikle sertken açık hücreli köpükler çoğunlukla esnektirler.



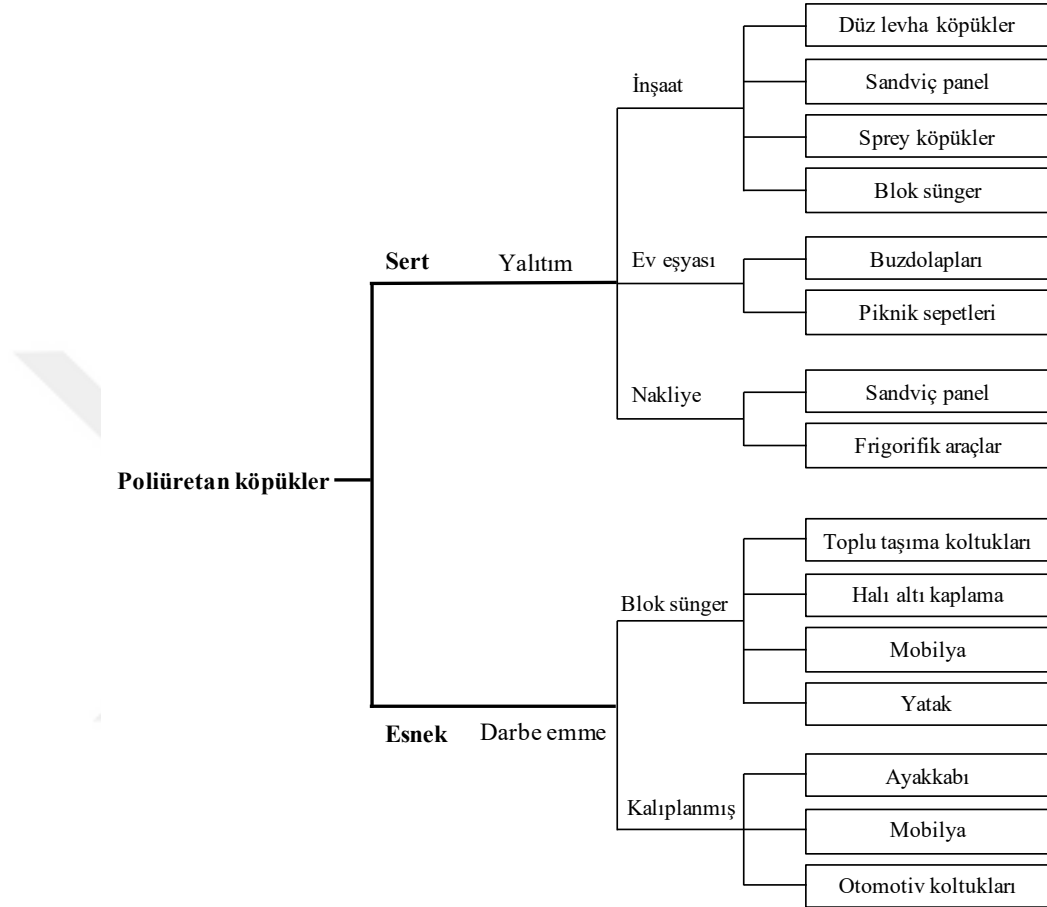
Şekil 1.3. PU köpüklerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri, a) kapalı hücreli b) açık hücreli

Endüstriyel uygulamalar dikkate alındığında PU köpükler günümüzde diğer polimerik köpüklere kıyasla daha yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 1.4). Bunun temel nedeni, farklı şekillerde PU köpüklerin istenilen yer ve zamanda kolaylıkla oluşturulmasına olanak sağlayan çok yönlü yapılarıdır. Doğrudan binaların içinde veya üzerinde PU köpükleri oluşturmak için yüksek basınçlı tabancalardan püskürtme işlemi örnek olarak gösterilebilir.

1.3. Sert Poliüretan Köpük

Dünya poliüretan tüketiminin büyük bir kısmını oluşturan sert poliüretan köpükler (SPK'lar), bir polimerik diizosiyanat bileşiği ile içerisinde şişirici ajan, katalizör, yüzey aktif madde ve takviye ajanları (tercihen hedef odaklı ilave edilebilir; kil, grafen, alev geciktirici gibi) bulunan formüle bir poliölün reaksiyonu sonucu kendi hacminin 30-40 katına şişmesiyle oluşurlar. İçerisinde ısı iletkenliği düşük şişirici gaz moleküllerinin hapsedildiği kapalı hücresel yapıları sayesinde SPK'lar, dünyadaki en iyi ısı yalıtım malzemelerinden birisidir. Taş yünü, polistiren ve lignoselülozik (sunta) malzemeler gibi farklı alternatifleri olmasına rağmen SPK'lar, düşük ısı iletkenlik ve düşük yoğunluk gibi özelliklerinden dolayı ısı yalıtımında kullanılan en temel malzemelerden biridir. 2018 yılında dünya genelindeki enerji tüketiminin üçte birinin binaların ısıtılması ve soğutulması sırasında gerçekleştirildiği dikkate alındığında ısı yalıtımının stratejik önemi

net olarak anlaşılabilir (IEA, 2020). Buna ek olarak, SPK'ların yoğun çapraz bağlı yapısı, onların diğer geleneksel ısı yalıtım malzemelerine göre daha düşük yoğunlukta daha yüksek mekanik mukavemete sahip olmasını sağlar.



Şekil 1.4. PU köpüklerin endüstriyel uygulama alanları (Al-Nabulsi, 2018)

PU köpük formülasyonları Tablo 1.1’de gösterildiği gibi genel olarak polioli kütlesi başına bileşen miktarı (php) olarak ifade edilmektedir. Tüm bileşen miktarları, kütleli olarak miktarları azaltmayı veya çoğaltmayı basitleştirmek için 100 g polioli başına düşen bileşen miktarı cinsinden hesaplanır. PU köpük formülasyonlarında şişirici ajan miktarı, hedeflenen köpük yoğunluğuna ve şişirici ajanın yapısına göre 3 ile 30 php arasında değişirken (Gama vd., 2016), katalizör miktarı, jelleşme ve şişme reaksiyonlarının hızına göre 1 ile 3 php arasında değişiklik göstermektedir (Dworakowska vd., 2014). Takviye ajanı olarak kullanılan dolgular, alev geciktiriciler veya killer gibi maddeler ise istenilen fiziko-mekanik ve güç tutuşur özelliklere göre 1 ile 40 php aralığında değişiklik göstermektedir (Akkoyun ve Suvacı, 2016; Erdem vd., 2017; Akdoğan vd., 2020a). Bir

PU köpük formülasyonundaki temel bileşenler; poliizosiyanatlar ve poliollerdir. Hedef uygulama alanına göre esnek, sert, hibrit poliizosiyanurat (H-PIR, SPK ile poliizosiyanurat köpük arasında bir yapı) ya da poliizosiyanurat (PIR) gibi farklı tipteki PU köpüklerin sentezi, NCO/OH oranı (izosiyanat indeksi, yani izosiyanat gruplarının hidroksil grularına oranı) tarafından kontrol edilmektedir. Sert ve esnek tipte PU köpük sentezlemek için izosiyanat indeksinin 0,8 ile 1,2 arasında olması istenmektedir. Yüksek ısı kararlılığına sahip H-PIR köpükleri sentezlemek için 1,2 ile 6 arasında bir izosiyanat indeksi tercih edilirken, PIR köpükleri sentezlemek için izosiyanat indeks değerinin 6 ve üzeri olması gerekmektedir (Reymore Jr vd., 1975).

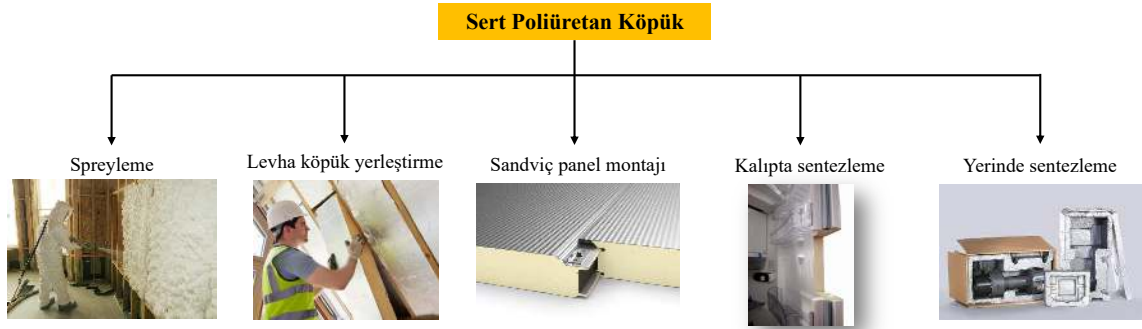
Tablo 1.1. Genel PU köpük formülasyonu

Köpük bileşeni	Poliizosiyanat	Poliol	Şişirici ajan	Yüzey aktif madde	Katalizör	Takviye ajanı
Miktarları (php ^a)	100-300 ^b	100	3-30	1-3	1-3	1-40

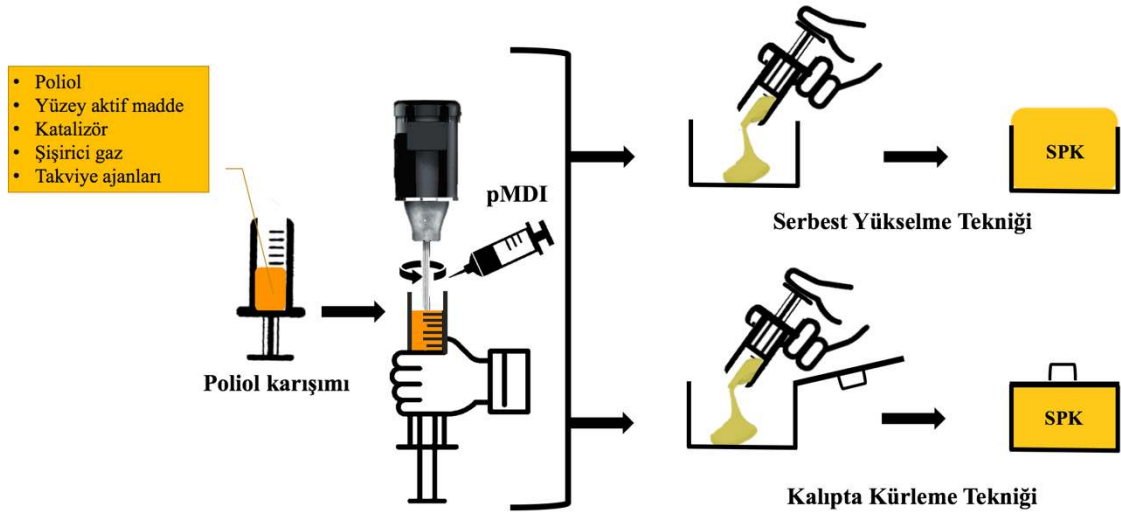
^a 100 g poliole göre bileşen miktarlarını ifade etmektedir.

^b Miktarı izosiyanat indeksine (NCO/OH) göre belirlenmektedir.

SPK'ları üretmek için spreyleme, levha köpük yerleştirme, sandviç panel montajı, kalıpta veya yerinde sentezleme gibi çeşitli endüstriyel işlemler geliştirilmiştir (Şekil 1.5). Akademik araştırmalarda ise Şekil 1.6'de gösterildiği gibi tek-atış yöntemi ile serbest yükselme veya kalıpta kürleme teknikleri tercih edilmektedir. Tek-atış yönteminde, basitçe polioller, şişirici ajan, yüzey aktif madde, katalizörler ve takviye ajanlarını içeren karışımın içerisine hava kabarcıklarını entegre etmek için kuvvetlice karıştırılarak bir emülsiyon oluşturulur. Elde edilen bu karışıma izosiyanat bileşiği eklendikten sonra kısa süreli yüksek hızda mekanik karışıma tabi tutulur ve hedeflenen uygulamaya göre kalıplara dökülerek karışımın serbest yükselmesi veya kalıp içerisinde kalıbın şeklini alması ve son olarak kürlenmesi sağlanır. 3 veya daha fazla fonksiyonelliğe sahip başlangıç maddelerinin reaksiyonu sonucu çapraz bağlı polimer ağları oluşurken ortamın viskozitesi artar ve şişirici ajan ortamdan uzaklaşmaya çalışırken polimeri şişirir. Sonunda, içerisinde şişirici gaz moleküllerinin hapsediği hücreli yapı bir malzeme elde edilir.



Şekil 1.5. Endüstriyel olarak SPK uygulama yöntemleri



Şekil 1.6. Laboratuvar ölçekli tek-atış yöntemi ile serbest yükselme veya kalıpta kırleme teknikleri

SPK'ların oluşum süreci; şişirici ajanın poliol içerisinde çözünmesi, polimerizasyon reaksiyonunun başlaması ile eş zamanlı hücre çekirdeklenmesi, köpük içindeki hücrelerin büyümesi ve hücre kararlılığının sağlanarak sistemin dengeye gelmesi şeklinde dört temel basamaktan oluşmaktadır (Verdolotti vd., 2017). Bu basamakların belirtilen sırayla oluşması için formülasyondaki ham madde seçimi çok önemlidir. Ayrıca, köpük formülasyonundaki ham madde türü ve miktarı, köpüğün özelliklerini dolayısıyla da uygulama alanı konusunda belirleyicidir. Esnek ve sert poliüretan köpükler temelde benzer bir kimyaya sahip olmalarına rağmen, özelliklerindeki farklılıklar onları oluşturan bileşenlerin özellikle de poliollerin ve izosiyanatların nitelikleriyle doğrudan ilişkilidir (Ashida, 2006; Defonseka, 2013).

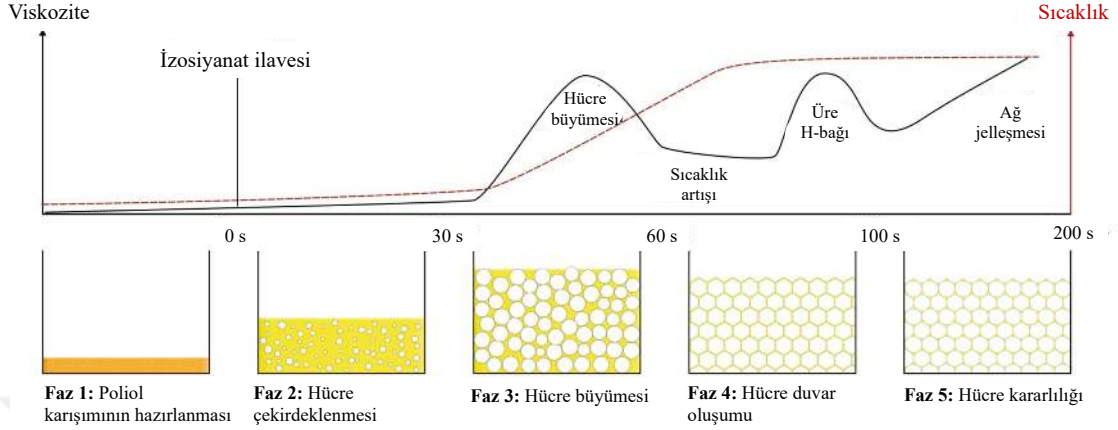
Şekil 1.7’de zamana bağlı olarak bir PU karışımında viskozite ve sıcaklık değişimi ile hücre morfolojisinin gelişim evreleri gösterilmektedir. Faz 1; polimerizasyon reaksiyonu başlamadan önce poliöl, yüzey aktif madde, katalizör, şişirici ajan ve takviyenin yüksek hızda karıştırıldığı aşamadır. Faz 2’de izosiyanat ilavesi ile hücre çekirdeklenmesi başlamaktadır. Hücre çekirdeklenmesi ile ilgili literatürde iki temel teori kabul görmektedir. Bunlardan ilki, klasik çekirdeklenme teorisi olarak bilinen ve izosiyanat ilavesi sonrasında şişirici ajanlardan hücrelerin üretilmesi temeline dayanır. Şişirici ajanın poliöl ile karışabilirliğinin az olmasından dolayı yüksek hızda karıştırılan PU karışımı içinde bir şişirici ajan mikroemülsiyonu oluşur. Polikatılma reaksiyonu başladığı zaman oluşan bu küçük kabarcıklar nihai hücreleri oluşturmak için genişlemeye başlar (Obi, 2018a). İkinci teori ise, daha yeni bir teori olan ve Faz 1’deki karışımın yüksek hızda karıştırılmasıyla hava keseciklerinin oluşması temeline dayanır. Bu durumda, şişirici ajan köpük şişmeye başladıktan sonra hava keseciklerine göç eder (Reignier vd., 2019).

Hücrelerin büyümesi (Faz 3), karışımın viskozitesi ve sıcaklığı tarafından kontrol edilmektedir. Bu iki parametre de katalizörler tarafından ayarlanabilen jelleşme ve şişirme basamakları ile ilgilidir. Şekil 1.7’de 30. saniyeden sonraki sıcaklık artışı, izosiyanatın su veya poliöl ile ekzotermik reaksiyonundan kaynaklanmaktadır. Kremleşme zamanından sonra şişirici ajanların gaz fazına geçmesi için küçük bir sıcaklık artışı yeterlidir. Hücrelerin büyümesiyle eş zamanlı olarak oluşan hücrelerin kıvam artırıcı olarak davranmasından dolayı viskozite de artmaya başlar (McClusky vd., 1994).

Hücreler genişlemeye başladıktan sonra (60 s civarlarında) viskozitede ani bir düşüş meydana gelir. Bunun sebebi, ekzotermik reaksiyon sonucunda ısınan polimerin daha akışkan hale gelmesidir. Viskozitedeki bu düşüş, hücre duvarlarının oluşup birbirleriyle temas etmesini teşvik eder (Faz 4). Köpüğün artan viskozitesi ve ısı yalıtım özellikliğinden dolayı 70 s civarında sıcaklık sabitlenir.

İzosiyanat ve suyun reaksiyonu sonucunda oluşan üre gruplarının artan miktarı, ikinci bir viskozite artışından sorumludur. Üre grupları, birbirleri ile güçlü hidrojen bağları kurarak polimer matrisinin sert segmentlerini oluşturur (McClusky vd., 1994). 100 s civarında görülen viskozitedeki bir sonraki düşüş ise sert segment oluşumu ile üretan ağının jelleşmesi arasındaki gecikme ile açıklanmaktadır. Hücrelerdeki basınç farklılığıyla hücre duvarlarında, polimer ağ yapıları oluşana kadar yüzey aktif madde

tarafından drenaj oluşturulur. Son olarak poliizosiyanat ile poliöl reaksiyonu jelleşme noktasına ulaşır ve viskozite sonsuz hale gelir böylece köpüğün morfolojisi sabitlenir.



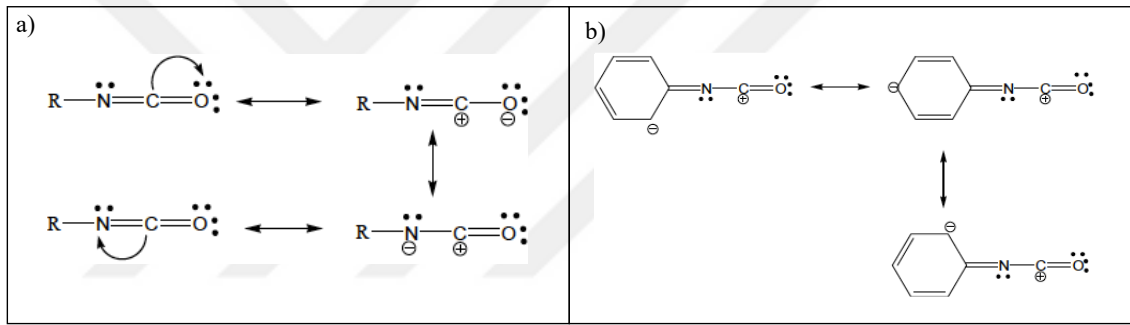
Şekil 1.7. Viskozite ve sıcaklık profili ile ilişkilendirilmiş SPK oluşum basamaklarının şematik görünümü (Peyrton ve Avérus, 2021)

1.3.1. İzosiyanatlar

PU sentezi, izosiyanat gruplarındaki pozitif karakterli karbon atomu ile aktif hidrojen taşıyan moleküllerin yüksek reaktivitesine dayanır. İzosiyanat bileşiklerinin rezonans yapıları dikkate alındığında merkez karbon atomunun elektron yoğunluğunun düşük olduğu görülür (Şekil 1.8). Bu sayede izosiyanatlar nükleofillerle kolaylıkla reaksiyon verebilmektedirler. Eğer -R grubu aromatik bir bileşik ise (Şekil 1.8b) negatif yük aromatik bileşiğe delokalize olur. Bu sebeple, aromatik izosiyanatlar, alifatik ve sikloalifatik izosiyanatlardan çok daha reaktiflerdir. Ayrıca aromatik izosiyanatların orto ve para konumlarında elektron çekici gruplar var ise reaktivite artarken, elektron verici grupların varlığında reaktivite düşmektedir. Bunların dışında diizosiyanat bileşiklerindeki elektron çeken ikinci izosiyanat grubu, birinci izosiyanatın reaktivitesini artırır ve reaktiviteleri de izosiyanatların bağlı bulunduğu konumlarına göre farklılıklar gösterir (Sharmin ve Zafar, 2012).

Şekil 1.9'da farklı fonksiyonel gruplara sahip *aktif hidrojen* içeren bileşiklerin kademeli izosiyanat ilavesiyle oluşturdukları bileşikler şematik olarak sunulmuştur. Temel PU reaksiyonu (A), ürünün ürean grubu olduğu bir alkol bileşiğine izosiyanatın eklenmesiyle oluşur. Bu reaksiyon ekzotermiktir ve sonucunda yaklaşık 100 kJ/mol'lük bir ısı açığa çıkar (Ionescu, 2005). Su, alkol ile benzer reaktiviteye sahiptir ve izosiyanat ile reaksiyona girerek (B) kolaylıkla CO₂ gazı ve bir amin bileşiğine parçalanır (C)

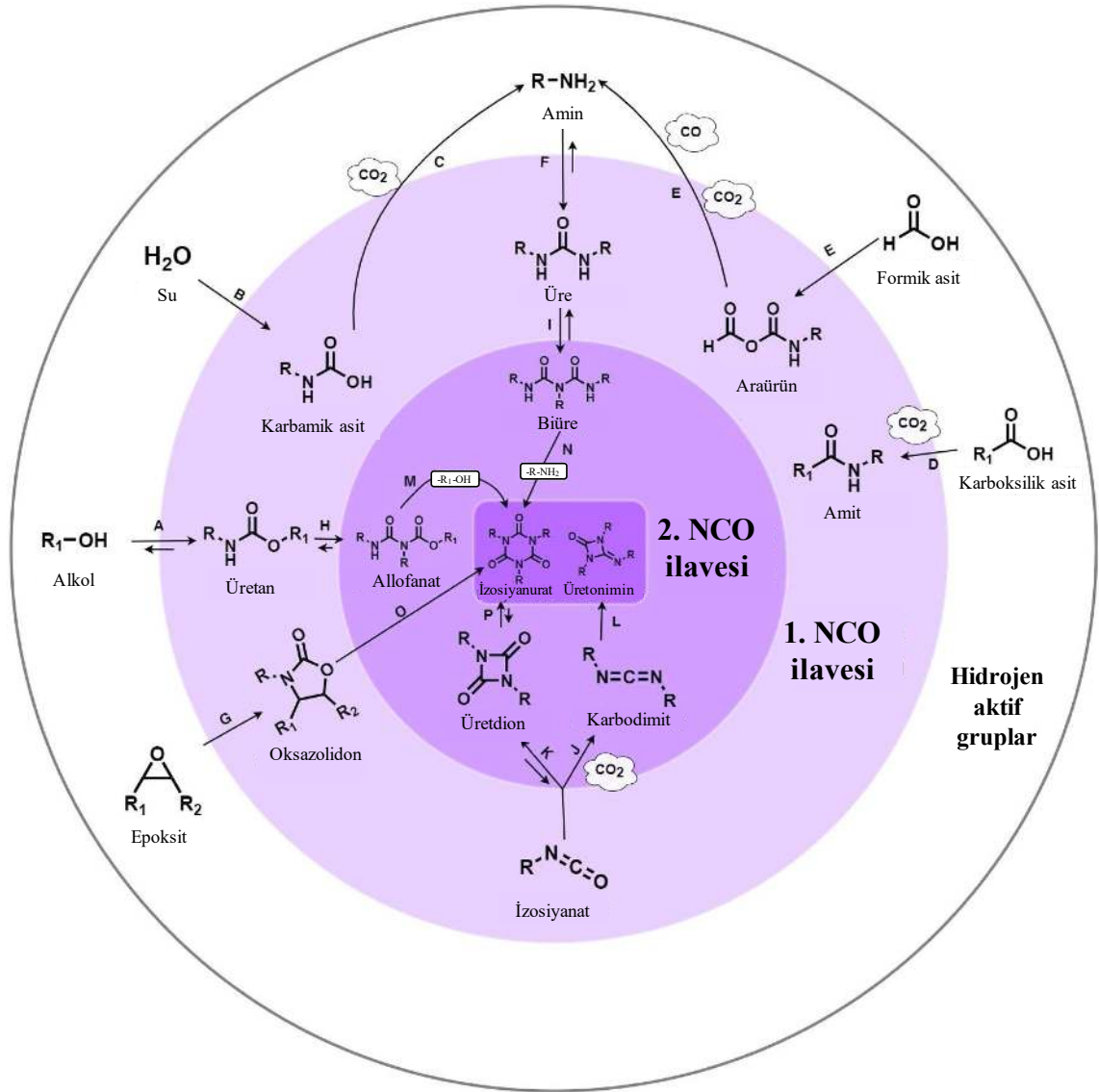
kararsız bir karbamik asit bileşiğini oluşturur. Su ile izosiyanat arasındaki reaksiyon da ekzotermiktir ve neredeyse alkol ile izosiyanat arasındaki reaksiyondan 2 kat daha fazla ısı açığa çıkarır (yaklaşık 197 kJ/mol). Karboksilik asit ile izosiyanat arasındaki reaksiyon (D) sonucunda da CO₂ gazı ve bir amit bileşiği oluşur. Eğer karboksilik asit olarak formik asit kullanılırsa reaksiyon (E) sonucunda bir amin bileşiği, CO₂ ve CO gazları oluşur. Bu reaksiyon su ile izosiyanat reaksiyonu ile karşılaştırıldığında her mol izosiyanat başına iki mol gaz açığa çıkar. Ayrıca su veya formik asit ilavesiyle oluşan amin bileşikler de tekrar ikinci bir izosiyanat ile reaksiyona (F) girerek üre bileşiklerini oluştururlar. İzosiyanatlar, epoksitler gibi aktif hidrojen taşımayan bileşikler ile de reaksiyona girerler (G) ve oksazolidon halkasını oluştururlar. Oksazolidonları elde etmek için yüksek sıcaklık ve bazı spesifik katalizörler gereklidir (Szycher, 1999).



Şekil 1.8. İzosiyanat bileşiklerinin rezonans yapıları a) alifatik b) aromatik

İzosiyanatın yüksek reaktivitesi ilk ilaveden elde edilen ürünlere ikinci izosiyanatların ilavesini mümkün kılar. Sahip oldukları *aktif hidrojenler* sayesinde bu bileşikler, izosiyanatlar ile tekrar reaksiyona girerek sırasıyla allofanat ve biüre yapılarını oluştururlar. Bunların dışında izosiyanat molekülleri, reaksiyon koşulları ve katalizörlerine bağlı olarak dimerleşebilirler ve sonuç olarak üretdion ve karbodiimit (sırasıyla K ve J reaksiyonları) yapılarını oluştururlar (Fink, 2018).

Karbodimit molekülünü izosiyanat grubu ile 3. kademe reaksiyonu (L) geri dönüşümsüz olarak üretonimin bileşiği oluşur. 3 izosiyanat molekülünün birleşmesi ile altı üyeli ve kararlı bir izosiyanurat halkası oluşur. Ayrıca allofanat, biüret, oksazolidon ve üretdionun izosiyanurat eldesinde (sırasıyla M, N, O ve P reaksiyonları) birer ara ürün oldukları gösterilmiştir (Hoffman, 1984; Gibb ve Goodman, 2013; Al Nabulsi vd., 2018).

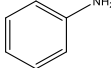
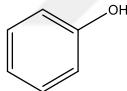


Şekil 1.9. Aktif hidrojen taşıyan grupların temel izosiyanat reaksiyonları (Peyrton ve Avérous, 2021)

Tablo 1.2’de gösterildiği gibi aktif hidrojen taşıyan moleküllerin izosiyanatlarla verdikleri reaksiyonlardaki reaktiviteleri onların yapısıyla ilgilidir. Genellikle insan sağlığı için toksik olan birincil ve ikincil alifatik aminler, benzer/muadil hidroksil bileşiklerinden yaklaşık 1000 kat daha reaktiflerdir. Su ve birincil alifatik hidroksiller benzer reaktiviteye sahiptirler. Suyun izosiyanat ile reaksiyonu sonucunda hidroksil gruplarına göre çok daha reaktif olan birincil amin gruplarına sahip moleküller oluşmaktadır. Amin ve izosiyanatın reaksiyonuyla oluşan üre, sekonder bir alifatik hidroksil grubunun yarısı kadar reaktifdir. Bu sebeple, biüre oluşumu köpüklerde genellikle çapraz bağlanma kaynağı olarak kabul edilmektedir. Lignin gibi fenolik

kaynaklarda bulunan aromatik hidroksiller, birincil ve ikincil alifatik hidroksillerden sırasıyla yaklaşık 1000 ve 300 kat daha az reaktiftirler (Ionescu, 2005).

Tablo 1.2. Katalizör olmadan aktif hidrojen içeren bileşiklerin göreceli reaktiviteleri (Ionescu, 2005)

Aktif hidrojen içeren bileşik	Molekül yapısı	Göreceli reaktivite (25 °C)
Birincil alifatik amin	$R-NH_2$	3300
İkincil alifatik amin	$R-NH-R$	650-1650
Birincil aromatik amin		6,5-10
Birincil alifatik hidroksil	$R-CH_2-OH$	3,3
Su	$H-O-H$	3,3
Karboksilik asit	$R-C(=O)OH$	1,3
İkincil alifatik hidroksil	$R-CH(OH)-R_1$	1,0
Üre	$R_1-NH-C(=O)-NH-R$	0,5
Üçüncül alifatik hidroksil	$R_2-C(OH)(R_1)-R$	0,0017
Fenolik hidroksil		0,003-0,017
Üretan	$R-NH-C(=O)-O-R_2$	0,033

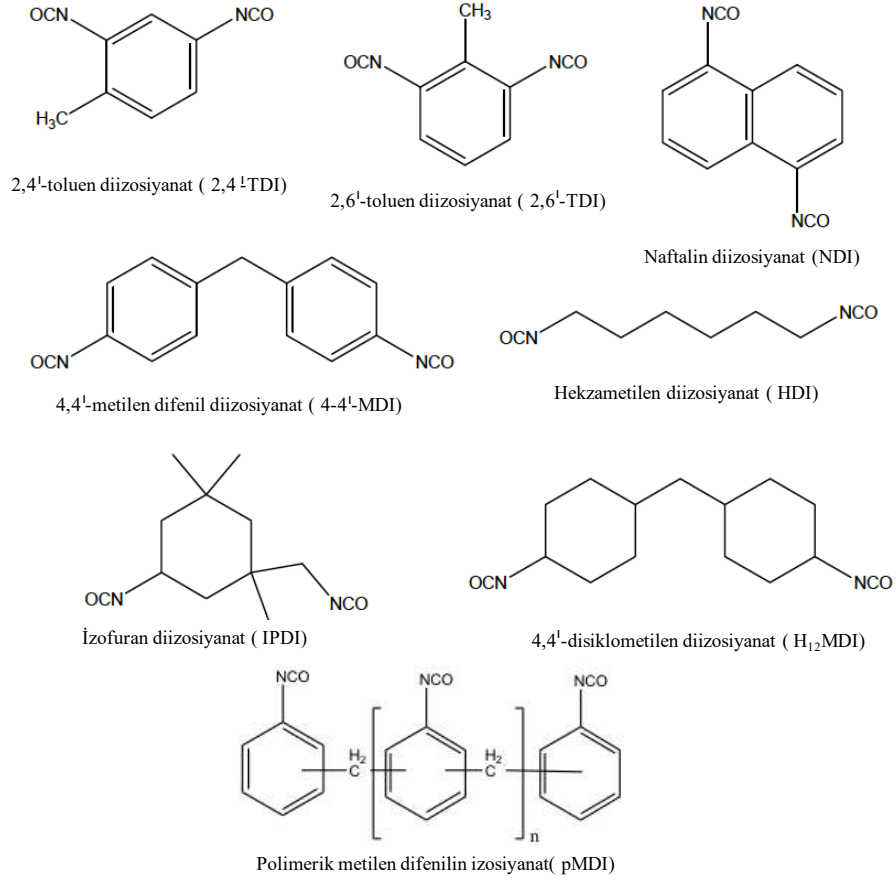
İzosianatlar, toplam kütleye göre SPK'ların yaklaşık yarısını oluşturmaktadırlar. Şekil 1.10'da yaygın olarak kullanılan bazı izosianat türleri gösterilmektedir. En çok kullanılan izosianat türleri metilen difenil diizosianat (MDI) ve toluen diizosianat (TDI) bileşikleridir.

Bu bileşikler güneş ışığı altında sararmaya karşı dirençli olan hekzametilen diizosianat (HDI) bileşiği, kaplama ve yapıstırıcı endüstrisinde kullanılırken TDI ve MDI'a göre daha az reaktif olmasından dolayı köpük endüstrisinde tercih edilmez. Köpük formülasyonunda sırasıyla 2 ve 2,7'lik ortalama işlevselliğe sahip olan petrol temelli TDI ve polimerik MDI (pMDI) kullanılmaktadır. Kapalı hücre yapılarına sahip SPK uygulamalarında, TDI'a göre daha kontrollü bir reaksiyon kinetiği sağladığı için genellikle pMDI tercih edilir. TDI ve MDI ise daha çok açık hücre yapısına sahip esnek köpük üretiminde tercih edilirler (Furtwengler ve Avérous, 2018). Ayrıca pMDI

kullanımı nihai ürünlere bir miktar güç tutuşma ve daha iyi mekanik özellikler verir. Bunların dışında, pMDI sağlık açısından TDI'a göre daha zararsız olmasına rağmen, diizosiyanatların hassas bireylerde çok düşük konsantrasyonlarda bile astıma neden olduğu tespit edilmiştir (Allport vd., 2003). İzosiyanatların kullanımının kısıtlanması veya tamamen ortadan kaldırılması ihtimali, PU endüstrisinin dikkate alması gereken bir konudur, bu yüzden biyo temelli alternatif izosiyanatların sentezlemesi yakın gelecekte çok daha önemli bir hal alacaktır (Çaylı ve Küsefoğlu, 2008).

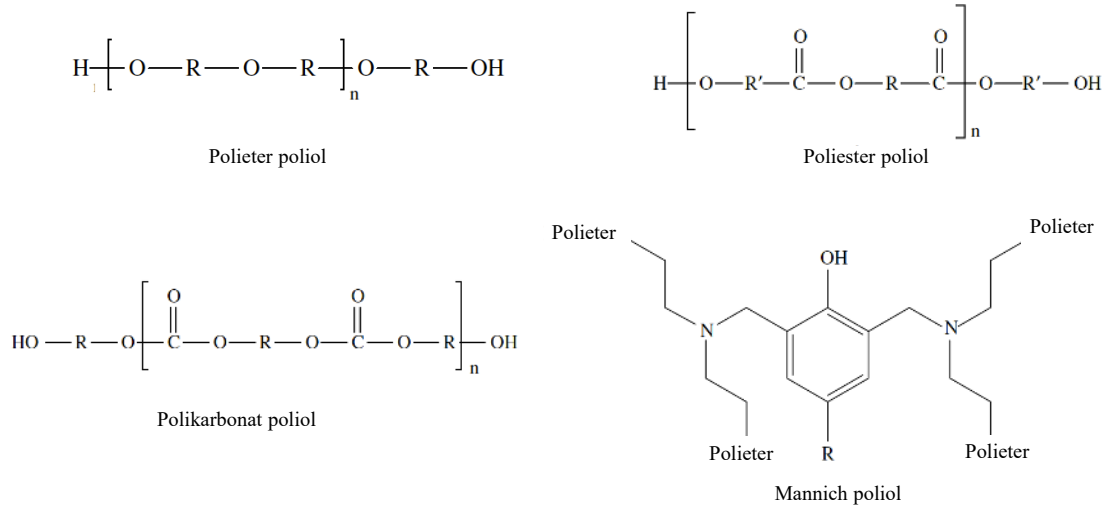
1.3.2. Polioller

Polioller, genellikle molekül başına en az iki veya daha fazla hidroksil (-OH) grubu içeren viskoz sıvılardır. Şekil 1.11'de önemli bazı poliol yapıları gösterilmiştir. Hidroksil sayısı, izosiyanatlarla tepkime vermeye yarayan grupların sayısal değerini tanımlar ve bir gram örneğe denk gelen potasyum hidroksitin miktarı şeklinde (mg KOH/g) ifade edilir. Fonksiyonellik (f) ise, her bir poliol molekülün sahip olduğu hidroksil sayısını belirtir. Köpük üretiminde polieter ve poliester temelli olmak üzere iki temel tip poliol kullanılmaktadır. Polieter polioller; gliserol ($f=3$), pentaeritritol ($f=5$) veya sorbitol ($f=6$) gibi birincil veya ikincil birkaç hidroksil gurubu içeren, etilen oksit (EO), propilen oksit (PO) veya bunların karışımlarından oluşan basit çıkış maddelerinin alkoksilleme reaksiyonuyla elde edilebilen bileşiklerdir. Elde edilecek polieter poliolün işlevselliği, seçilen çıkış molekülünün işlevselliğine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, çıkış maddesi bir diol ise, iki işlevselliği sahip bir poliol elde edilirken, bir triol ise elde edilen poliol de üç işlevselliği sahip olacaktır. Poliester polioller; bir poliol çıkış molekülü (1,6-hekzandiol, 1,4-bütandiol, etilen glikol vb.) ile bir dikarboksilik asit veya bir anhidritin kontrollü polikondenzasyon veya polikatılma reaksiyonu ile üretilirler. Polieter polioller, esnek eter bağları sayesinde poliester poliollerden daha düşük vizkoziteye ve daha yüksek karışabilirliğe sahiptirler (Ionescu, 2005). Polieter polioller özellikle SPK'lar için yüksek mekanik mukavemet sağlarlar. Bunun yanında, polieter polioller poliester temelli benzerlerine göre daha iyi hidrolitik ve yaşlanma direnci sağlarlar. 2016 yılında yapılan bir pazar araştırmasına göre, poliol pazarının yaklaşık %69'unu SPK üretiminde kullanılan polieter temelli polioller oluşturmaktadır (Furtwengler ve Avérous, 2018).



Şekil 1.10. Önemli bazı izosiyanat yapıları

PU köpüklerin, sertliği veya esnekliği, kırılabilirliği veya sağlamlığı ile gaz ve nem geçirgenlik dereceleri ve hücresel yapıları büyük ölçüde kullanılan polioller tarafından belirlenmektedir. Poliollerin işlevsellikleri de PU köpüklerin, fiziko-mekanik özelliklerini büyük oranda etkilerler. Örneğin, molekül ağırlığı değiştirilmeden yüksek işlevsellığe sahip bir polioller kullanılırsa, köpüğün sertliği, boyutsal kararlılığı ve ısı kararlılığı artarken, çekme ve uzama gibi bazı mekanik özelliklerinde ufak azalmalar gözlenir (Szycher, 2006). Tablo 1.3'te PU köpük türüne göre poliollerin hidroksil sayıları, işlevsellikleri ve ortalama molekül kütleleri verilmiştir. SPK'lar için genellikle molekül başına 3 ile 8 hidroksil grubu içeren ve hidroksil sayısı 350 ile 800 mg KOH/g arasında değişen polieter polioller tercih edilirler. Esnek PU köpükler için ise düşük hidroksil sayısı ve işlevsellığe sahip poliester polioller tercih edilmektedir.



Şekil 1.11. Önemli bazı poliol yapıları

Tablo 1.3. Köpük türü ile poliol özellikleri arasındaki ilişki

Köpük türü	Poliol özellikleri			Kaynak
	OH değeri (mg KOH/g)	İşlevsellik	Ortalama molekül ağırlığı (g/mol)	
Sert	350-800	3-8	300-1000	(Ionescu, 2005)
Yarı-sert	100-200	3-3,5	500-2000	(Ashida, 2006; Gao vd., 2010)
Esnek	5-100	2-3	3000-6000	(Pawlik ve Prociak, 2012; Oliviero vd., 2017)

Son yıllarda hem akademi hem de endüstrideki araştırmacılar, başta PU sentezinde kullanılmak üzere yeni biyo temelli poliollerin/fonksiyonel poliollerin geliştirilmesine yönelmişlerdir. 2021 yılında 4,4 milyar \$ olan küresel biyopoliol pazarının, 2027 yılında yaklaşık olarak 6,9 milyar \$'lık bir hacme ulaşacağı tahmin edilmektedir (MarketsandMarkets, 2022). Dow Chemicals, BASF, Huntsman, Rampf Holding, Alberdingk, Lubrizol, Mitsui Chemicals, Woodbridge Foam ve Croda gibi sektör devi şirketler ürettikleri biyopoliol içerikli (veya petrol türevleri ile harmanlayarak) PU'ları ticarileştirmişler ve satışlarına başlamışlardır (Vahabi vd., 2020).

1.3.3. Şişirici ajanlar

PU köpüklerde kullanılan şişirici ajanları seçimi hücre morfolojisini, dolayısıyla da nihai köpüğün bazı temel performans özelliklerini belirlemede çok önemlidir. Şişirme mekanizmalarına göre köpüklerin hücresel yapılarının oluşmasını sağlayan şişirici ajanlar, iki ana gruba ayrılabilirler: (i) kimyasal ve (ii) fiziksel şişirici ajanlar. Kimyasal

şişirici ajan olarak kullanılan su, izosiyanat bileşiği ile reaksiyona girerek kararsız bir karbamik asit bileşiği oluşturur. Poliöl ve izosiyanat arasındaki reaksiyon sayesinde açığa çıkan ısınnın da yardımı ile bu karbamik asit bileşiği bir amin bileşiğine dönüşürken karbondioksit gazı açığa çıkarır. Karbondioksit gazı, reaksiyon süresince artan ortam viskozitesi nedeniyle ortamdan uzaklaşamaz ve köpük yapısını oluşturur. Fiziksel şişirici ajanlar ise düşük kaynama noktasına ve mol kütlesine sahip bileşiklerdir. Reaksiyon sürecinde açığa çıkan ısı (~100 kJ/mol) ile birlikte fiziksel şişirici ajanın sıvı fazdan gaz fazına hızla geçişi, köpük oluşumunda yürütücü kuvvettir (Ionescu, 2005).

Mol kütlesi, kaynama noktası, buharlaşma ısısı, gaz fazındaki ısıl iletkenlik değerleri ile maliyetleri, PU köpüklerin eldesinde kullanılan fiziksel şişirici ajanların incelenen temel özellikleridir. Bu özellikler Tablo 1.4'te ayrıntılı olarak verilmiştir. Bir şişirici ajanın mol kütlesi, köpüğün maliyetini belirleyen en önemli faktörlerden biridir.

Köpüğü sentezlemek için tercih edilen şişirici ajanın mol kütlesi ile köpüğün yoğunluğu ters orantılıdır. Örneğin, aynı formülasyon kullanılarak benzer yoğunluklara sahip SPK'ların elde edilebilmesi için trikloroflorometanın (137,4 g/mol) n-pentandan (72,2 g/mol) daha fazla kullanılması gerekmektedir (Singh, 2001). Şişirici ajanların kaynama noktaları, köpüklerin şişmeye başladıkları zamanı belirledikleri için diğer önemli faktördür ve köpüğün şişme kinetiğinin belirlenmesindeki/ayarlanmasındaki rolü büyüktür. Buharlaşma ısısı; bir malzemeyi sıvı fazından gaz fazına geçirmek için verilmesi gereken enerji miktarıdır. PU oluşurken salınan ısı miktarının 240°C civarında başlayan (Akdogan vd., 2020b) PU'nun kritik bozunma sıcaklığının altında tutulması gereklidir. Fiziksel şişirici ajanların endotermik buharlaşma süreci sayesinde PU oluşurken açığa çıkan ısı tüketilir ve PU'nun reaksiyon sıcaklığı düşürülerek bozulma önlenir.

SPK'ların yüksek ısı yalıtım kapasitesine sahip olmaları için kullanılacak şişirici ajanların ısıl iletkenlik katsayılarının düşük olması istenmektedir. SPK'ların ısı iletimi; polimer matris yoluyla iletim, hücrelerdeki gazlar yoluyla iletim, radyasyon yoluyla iletim ve hücreler içinde konveksiyon gibi dört temel mekanizma üzerinden yürümektedir (Glicksman vd., 1994). Düşük yoğunluklu SPK'larda toplam ısıl iletkenlik katsayısının yaklaşık %65-70'i şişirici gazın (gaz fazının) sorumluluğundadır. Katı faz ve radyasyonla iletim ise toplam ısı iletiminin geri kalanı olan %30-35'lik kısımdan sorumludur (Fleurent ve Thijs, 1995; Santiago-Calvo vd., 2018). Bu nedenle, köpüğün toplam ısıl iletkenlik

katsayısının düşürülmesi isteniyorsa, önce gaz fazının iletimine odaklanmak çok daha akılcı bir yaklaşım olacaktır.

1950'lere kadar tek kullanılan şişirici ajan olan su; ucuz olma, kolay bulunabilme ve zararsız olma gibi güçlü avantajlara sahiptir. Fakat yalnızca su ile şişirilen köpüklerin üre oluşumu sırasında saldıkları yüksek ısı, yüksek viskozite nedeniyle kalıpta azalan akışkanlık, daha fazla izosiyanat tüketildiği için yüksek maliyet, yüksek ısıl iletkenlik katsayısı ve düşük boyutsal kararlılık gibi dezavantajları da bulunmaktadır.

Fiziksel şişirici ajanların gelişimleri, 1970'lerden günümüze kadar artan çevresel kaygılarla şekillenmiştir. 1987'de Montreal ve 1992'de Kyoto protokolleri ile kloroflorokarbonların, hidroflorokarbonların ve hidrokloroflorokarbonların kullanımları yüksek ozon delme potansiyellerinden dolayı yasaklanmıştır (Shine, 2009). Bir molekülün ozon delme potansiyelinin çevre üzerindeki etkisinin belirlenmesi için ozon inceltme potansiyeli (ODP) ve küresel ısınma potansiyeli (GWP) gibi göstergeler dikkate alınır. Dünyanın birçok yerinde, yüksek GWP ve ODP değerlerinden dolayı hidroflorokarbonların kullanımından vazgeçilse de bazı bölgelerde kullanımları kısmen devam etmektedir. Son dönemlerde ise, düşük ODP ve GWP değerleri ile daha çevreci olan hidrokarbonlar (HC), hidrofloroolefinler (HFO) ve hidroklorofloroolefinler (HFCO) gibi şişirici ajanlar kullanılmaya başlanmıştır.

1.3.3. Katalizörler

PU oluşumuna yardımcı olan katalizörler etkinliklerini iki potansiyel mekanizma üzerinden gösterirler. Bunlardan ilki, izosiyanat grubundaki karbonun elektrofil karakterinin arttırılmasıdır. İkincisi de aktif hidrojen taşıyan molekülün nükleofil karakterinin arttırılmasıdır (Silva ve Bordado, 2004). PU köpüklerde reaksiyon kinetiğini kontrol etmek için temelde Şekil 1.12'de gösterilen katalizörler tercih edilmektedir. PU köpüklerde katalizörler üç temel faaliyetten sorumludurlar: i) üreanın ağ yapısının oluşumu yani jelleşme, ii) su ve izosiyanat arasındaki reaksiyonun oluşumu yani şişirme ve iii) izosiyanurat halkalarının oluşumu (Van Maris vd., 2005). Kalay oktoat ve dibütilkalay dilaurat gibi kalay tuzları, 1,4-diazabisiklo [2,2,2] oktan (DABCO) gibi sterik engeli olan amin ile kıyaslandığında daha yüksek jelleşme aktivitesine sahiptir. DABCO'dan daha az sterik engeli olan dibenzilamin, tetrametiletilediamin ve N,N-dimetilsikloheksilamin gibi üçüncül aminler, hem jelleşme hem de şişirme reaksiyonlarını katalizledikleri için denge katalizörleri olarak sınıflandırılır. 2,2'

dimorfolinodietileter ve 2,2'-oksibis (N,N-dimetiletan-1-amin) gibi üçüncül amin grubuna yakın eter bağları içeren katalizörler, daha çok şişirme reaksiyonlarını katalizlemektedirler. İzosiyanurat halkalarının oluşması için karboksilat-potasyum tuzları, izosiyanat molekülerinin çapraz bağlamaya aktif olarak katıldığı trimerizasyonu reaksiyonunu katalizlemektedirler (Şekil 1.13).

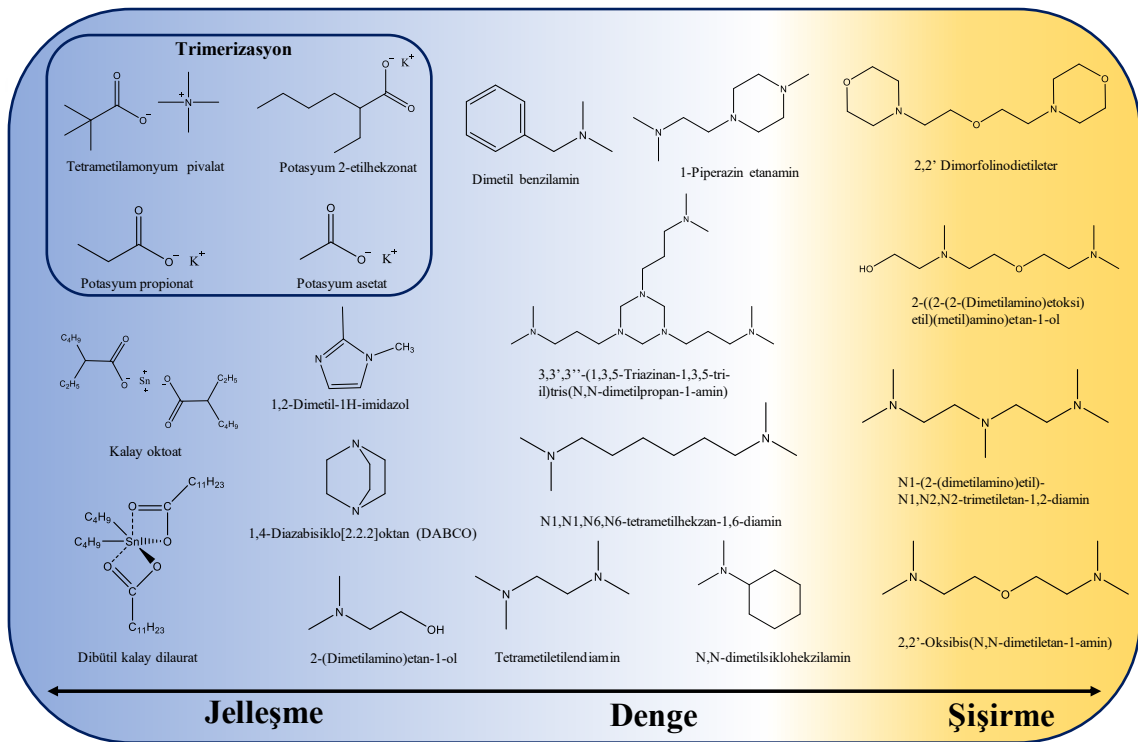
Tablo 1.4. Şişirici ajanların temel özellikleri (Singh, 2001; Bobbo vd., 2018; Mateu-Royo vd., 2019)

Türü	IUPAC ismi	Ticari ismi	Mol kütlesi (g/mol)	Kaynama noktası (°C)	Buharlaşma ısısı (kJ/mol)	Isıl iletkenlik (25 °C) (mW/m.K)	GWP
Kimyasal	Karbondioksit	CO ₂	44	-78,3	6,8	16,4	1
CFC	Trikloroflorometan	CFC-11	137,4	23,8	24,8	7,9	4600
HCFC	1,1-dikloro-1-floroetan	HCFC-141b	116,9	32,9	25,8	10,0	700
HFC	1,1,1,3,3-pentafloropropan	HFC-245fa	134,1	15,3	26,0	12,5	990
	1,1,1,3,3-pentaflorobütan	HFC-365mfc	148,1	40,2	26,2	11,6	910
HC	Siklopentan		70,1	49,3	27,3	12,8	11
	N-pentan		72,2	36,2	25,7	15,0	11
	İso-pentan		72,2	27,8	24,6	14,3	11
HFO	(Z)-1,1,1,4,4,4-heksaflorobut-2-en	HFO-1336mzz (Z)	164,1	33,5	24,8	10,7	2
	(Z)-1-kloro-2,3,3,3-tetrafloroprop-1-en	HCFO-1224yd	148,5	14,6	21,6	9,1	1
HCFO	(E)-1-kloro-3,3,3-trifloroprop-1-en	HCFO-1233zd	130,5	18,3	22,3	10,2	7
	Açık hava					26,0	

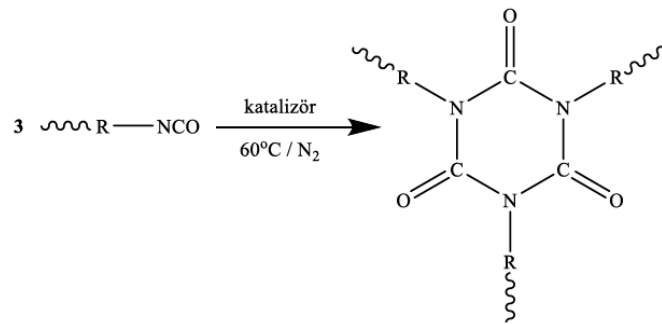
Kısaltmalar; CFC, kloroflorokarbon; HFC, hidrokloroflorokarbon; HC, hidrokarbon; HFO, hidrofloroolefin; HCFO, hidroklorofloroolefin; GWP, küresel ısınma potansiyeli.

Hücrelerin büyümesi; jelleşme ve şişirme katalizörleri arasındaki denge ile yakından ilgilidir. Köpük formülasyonundaki bir bileşenin değiştirilmesi (örneğin farklı bir poliol kullanılması), jelleşme/şişirme dengesini de değiştirir. Şekil 1.14'te farklı katalizör oranlarında sıcaklık, viskozite ve hücre morfolojilerindeki değişim şematize edilmiştir. Yüksek miktarda şişirme katalizörü varlığında ani bir sıcaklık artışından dolayı köpük hacmi hızlıca artar (Şekil 1.14a). Bu nedenle, Şekil 1.14b'ye kıyasla Şekil 1.14a'da gösterildiği gibi hücre boyutu ve uzaması artarken köpük yoğunluğu azalır. Dahası hızlı hücre genişlemesi, açık hücreler oluşturacak şekilde hücre duvarlarının yırtılmasına sebep olur. Hakim vd. (2011) yaptıkları çalışmada, köpük formülasyonundaki şişirme katalizör oranı artırılmış ve artan şişme verimliliği ile köpüklerin yoğunluklarında 41,41 kg/m³'ten 30,01 kg/m³'e kadar düşüşler tespit edilmiştir. Diğer bir etki ise artan şişirme

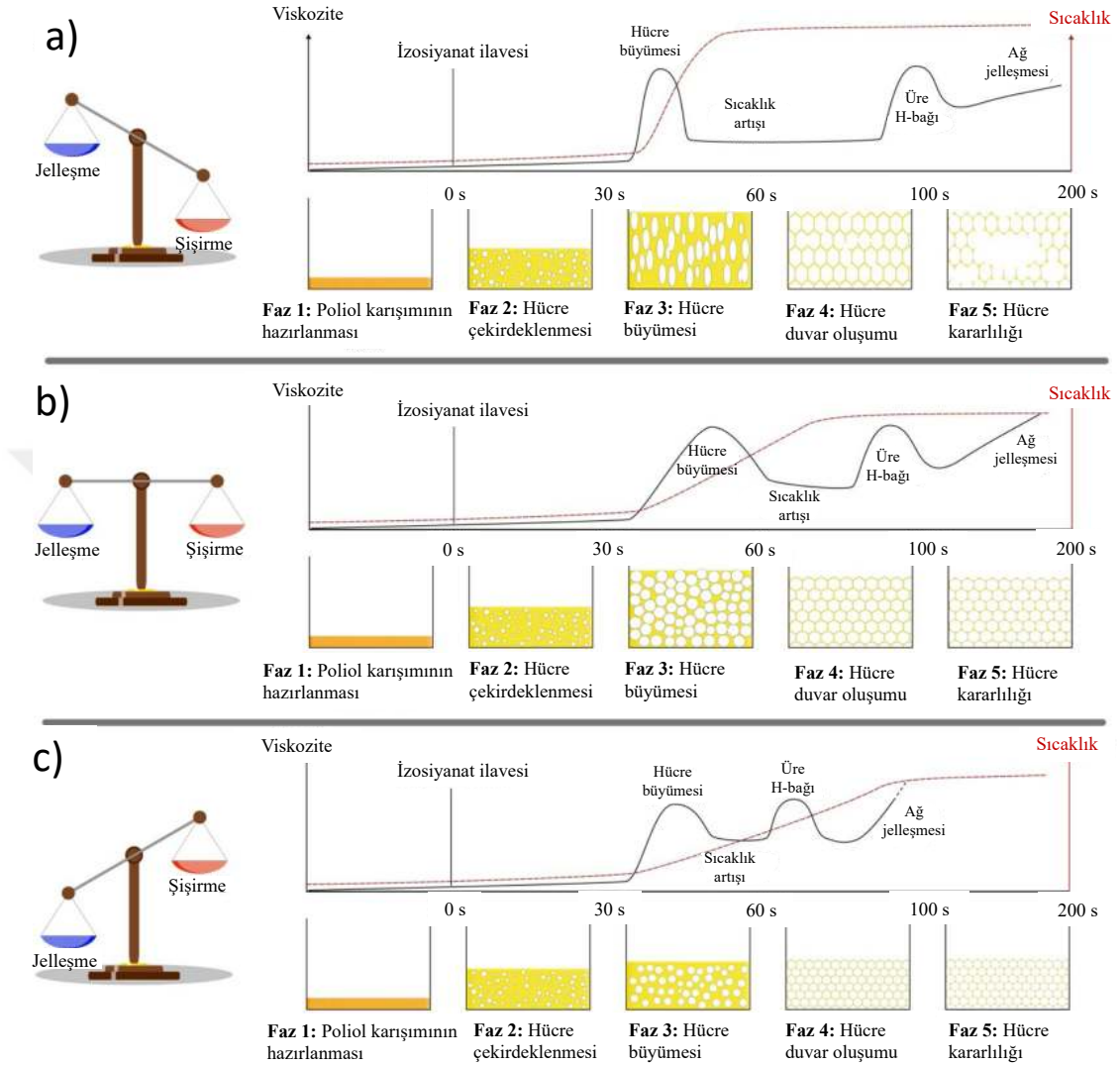
katalizör miktarının jelleşme katalizörünün aktivitesini azaltması ile ilgilidir. Bu durumda uzayan jelleşme süresiyle hücrelerdeki basınç değişimine karşı drenaj oluşturma süresi artar. Böylece hücre duvarları yırtılır ve kapalı hücre oranı azalır, daha büyük hücreli köpükler elde edilir. Tersine jelleşme katalizör miktarı arttırıldığında polimer, gazın genişlemesinden daha hızlı katılaşır. Bu nedenle, daha küçük hücre boyutlu, daha yüksek kapalı hücre oranına sahip ve daha yüksek yoğunluklu köpükler elde edilir (Şekil 1.14c). Sonuç olarak optimal bir köpük elde etmek için bu iki katalizör tipinin dengelenmesi gerekmektedir.



Şekil 1.12. Önemli katalizör yapıları



Şekil 1.13. İzosiyanurat halkasının oluşum reaksiyonu



Şekil 1.14. Jelleşme/şişirme katalizör dengesinin sıcaklık, viskozite ve köpük morfolojisine etkisi: a) şişirme katalizörünün baskın b) dengede c) jelleşme katalizörünün baskın olduğu durum (Peyrton ve Avérous, 2021)

1.3.4. Yüzey aktif maddeler

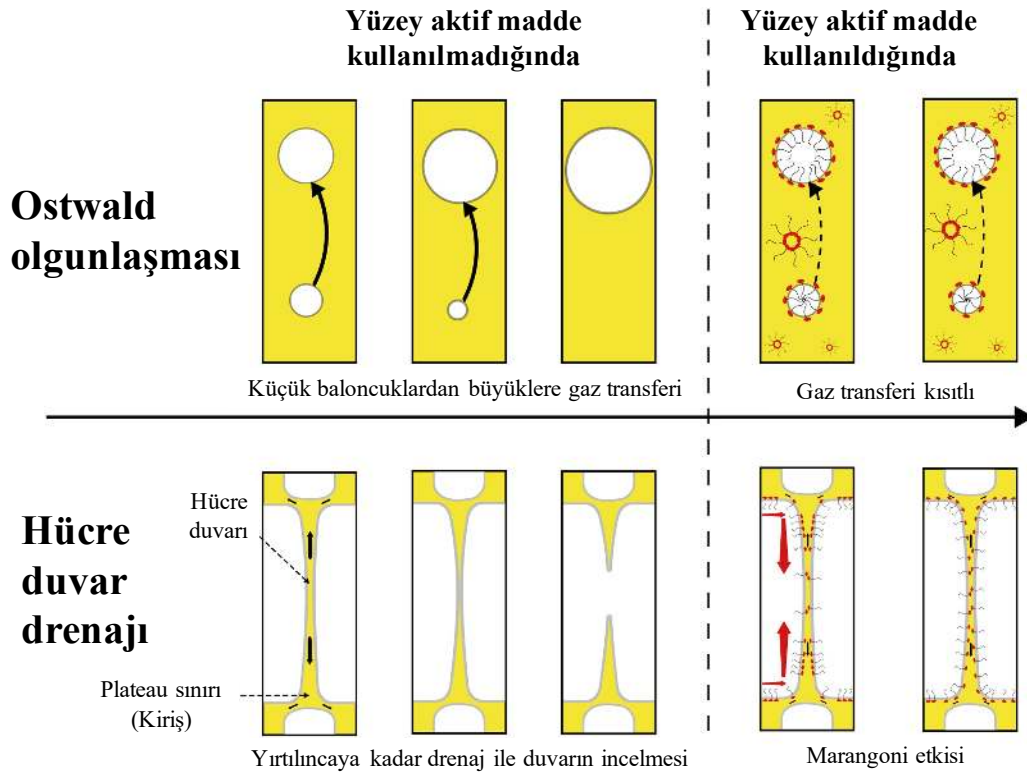
Yüzey aktif maddeler (YAM) olmadan düzgün ve homojen bir hücre yapısı elde edilemez. Şekil 1.15'te PU köpük formülasyonlarında kullanılan bazı YAM'lar gösterilmektedir. Blok ve graft amfifilik kopolimerler, hidrofobik siloksan ve hidrofilik polieter zincirlerinden oluşmaktadır. YAM'lar; polieter/siloksan oranı, etilen oksit içeriği, uç grupları (Şekil 1.15'teki R grupları), mol kütle ve moleküler yapıları değiştirilerek farklı PU köpük sistemlerine uyum sağlayacak şekilde sentezlenebilirler (Hill, 1999).

Diğer taraftan hücre drenajı, sıvı fazın viskozitesi ve basınç farklılıkları ile şekillendirilir (Owen vd., 1967). Gazın hacmi %70-75'i aştığında küresel kabarcıklar çarpışarak çok yüzlü hücrelere dönüşürler. İki hücre arasındaki ara yüzey Şekil 1.16'nın sol alt kısmında gösterilmektedir. İki genişleyen hücre arasındaki polimerik sıvı, kılcal basınçlar nedeniyle plato sınırı ile hücreler arasında ince bir film oluşturarak dışa doğru akmaya zorlanır. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra iki hücre arasında oluşan ince filme *hücre duvarı*, Plato sınırına ise *kiriş* adı verilir. YAM'ın kullanılmadığı durumda hücreler açılır. Eğer hücreler çok erken evrede açılırsa köpüğün hücresel yapısı yıkıma uğrar.

Şekil 1.16'nın sağ alt kısmında gösterildiği gibi hücre genişlemesi, yüzeyde kademeli olarak YAM'ların toplanmasına neden olur. Fakat yüzey gerilimindeki farklılıklar, hücre duvarındaki drenaj üzerinde Marangoni etkisi olarak adlandırılan bir etki yaratır. Ara yüzeyde YAM konsantrasyonunu eşit bir şekilde dağıtmak için yüksek YAM konsantrasyonundan düşük YAM konsantrasyonuna doğru bir geçiş olur. Bu geçiş sayesinde YAM'lar, şişen sıvı ile sürüklenir ve hücrelerin açılmasını geciktirir (Obi, 2018b). YAM'ların yığın sıvı fazdan ara yüzeye taşınma hızı ile adsorpsiyon-desorpsiyon kinetiği drenaja karşı etkinliğini belirler (Malhotra ve Wasan, 1987; Beneventi vd., 2001). Hücre drenajı kontrolsüz hızlı ise duvarların parçalanıp hücrelerin birleştiği yüksek yoğunluklu köpükler elde edilir. SPK'larda YAM'lar kapalı hücreler elde etmek için hücre drenajını kontrol ederken, esnek PU köpüklerde, hücre yırtılması istendiği için YAM'lar hücre açılmasını kontrol eder.

1.3.5. Takviye ajanları

PU köpük formülasyonlarında üretim maliyetlerini düşürmek, fiziko-mekanik özellikleri iyileştirmek ve güç tutuşurluğu arttırmak için pek çok farklı tipte takviye ajanı kullanılmaktadır. Alev geciktiriciler, boyalar, pigmentler, makro ve nano boyutlu dolgu maddeleri, endüstriyel proses atıkları gibi malzemeler PU köpüklerde kullanılan takviye ajanlarına örnek olarak gösterilebilirler (Agrawal vd., 2017). Çoğu takviye ajanı hidrofilik doğası gereği organik polimer matriksleri ile uyumsuzdur ve bu ajanların PU köpüklere katkılanması sonucunda mekanik özelliklerde bozulmalar tespit edilmiştir. (Thirumal vd., 2009). Bu yüzden bu tür takviye ajanları, yüzeyleri polimer matris ile uyumlu hale gelecek şekilde modifiye edildikten sonra katkılanırlar (Santiago-Calvo vd., 2018). Bu tez çalışmasında sadece alev geciktirici katkılar kullanılmıştır.



Şekil 1.16. *YAM varlığının SPK'lardaki hücre oluşumuna etkisi (Peyrton ve Avérous, 2021)*

Üstün özelliklerine rağmen polimerlerin en büyük dezavantajları kolayca yanmalarıdır. Polimer içeren malzemelerden kaynaklanan yangınlar, dünya çapında her yıl çok sayıda can ve mal kaybına neden olmaktadır. Shi vd. (2021) gerçekleştirdikleri araştırmada, kolaylıkla tutuşabilen polimerik malzemelerden kaynaklı yangınlar sonucunda dünya genelinde her yıl 40.000'den fazla ölüm meydana geldiğini ve toplam yangın kayıplarının bir ülkenin gayri safi yurt içi milli hasılasının yaklaşık %1'ini oluşturduğunu tespit etmişlerdir. Bu nedenle polimerik malzemeler için yangın güvenliklerinin artırılması giderek zorunluluk arz etmeye başlamıştır. Bu bağlamda birçok ülke, polimerik malzemelere güç tutuşur özellik kazandırılması için yasa ve yönetmelikler oluşturmaktadır (Hou vd., 2021).

SPK'lar da hücresel yapılarından dolayı kolayca alev alırlar ve sonrasında hızlıca yanarlar. Yanma sırasında yüksek miktarda üretilen zehirli gaz ve duman ise can kayıplarının en temel sebeplerindendir (Akdogan vd., 2020b). Bunların yanında biyolojik temelli polimerler, petrol temelli benzerlerine kıyasla daha kolay yanabilmekte ve yandığında daha fazla zehirli gaz üretebilmektedir (Sienkiewicz ve Czub, 2020). Bu

sebeplerden dolayı bu tür malzemelerin güç tutuşur özelliklerinin geliştirilmesi çok önemlidir.

Uygulama alanını büyük ölçüde kısıtlayan bu durum, SPK'ların içerisinde alev geciktirici olarak isimlendirilen organik/inorganik maddelerin katkılanmasıyla ya da poliollerin omurgalarına güç tutuşur özellik sağlayacak fonksiyonelliklerin kimyasal yolla eklenmesiyle önüne geçilebilir. Polimerin üretimi aşamasında eklenen alev geciktiriciler, katkı tipi olarak isimlendirilirken, ana polimer omurgasına kimyasal bir bağla bağlanan alev geciktiriciler ise reaktif tip olarak isimlendirilirler (Liu ve Wang, 2018a). Alev geciktiriciler, kimyasal yapı bakımından birbirlerinden farklılıklar göstermelerine rağmen alev geciktirme mekanizmaları hem katkı tipi hem de reaktif tip için benzerlikler göstermektedir. Katkı tipi alev geciktiriciler, kolay işlenebilir ve ucuz olmalarıyla birlikte yüksek derecede güç tutuşurluk özelliği sağlamalarından dolayı çok tercih edilirler. Fakat bu tip alev geciktiricilerden yüksek verim sağlamak için onların polimerlere yüksek oranlarda katılması gerekmektedir (Akdogan vd., 2020a). Bu da polimerin güç tutuşurluk özelliğini arttırırken, fiziko-mekanik özelliklerinin büyük ölçüde zarar görmesine neden olmaktadır. Bunun yanında katkı tipinin diğer bir dezavantajı da zamanla polimerin içerisinde kendiliğinden veya dış etmenlerden (su, güneş ışığı vb.) dolayı yapısal bozulmalara uğrayarak etkilerini kaybedebilmeleridir. Reaktif tip alev geciktiriciler ise kayda değer bir güç tutuşurluk özellik sağlamanın ve fiziko-mekanik özelliklere olumlu (çoğunlukla) etkilerinin yanında yapıya kovalent bağlar ile bağlı oldukları için uzun yıllar boyunca etkilerini yitirmeden güç tutuşurluk özelliklerini sergilemeye devam ederler (Yang vd., 2015; Wang vd., 2018). Reaktif tiplerin dezavantajları ise polimer bileşenlerinin yapılarına kovalent bağlarla eklenmelerinin maliyetli ve zaman alıcı olmasının yanında katkı tipli alev geciktiriciler kadar yüksek güç tutuşurluk özellikleri sergileyememeleridir. Bu yüzden, katkı tipi alev geciktirici ile güçlendirilmiş ve bileşenlerinden birinin (çoğunlukla poliol) reaktif tip alev geciktirici özelliğe sahip olduğu polimerlerin geliştirilmesi, yangın kaynaklı kayıpları en aza indirmenin en etkili ve umut verici yollarından biri olarak kabul edilmektedir.

1.4. Deney Tasarımı

Deney tasarımı, deneysel verilerden en yüksek miktarda bilginin, en etkili şekilde elde edilebilmesi için yapılacak olan deneysel çalışmaları planlama stratejisidir (Haaland, 1989). Tek seferde tek değişkenin incelendiği geleneksel tasarım çalışmalarında en uygun

deneysel parametre değerlerinin belirlenmesi için çok sayıda deney yapmak gerekmektedir. Bu durum, kesin ve hassas olmayan süreç optimizasyonu ile birlikte uzun çalışma sürelerinden kaynaklanan yoğun işçilik ve yüksek maliyeti de beraberinde getirmektedir. Deney tasarımı sayesinde deneysel süreçler daha iyi anlaşılır, ürün kalitesinde önemli bir artış sağlanır ve üretim maliyeti azaltılarak yüksek oranda tasarruf sağlanır (Wang ve Wan, 2009).

Deney tasarımının temel fikri; bir deneysel çalışmadaki ilgili tüm parametrelerin eş zamanlı olarak değiştirilmesi ve bu değiştirilen parametrelere karşı elde edilen sonuçlar arasında bağıntı kuran bir matematiksel model elde edilmesidir. Elde edilen bu matematiksel modeller ile sonuçlar yorumlanabilir, tahminde bulunulabilir ve optimizasyon yapılabilir (Demir vd., 2017).

1.4.1. Yanıt yüzey yöntemi

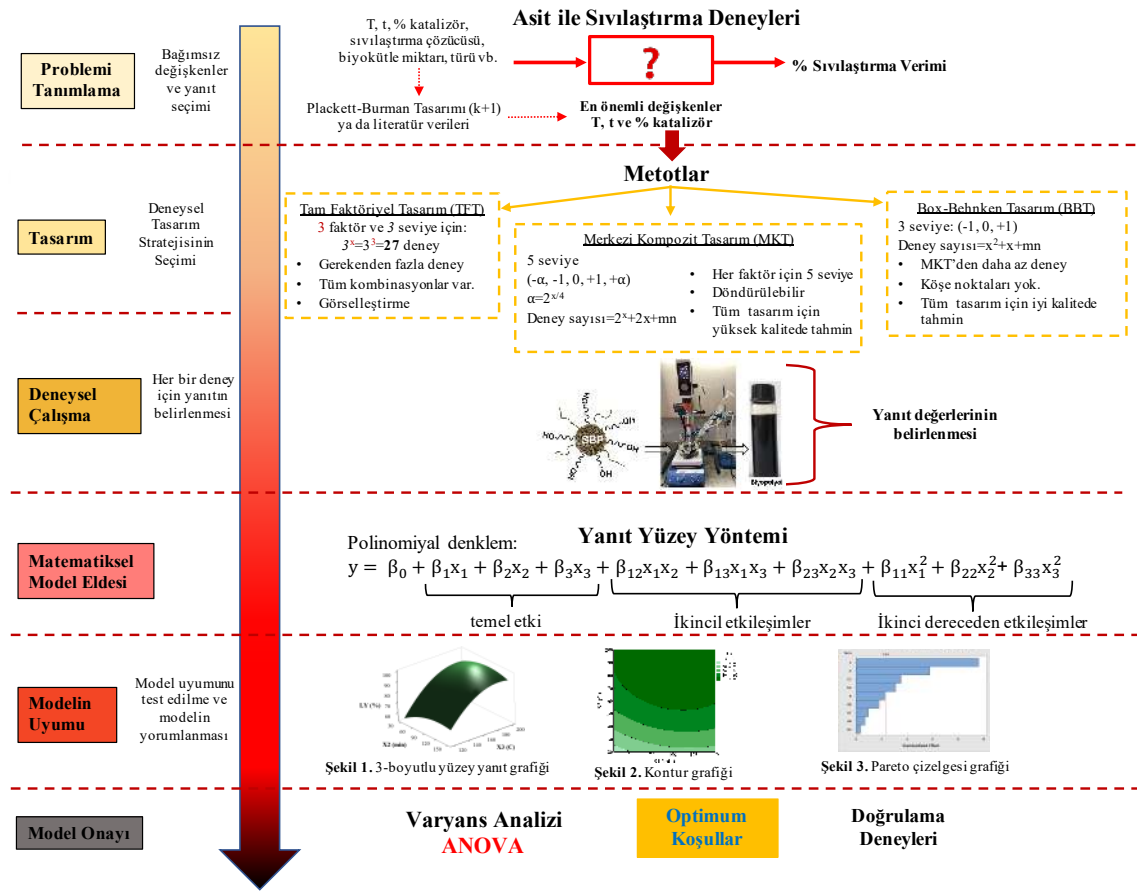
Yanıt yüzey yöntemi (YYY), çeşitli endüstriyel süreçlerin geliştirilmesi, iyileştirilmesi ve optimize edilmesi için kullanılan, bağımsız değişkenler (deneysel parametre, faktör, girdi vb.) ile bir veya daha fazla bağımlı değişken (yanıt, deneysel çıktı) arasındaki ilişkiyi tanımlayan istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir harmanıdır. YYY sayesinde araştırmacı, daha az deney yaparak bilgi edinirken oluşturulan matematiksel model sayesinde bağımsız değişkenler ile bağımlı değişken arasındaki ilişkiyi daha iyi ifade eder (Myers vd., 2016).

YYY, matematiksel modellerin (doğrusal, karesel, polinomiyal fonksiyonlar) tasarlanan deneylerden elde edilen deneysel sonuçlara uyması ve elde edilen modelin istatistiksel tekniklerle doğrulanması temeline dayanmaktadır. Şekil 1.17’de gösterildiği gibi YYY ile optimizasyon 6 aşamaya ayrılabilir: I) bağımsız değişkenlerin ve olası yanıtların seçildiği problem tanımlama aşaması, II) deneysel tasarım stratejisinin seçildiği tasarım aşaması, III) deneylerin yürütülüp sonuçların elde edildiği deneysel çalışma aşaması, IV) matematiksel modelin elde edilme aşaması, V) yanıt yüzey ve kontur grafiklerinin oluşturulduğu modelin uyum aşaması ve VI) optimal koşulların belirlenip modelin doğrulandığı (varyans analizi) model onay aşaması.

Genellikle YYY’nin tasarımdan elde edilen deneysel sonuçlara dayanan bir yanıt üzerindeki çeşitli faktörlerin etkileri, ikinci dereceden bir polinomiyal denklem (Denklem 1.1) oluşturularak açıklanmaktadır.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \chi_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \chi_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} \chi_i \chi_j \quad (1.1)$$

Bu denklemde; y yanıt, β_0 kesim noktası, β_i doğrusal katsayı, β_{ii} ikinci dereceden katsayı, β_{ij} etkileşim katsayısı ve χ_i ise kodlanmış faktör seviyeleridir (Wang ve Wan, 2009).



Şekil 1.17. YYY'nin deneysel tasarımı

1.4.1.1. Merkezi kompozit tasarım

En doğru modelin oluşturulabilmesi, en uygun deney tasarımının seçimiyle mümkündür. YYY kapsamında birçok yöntem olmasına rağmen merkezi kompozit tasarımı (MKT) en çok tercih edilen yöntemlerden biridir (Mäkelä, 2017). MKT genellikle arka arkaya yapılacak deneylerin tasarlanması için önerilmektedir. MKT, beş seviyeye sahip olan tam faktöriyel tasarım planıdır. Bu seviyeler; iki faktöriyel (düzey) noktası, iki yıldız (eksenel) noktası ve bir merkez nokta olmak üzere üç kısımda

incelenmektedir. Merkezi ve eksenel noktalarla ikinci dereceden denklem tahmini yapılırken ortogonal bloklama ve döndürülebilirlik özellikleri ile modeldeki karesel terimlerin tahmini kolaylıkla yapılabilir. Ortogonal bloklama, model terimlerinin ve blok etkilerinin birbirlerinden bağımsız olarak tahmin edilmesini ve regresyon katsayıları arasındaki değişimin azaltılmasını sağlarken döndürülebilirlik ise merkez nokta ile diğer noktalar arasındaki uzaklıkların eşit olmasıyla modelin tahmin kalitesini arttırmaktadır (Kasapoğlu-Akçay, 2007).

Tasarımın merkez noktasından faktöriyel bir noktaya her faktör için uzaklık ± 1 iken merkez noktadan bir yıldız noktaya her faktör için uzaklık $\pm \alpha$ 'dır ($|\alpha| > 1$). α , tasarım için istenen özelliklere ve faktör sayısına bağlı olarak değişmektedir. Döndürülebilirliğin elde edilmesi için α 'nın değeri deney sayısına bağlıdır.

$$\alpha = [\text{Deney Sayısı}]^{(1/4)} \quad (1.2)$$

Tasarım tam faktöriyel ise:

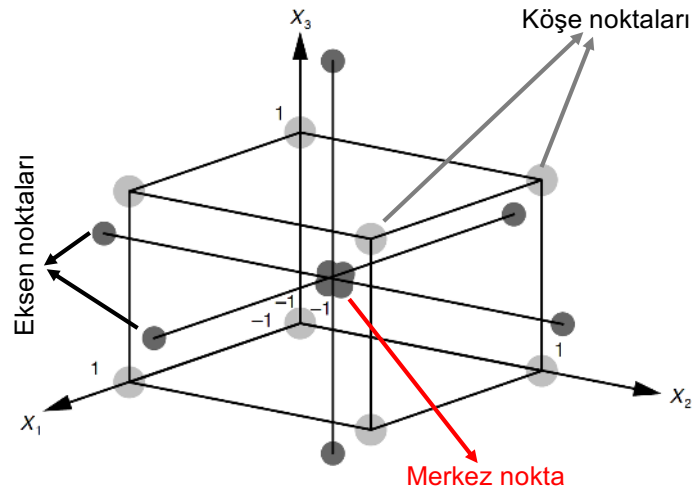
$$\alpha = [2^k]^{(1/4)} \quad (1.3)$$

k , tasarım için belirlenen faktör sayısıdır (Mathews, 2005).

MKT metodunda, yapılacak deney sayısı ise Denklem 1.4 ile belirlenmektedir.

$$N = 2^k + 2k + m_0 \quad k < 5 \quad (1.4)$$

Burada; N yapılacak deney sayısını, k tasarım için belirlenen faktör sayısı, 2^k küpün köşe noktalarına denk gelen deney sayısı, $2k$ küpün eksen noktalarına gelen deney sayısı ve m_0 ise merkez nokta için yapılan deney sayısını ifade etmektedir (Karimifard ve Moghaddam, 2018). Şekil 1.18'de her bir dairenin bir deneyi ifade ettiği 3 faktörlü MKT gösterilmiştir. Ortadaki daire kümesi, deneysel hatanın araştırılması için yapılan tekrarlanmış merkez noktayı göstermektedir. MKT modelinden oluşturulan ikinci derece denklemin ana etkileri ve birinci dereceden olan etkileşimleri $2k$ deneylerinden, denklemin eğriselliği ise merkez noktalar yardımıyla belirlenmektedir. Deneysel çalışmalardan elde edilen modelin uygunluğu ise istatistiksel olarak ANOVA testi kullanılarak belirlenmektedir.



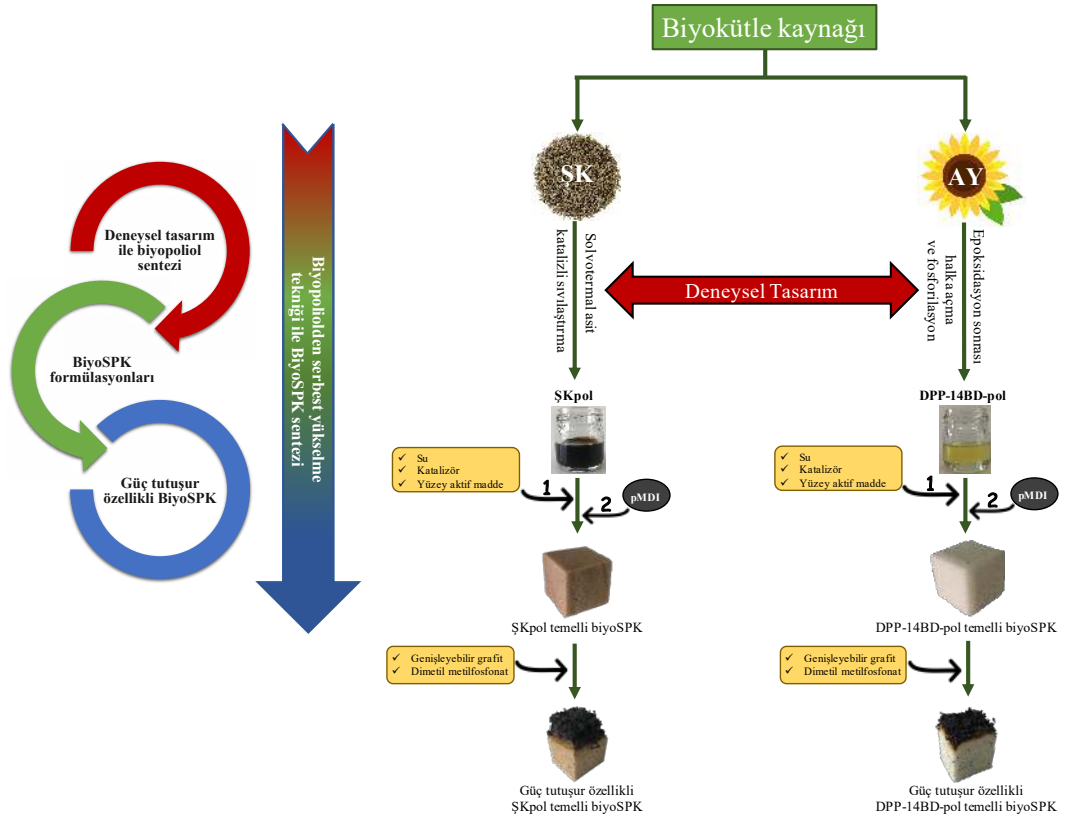
Şekil 1.18. 3 faktörlü merkezi kompozit tasarımı

2. ÇALIŞMANIN AMACI

Yenilenebilir kaynaklardan poliüretanlar gibi polimerik malzemelerin hazırlanması hem ekonomik hem de ekolojik olarak büyük önem taşımaktadır. Biyokütle kaynaklarından PU eldesine yönelik çalışmalar, biyokütlelerin spesifik yapıları, çevreci olmaları ve sürdürülebilir bir üretim sağlamaları gibi avantajlarından dolayı hem akademi hem de sektör tarafında kabul görmektedir. Ayrıca, bu kaynaklar sosyoekonomik avantajlar sunan bol ve ucuz hammaddelerdir.

Farklı biyokütlelerden deneysel tasarım yöntemi ile yeni biyopoliollerin eldesi ve bunlardan sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış yeni biyo temelli sert poliüretan köpüklerin (biyoSPK) formülasyon/yapı/özellik ilişkilerinin anlaşılması tezin bilimsel amacını oluşturmaktadır. Bu kapsamda, tez çalışması 3 ana başlık altında toplanmıştır (Şekil 2.1).

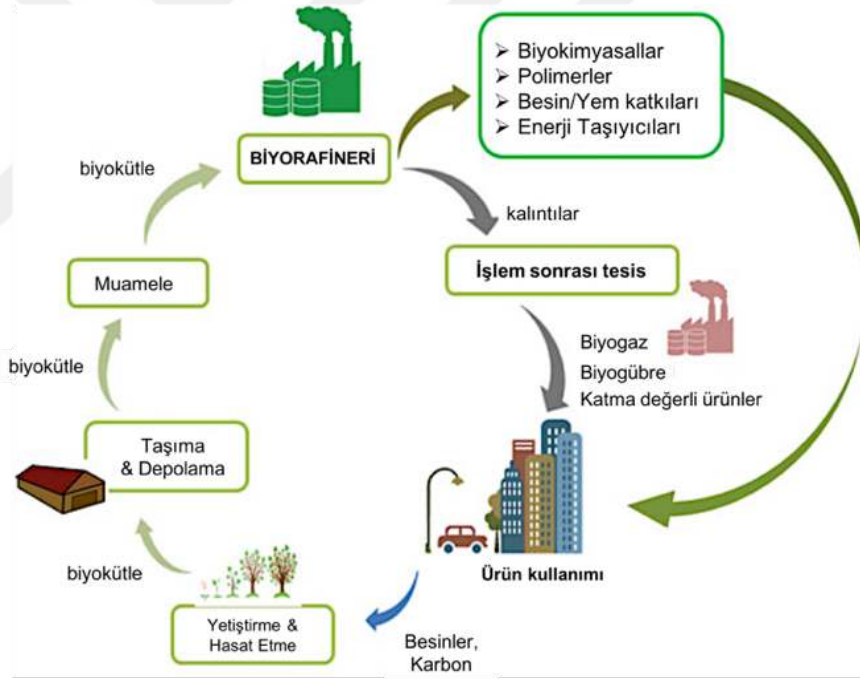
- i. *Biyopoliol sentezi, süreç optimizasyonu ve karakterizasyon çalışmaları:* Bu aşamada, birinci nesil (Ayçiçek yağı, yenilenebilir gıda ürünü) ve ikinci nesil (şeker pancarı, gıda dışı endüstriyel artık) biyokütlelerden biyopoliollerin sentezi süreçleri YYY'nin MKT'si kullanılarak optimize edilmiş ve elde edilen bu biyopolioller karakterize edilmiştir.
- ii. *Biyo temelli sert poliüretan köpük eldesi için süreç optimizasyonu:* Bu aşamada, belirlenen optimum biyopolioller, petrol temelli polioller ile farklı oranlarda harmanlanarak biyoSPK'lar sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.
- iii. *Elde edilen biyo temelli köpüklerin fiziko-mekanik ve güç tutuşur özelliklerinin incelenmesi ve iyileştirme çalışmaları:* Optimal özelliklere sahip biyoSPK'lara, performans özelliklerinin iyileştirilmesi için farklı oranlarda katkı tipi alev geciktiriciler katkılanmış ve elde edilen kompozit biyoSPK'lar karakterize edilmiştir.



Şekil 2.1. Tez çalışması için akış şeması

3. ŞEKER PANCARI KÜSPESİNDEN SERT POLİÜRETAN KÖPÜĞE: SÜREÇ OPTİMİZASYONU, SENTEZ VE KARAKTERİZASYON

Biyokütleler, katma değeri yüksek ve özellikli ürünlere biyorafineri konsepti temel alınarak dönüştürülmektedir. Biyorafineri, biyokütleyi yakıt, enerji, gıda, yem ve/veya kimyasallar gibi farklı ürünlere dönüştürme teknolojisidir. Temel olarak, entegre bir biyorafineri konsepti, petrolün kimyasallar, enerji ve yakıtlar gibi değerli, pazarlanabilir birçok ürüne dönüştürüldüğü petrol rafinerisine benzer. Diğer yanda iki süreç arasındaki temel fark, biyorafinasyonun hammadde olarak biyolojik yenilenebilir maddelerin kullanımına dayanırken, petrol rafinasyonunun fosil yakıtlar gibi yenilenemeyen malzemelerin kullanılmasına dayanmasıdır. Şekil 3.1’de, bir biyokütlenin kimyasal ve biyolojik işlemlere tabi tutulduğu entegre bir biyorafinasyon döngüsünü gösterilmektedir (Ferreira, 2017).



Şekil 3.1. Entegre bir biyorafinasyon döngüsü (Ferreira, 2017)

Biyokütleler, hammadde kaynaklarına bağlı olarak birinci, ikinci ve üçüncü nesil olmak üzere sınıflandırılırlar. Birinci nesil biyokütleler, genellikle gıda ve yem endüstrileriyle rekabet halindeki şeker, nişasta, bitkisel yağ gibi ürünleri ifade etmektedir. Bu rekabet nedeniyle bunların kullanımı etik, politik ve çevresel kaygılara yol açmaktadır. Bu sorunların üstesinden gelmek için endüstriyel artık, atık ve gıda dışı

mahsüllerin ikinci nesil biyoküteller olarak kullanımı, daha iyi bir alternatif olarak görülmektedir (Cherubini, 2010). Son yıllarda ise ekilebilir arazilere ihtiyaç duyulmayan mikro ve makro yosunlar gibi üçüncü nesil biyokütellere artan bir ilgi bulunmaktadır. Biyokütellerden biyopoliol üretim yöntemlerinin araştırılması/geliştirilmesi, PU'ların sentezi için biyo temelli hammadde çeşitliliğini ve varlığını arttıracaktır.

Günümüzde yürütülen birçok çalışma lignoselülozik biyokütellerin kimyasallar ve yakıtların sürdürülebilir üretimi için muazzam bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir (Hu vd., 2014; Isikgor ve Becer, 2015; Arpia vd., 2020). Lignoselülozik biyoküteller (LSB'ler), biyokütle çeşidine göre değişmekle birlikte kuru ağırlıklarında %40-50 arasında selüloz, %25-35 arasında hemiselüloz, %15-25 arasında lignin ve küçük oranlarda pektin, protein, ekstraktlar ve külden oluşmaktadır (Sun ve Cheng, 2002). LSB'ler, bitkilerin yenmeyen kısımlarından oluşmaları ve gıda maddeleri arasında sayılmamalarından dolayı diğer biyokütle kaynaklarına göre önemli bir avantaj sağlamaktadırlar. Ayrıca her yıl tonlarca ormancılık, tarım ve tarımsal endüstriyel lignoselülozik biyokütle artığı oluşmaktadır. Bu artıkların doğaya bırakılması ciddi çevre sorunlarına sebep olabilmektedir. Bunların katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi bu problemi çözebilecek yaklaşımlardan bir tanesidir. Ekonomik açıdan bakıldığında ise LSB'ler, petrolden çok daha ucuzdur, fakat bunların değerli ürünlere dönüştürülmesi zor ve maliyetlidir. Yine de yeni gelişen biyorafineri teknolojileri sayesinde biyokütle dönüşüm maliyetleri günden güne azaltılmaktadır.

- Türkiye'de 1935'te ilk şeker fabrikasının kurulmasından bu yana pancarın şekere dönüştürülme süreci önemli endüstriyel süreçlerden biri olmuştur. Ülkemizde buğdaydan sonra en çok üretilen tarla bitkisi şeker pancarıdır ve TÜİK 2020 Bitkisel Üretim 1. tahminine göre şeker pancarı üretiminin 20 milyon ton olması öngörülmektedir. Şeker pancarı, etli kökünden şeker elde edilen, ıspanakgiller familyasından 2 yıllık bir tarım bitkisidir. Şeker üretimi sırasında şeker pancarları su ile yıkanır, ince dilimler halinde kesilir ve şeker ekstrakte edilir. Pancardan arta kalan kısım ise şeker pancarı küspesi (ŞK) olarak isimlendirilir. ŞK'nın fiyatı oldukça düşüktür ve büyük çoğunlukla hayvan besi yemi olarak değerlendirilmektedir. Bir dekar şeker pancarı bitkisi fotosentez yoluyla havaya verdiği oksijen, 6 kişinin bir yılda tükettiği oksijene eşdeğer olup 1 dekar büyüklükteki orman alanından 3 kat daha fazla oksijen üretmektedir. Bu nedenle iyi bir çevre dostu, tarımının yapılması zorunluluk arz eden önemli bir endüstri bitkisidir. Bunun yanı sıra, şeker pancarı

tarımının ülke ekonomisine de katkısı çok fazladır. Bunlardan bazıları şu şekilde özetlenebilir:

- Bir dekar şeker pancarı üretimi yaklaşık 10 iş gücü istihdamı sağlamaktadır.
- Endüstri bitkileri içinde sağladığı katma değer bakımından 2. sırada yer almaktadır.
- Kendinden sonra ekilen hububatta %20 verim artışı sağlamaktadır.
- Yılda yaklaşık 25 milyon tonluk taşıma hacmi yaratarak, taşıma sektörüne büyük bir pazar oluşturmaktadır (Tosun, 2017).

ŞK, kütlece %23-30 arasında selüloz, %27-31 arasında hemiselüloz, yaklaşık %4 lignin ve %4 kül içeren doğal bir polisakkarittir (Jiang vd., 2018). Zengin selülozik içeriğe sahip olmasıyla birlikte dünya genelinde yıllık milyonlarca ton ŞK'nin açığa çıkması bu artığı, polimerlerin üretiminde potansiyel bir malzeme haline getirmektedir. ŞK'yi enerji ve poliüretanların hammaddelerinden biri olan polioller gibi değerli kimyasallara dönüştürmek için birçok termokimyasal ve biyokimyasal yöntem bulunmaktadır (Patel vd., 2016). Farklı termokimyasal yöntemlerin arasında ŞK'den biyopolioller elde etmek için en etkili yöntemlerden biri asit katalizli solvotermal sıvılaştırma (AKSS) yöntemidir.

3.1. Asit Katalizli Solvotermal Sıvılaştırma ile Biyopoliol Eldesi

PU endüstrisinde ikinci nesil biyokütle artıklarını kullanarak biyopoliol elde etmek için kullanılan iki temel yöntem vardır; bunlar asitle sıvılaştırma (Niu vd., 2011) ve oksipropilasyon (Aniceto vd., 2012) yöntemleridir. Oksipropilasyon yöntemi, temel olarak, propilen oksit (özellikle polieter polioller üretiminde kullanılır) içerisindeki biyokütlenin bazik bir katalizör varlığında ve basınç altında ısıtılması esasına dayanır (Pavier ve Gandini, 2000). Oksipropilasyon, PU köpüklerin üretiminde alternatif biyopoliollerin üretilmesi için uygun bir yöntem olmasına rağmen, propilen oksit gibi kolay alev alabilen, aşırı derecede toksik ve kanser yapıcı bir reaktant kullanılması bu yöntemde olan ilgiyi azaltmaktadır. Ayrıca, bu yöntemde çok hızlı ve kontrolsüz ekzotermik polimerizasyonların neden olduğu patlamalara karşı güvenlik koşullarını sağlayan sağlam çelik reaktörler kullanılması gerekir (Belgacem ve Gandini, 2008). Bu nedenlerden dolayı, bir biyokütle artığını poliole dönüştürmek için başka bir işlem kullanmak daha güvenli olacaktır. Asit ile sıvılaştırma yöntemi çok daha ilgi çekici bir alternatiftir çünkü asitle sıvılaştırma yöntemi, oksipropilasyon yönteminde kullanılan propilen oksit gibi zararlı reaktantların kullanımı ve yüksek basınç gibi tehlikeli reaksiyon

koşullarını gerektirmez. Asitle sıvılaştırma yönteminde kullanılan çözücüler kozmetik sektöründe dahi kullanılan biyolojik olarak uyumlu maddelerdir. Ayrıca, oksipropilasyon yöntemi hidroksil sayısını arttırmayıp işlevselliği arttırmakta ve elde edilen biyopolioller çoğunlukla daha yüksek viskozite değerlerine sahip olmaktadır. Asitle sıvılaştırma yönteminde ise yüksek hidroksil sayısına sahip sıvılaştırılmış ürünler elde edilir ve yüksek hidroksil sayısı da SPK eldesi için çok önemlidir (Rodrigo Briones vd., 2011).

Asit ile sıvılaştırma yönteminde temel prensip; bir biyokütlenin, etilen glikol (EtG), polietilen glikol (PEG) ve gliserol (G) gibi polihidrik alkollerin çözücü olarak kullanıldığı ortamlarda belirli sıcaklıklarda ve belirli sürelerde, bir asit katalizörü varlığında reaksiyona sokularak biyopolioller dönüştürülmesidir. Bu yöntemde, sıcaklık genellikle 180°C'nin altında, reaksiyon basıncı açık hava basıncı civarında tutulur. Sülfürik asit (SA, H₂SO₄), fosforik asit (H₃PO₄), okzalik asit (H₂C₂O₄), p-toluen sülfonik asit (CH₃C₆H₄SO₃H) gibi asitler katalizör olarak kullanılmaktadır (Niu vd., 2011). Birçok farklı asit türü arasında SA'nın en etkili katalizör olduğu tespit edilmiştir. Amorf selüloz, hemiselüloz ve ligninin sıvılaşması, amorf yapılarından dolayı sıvılaştırma sürecinin başlamasıyla hızlı bir şekilde gerçekleşir. Bunların aksine kristalin yapıdaki selüloz polimer zincirlerinin genellikle daha yavaş ve sürecin ilerleyen aşamalarında sıvılaşması söz konusudur. Bu nedenle, biyokütlelerin sıvılaşma süreçlerinde selülozun sıvılaşması, hız belirleyici basamak olarak belirtilir (Lee vd., 2002; Liu vd., 2009; Zhang vd., 2012). Sıvılaştırma sırasında, selüloz ilk önce solvolitik reaksiyonlarla glikoza veya sıvılaştırma çözücüsü ile glikozit türevleri oluşturmak üzere reaksiyona girebilen diğer küçük selüloz türevlerine parçalanır. Ardından, glikozit türevleri, levulinik asit ve/veya levulinatlar oluşturmak için başka reaksiyonlara girer.

Bir biyokütle artığının asitle sıvılaştırma reaksiyon mekanizması çok karmaşık olabilir, çünkü hidroliz, dehidrasyon, dehidrojenasyon, dekarboksilasyon, yoğunlaşma, siklizasyon ya da polimerizasyon ile yeniden düzenlenme yoluyla yeni küçük bileşikler oluşabilmektedir. Temelde bozunma/parçalanma ve yeniden polimerleşme, asit ile sıvılaştırma yönteminde meydana gelen ana reaksiyonlardır. Yeniden polimerleşme reaksiyonları baskın olduğunda, sıvılaştırma ile üretilen biyopoliollerdeki çözünmeyen madde miktarındaki artış sıvılaştırma verimini düşürebilir. Bu durum, sıvılaştırma reaksiyon parametrelerinin optimizasyonu ile büyük ölçüde azaltılabilir veya önlenir. Reaksiyon mekanizmasının karmaşıklığına rağmen, asit ile sıvılaştırma biyokütle artıklarını değerli biyopoliollere dönüştürmek için etkili bir yöntemdir (Sun, 2010).

Sıvılaştırma çalışmalarında, biyokütlenin sıvılaştırılmasından sonra elde edilen kalıntı miktarı, sıvılaştırma veriminin değerlendirilmesinde en önemli faktörlerden biridir (Yamada ve Ono, 2001). Kalıntı miktarı ile biyokütle/çözücü oranı, biyokütle/katalizör oranı, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı gibi reaksiyon koşulları sıkı sıkıya bağlıdır. Kullanılan çözücülerin farklılaştırılmasının, katalizör miktarının arttırılmasının, sıcaklığın yükseltilmesinin ve reaksiyon süresinin uzatılmasının reaksiyon verimini önemli ölçüde arttırabildiği tespit edilmiştir (Yip vd., 2009; Mateus vd., 2015; Palle vd., 2018; Kosmela vd., 2019).

3.2. Literatür çalışmaları

3.2.1. Asit Katalizli Solvothermal Sıvılaştırma ile biyopoliol eldesi

Özellikle PU endüstrisindeki petrol bağımlılığının azaltılması amacı ile yapılan ilk çalışma Shiraishi ve arkadaşları tarafından 1992 yılında patentlenmiştir (Shiraishi vd., 1992). Bu çalışmada odun tozu, EtG, PEG ve G gibi polihidrik alkollerin çözücü olarak kullanıldığı ortamlarda belirli sıcaklıklarda ve belirli sürelerde reaksiyona sokularak polirole dönüştürülmüştür. Bundan sonraki yıllarda ucuz ve bol olan biyokütlelerin, değerli biyopoliollere dönüştürülmesi üzerine çalışmalar artarak devam etmiştir. Bunlardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Yip vd. (2009), bambuyu fenol, EtG ve etilen karbonat gibi farklı çözücülerle, hidroklorik asit katalizörlüğünde sıcaklığın 180°C’de sabit tutulduğu bir yöntemle sıvılaştırmışlardır. Bambu/çözücü oranı için 5/1’in en iyi oran ve fenol’ün de en iyi sıvılaştırma çözücüsü olduğunu belirlemişlerdir.

Jin vd. (2011), enzimatik hidroliz kalıntılarından izole edilen enzimatik hidroliz ligninini (EHL) sıvılaştırmışlar ve bir süreç optimizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Çözücü olarak farklı bileşimlerde PEG-G karışımları ve katalizör olarak SA kullanılmış, reaksiyon süresinin, sıvılaştırma sıcaklığının ve çözücü/katı madde oranının sıvılaştırma verimine etkileri araştırılmıştır. 130°C’deki, 60 dakikalık ve çözücü/katı oranının 5 olduğu bir sıvılaştırma süreci için maksimum sıvılaştırma verimi elde edilmiştir. Ayrıca, değişen reaksiyon koşullarının biyopoliollerin hidroksil sayılarını da değiştirdiği tespit edilmiştir.

Soares vd. (2015), kahve telvesini SA katalizörü varlığında PEG ve G kullanarak sıvılaştırmışlar ve bir süreç optimizasyonu gerçekleştirmişlerdir. PEG/G oranının kütlece 9/1, katalizör miktarının kütlece %4, reaksiyon süresinin 80 dakika ve sıcaklığın da

160°C olduğu koşullarda verimin %70 olduğunu tespit etmişlerdir. Bu parametrelerde elde edilen biyopoliolün, hidroksil sayısı 199 mg KOH/g ve viskozitesi ise 25 °C’de 390 mPa.s (cP) olarak ölçülmüştür.

Lee ve Lee (2016), kırmızı çam ve japon kızılçam talaşlarını SA katalizörü varlığında PEG-G çözücü karışımını kullanarak sıvılaştırmışlardır. PEG/G oranı, biyokütle miktarı, asit miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi gibi sıvılaştırma parametrelerini optimize etmişlerdir. 1 saat içerisinde 170°C’de PEG/G oranının kütlece 5/5, SA miktarının %3 ve biyokütle miktarının ise çözücü oranına göre %15 olduğu reaksiyon parametrelerinde %61,9’luk bir dönüşümle biyopoliolü sentezlemişler ve bu biyopoliolün, hidroksil sayısının 892,4 mg KOH/g ve asit sayısının ise 4,2 mg KOH/g olduğunu belirlemişlerdir.

Kormin ve Rus (2018), palmye yağı meyve artıklarını SA katalizörü varlığında PEG çözücüsünü kullanarak sıvılaştırmışlardır. Yaklaşık %70’lik bir dönüşümle gerçekleştirdikleri reaksiyonun optimum koşullarını 2 saat, 150°C ve 1/3 biyokütle/çözücü oranı şeklinde belirlemişlerdir. Artan reaksiyon sıcaklığının sabit katalizör miktarında biyopoliolün hem hidroksil sayısını hem de asit sayısını azalttığını tespit etmişlerdir.

Kosmela vd. (2019), yüksek selüloz içeriğine sahip olan bir deniz yosununu SA varlığında sıvılaştırarak biyopoliol elde etmişlerdir. Çözücü karışımının, reaksiyon süresinin ve sıcaklığının, sıvılaştırma prosesi ve biyopoliol özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Kullanılan biyokütlenin sıvılaştırılması için optimum koşulların 150°C’de, 6 saatlik reaksiyon süresi ile ve kütlece %50/%50’lik PEG/G karışımı içeren çözücü kullanımı ile sağlandığını tespit etmişlerdir. Bu koşullarda, biyokütlenin %78’inin sıvılaştırıldığı, elde edilen biyopoliolün hidroksil sayısının 650 mg KOH/g olduğu belirlenmiş ve viskozite ölçümlerine göre polioliün Newtonian tipi akış sergilediği ifade edilmiştir.

Literatürde, mısır sapı (Yan vd., 2010), portakal kabuğu artığı (Domingos vd., 2019), şeker kamışı küspesi (Nasar vd., 2010), okaliptüs ve çam ağaç parçaları (Ertaş vd., 2014), kaju fıstık kabuğu (Ionescu vd., 2012), hurma tohumları (Briones vd., 2011) ve daha birçok biyolojik kaynak kullanılarak PU köpükler için biyopolioller başarıyla üretildiği görülmektedir. Bu lignoselülozik malzemelerin doğal polimerler olmaları ve çok sayıda hidroksil grubu içermeleri, biyopoliol eldesin için onları potansiyel potasyel aday haline getirmektedir.

3.2.2. Asit katalizli solvotermal sıvılaştırma ile sentezlenen biyopoliolden biyoSPK eldesi çalışmaları

Bilir vd. (2013), yer fıstığı kabuğundan, PEG/EtG çözücü sisteminde, SA katalizörlüğünde, 160°C’de ve 120 dakikalık reaksiyon ile elde ettikleri biyopoliolden SPK sentezlemişlerdir. Elde ettikleri SPK’yı 80 mesh partikül boyutuna ve altına öğütmüşler ve adsorbsiyon çalışmasında kullanmak için HCl çözeltisi içerisinde 140°C’de 6 saat boyunca karıştırarak ön muamele işlemi gerçekleştirmişlerdir. Anyonik bir boyar madde olan Remazol Brillan Blue R boyası ile birçok parametre dikkate alınarak adsorpsiyon çalışması gerçekleştirmişlerdir. Boyar madde adsorbsiyonun artan boyar madde başlangıç derişimi, sıcaklık ve iyonik şiddet ile arttığını, artan pH ile ise azaldığını tespit etmişlerdir. Kinetik çalışmalara göre ise adsorbsiyon sürecinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğunu belirlemişlerdir. Elde edilen biyoSPK’nın, atık sulardan boya kirliliğinin giderilmesi için alternatif bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Zhang vd. (2013), okaliptüs ağacı tozunu, PEG/G (4/1, w/w) çözücü sisteminde, SA katalizörlüğünde (%3), 5/1 (w/w) çözücü/katı oranında, 160°C’de ve 120 dakikalık reaksiyon ile elde ettikleri biyopoliolden SPK üretmişler ve bu köpüğün termal özelliklerini ve toprağa gömme deneyi ile biyobozunurluğunu incelemişlerdir. Elde edilen biyopoliolün hidroksil sayısının 330,3 mg KOH/g, asit sayısının 19,2 mg KOH/g ve sıvılaştırma veriminin %96,5 olduğunu bulmuşlardır. Biyo bozunurluk deneyi ile 12 ay sonunda köpüğün hücre morfolojisinin neredeyse tamamen bozulduğunu ve bu süre zarfında biyopoliol ile hazırlanmış SPK için biyobozunma kaynaklı kütle kaybının petrol temelli poliollerle hazırlanan SPK’ye kıyasla çok daha fazla olduğunu ifade etmişlerdir.

Wang vd. (2013), talaş tozunu, mikrodalga destekli asitle sıvılaştırma yöntemi ile SA katalizörlüğünde farklı çözücüler kullanarak sıvılaştırmışlardır ve bu biyopoliollerden SPK’lar sentezlemişlerdir. Hekzan gibi hidrofobik çözücülerin sıvılaştırma üzerine etkisinin olmadığını, metanol ve etanol gibi çözücülerin ise talaş tozunu parçalamakta yüksek aktivite gösterdiğini ifade etmişlerdir. Katalizör ve şişirici ajan (su) miktarı ile biyopoliol/PEG oranının SPK’ların mikro yapıları üzerine etkisi incelenmiştir. Şişirici ajan miktarının 0,2-0,3 g ve katalizör miktarının 0,05-0,1 g olması durumunda optimum mikro yapıya sahip köpüğün elde edildiği tespit edilmiştir.

Gama vd. (2017), kahve telvesinden elde ettikleri biyopoliol ile biyodizel üretiminin yan ürünü olan ham gliserini farklı oranlarda karıştırarak bir dizi SPK sentezlemişler ve bunların fiziko-mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) spektrometresi ile SPK'ların kimyasal yapıları incelenmiş ve formülasyonlardaki izosiyanat ve polioliol içeriklerinin değişmesine rağmen, FTIR profillerinde farklılıklar gözlenmemiştir. En küçük ortalama hücre boyutu ham gliserin kullanıldığında elde edilmiş, gliserin biyopolioliol harmanındaki biyopolioliol miktarı arttıkça elde edilen SPK'ların hücre boyutları da artmıştır. Bunun nedeninin ise ham gliserindeki serbest yağ asitlerinin ikinci bir yüzey aktif madde olarak davranmasından kaynakladığını belirtmişlerdir. Diğer yandan, sadece biyopolioliol ile elde edilen SPK'nın da basma mukavemet değeri diğerlerinden çok daha yüksek olduğu da ifade edilmiştir. Köpüklerin ısı iletkenlik değerlerinde büyük farklılıklar görülmezken, akustik özelliklerinde önemli gelişmeler belirlenmiştir.

Zhang vd. (2017), fıstık kabuğundan elde ettikleri biyopolioliol ile farklı şişirici ajanlar kullanarak SPK'lar sentezlemişlerdir. Şişirici ajan tipinin ve miktarının, izosiyanat indeksinin ve artan katalizör miktarının köpüğün özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Elde edilen biyopolioliolün hidroksil sayısının 451,9 mg KOH/g, asit sayısının 8,9 mg KOH/g ve renginin de siyah olduğunu tespit etmişlerdir. Su ile şişirdikleri SPK'ların yoğunlukları ile izosiyanat indekslerini ilişkilendirmişler ve en uygun köpüğün, izosiyanat indeksi 1,05-1,10 aralığında olduğunda elde edildiğini belirlemişlerdir. Yine su ile şişirilen köpüklere artan oranlarda katalizör eklemişler ve yüksek oranda katalizörün jelleşme ve şişme reaksiyon dengesini bozduğu için köpüğün yapısında büyük boşluklar olduğunu görmüşlerdir. En uygun katalizör miktarının ise %1 olduğunu belirtmişlerdir. Artan su miktarı ile köpüğün yükselmesi artarken, yoğunluğu azalmış ve en uygun su oranının %2-2,5 olduğu ifade edilmiştir. Petrol eteri ile şişirilen SPK'nın su absorpsiyonunun yüksek kapalı hücre yapısı sayesinde su ile şişirilenden çok daha az olduğu tespit edilmiştir.

Domingos vd. (2019), portakal kabuklarından biyopolioliol elde ettikleri çalışmada, sıvılaştırma çözücüsü olarak EtG/G (w/w, 1/1) ve katalizör olarak çözücü kütlesine göre %3 oranında SA kullanmışlardır. 180°C'de ve 60 dakika süreyle yürütülen sıvılaştırma için çözücü/katı oranı 9/1 olarak seçilmiştir. Grup, izosiyanat oranının, katalizör, yüzey aktif madde ve şişirici gaz miktarının, bu polioliolle elde ettikleri SPK'ların fiziksel-mekanik özelliklerini nasıl değiştirdiğini incelemiş, yüksek izosiyanat indeks

değerlerinde elde edilen köpüklerin fiziksel-mekanik özelliklerinin arttığını, artan katalizör miktarının yoğunluğu düşürdüğünü fakat basma mukavemeti ve Young modülünü artırdığını belirlemişlerdir. Artan şişirici gaz miktarı yoğunluk, basma mukavemeti ve Young modülü değerlerini düşürmüş, ayrıca artan yüzey aktif madde miktarı basma mukavemetini artırırken, yoğunluğu değiştirmemiştir.

Mohammadpour ve Mir Mohamad Sadeghi (2020a), lignini SA katalizörü varlığında sıvılaştırma çözücüsü olarak PEG/G karışımını kullanarak mikrodalga destekli asitle sıvılaştırma yöntemi ile sıvılaştırmışlardır. Elde edilen biyopoliolün hidroksil sayısı 708 mg KOH/g olarak tespit etmişlerdir. Bu biyopoliol ile izosiyanat indeksini artırarak elde ettikleri biyoSPK'ların fiziko-mekanik özelliklerini incelemişlerdir. İzosiyanat indeksi 1 olduğunda hücrelerin düzensiz olduğunu fakat bu değer 2 olduğunda hücrelerin çok yüzlü ve daha düzenli olduklarını tespit etmişlerdir. Ayrıca izosiyanat indeksi 2 olduğunda ortalama hücre boyutunun azaldığını, buna karşın köpük yoğunluklarının ve spesifik basma mukavemet değerlerinin arttığını ifade etmişlerdir.

Jiang vd. (2022), mısır sapı, yer fıstığı kabuğu ve kızılçam kabuğu gibi 3 farklı biyokütleyi SA katalizörlüğünde farklı reaksiyon süreleri ve sıcaklıklarında sıvılaştırmışlardır. Mısır sapını, kütlece %20 SA varlığında 150°C'de ve 120 dakikada yaklaşık %95 verimle sıvılaştırmışlardır. Elde ettikleri 3 farklı biyopoliolden biyoSPK'lar sentezlemişler, biyopoliolün köpükteki mikrofaz ayrımına etkisini incelemek için köpük formülasyonuna artan oralarda 1,4-bütandiol (kütlece %5, %10 ve %15) eklemişlerdir. Mikrofaz ayrımı, sert ve yumuşak segmentler arasında oluşur. SPK'ların mekanik özellikleri, PU oluşumu sırasında mikrofaz ayrımının derecesi ve morfolojisi ile belirlenir. Jiang vd., bu biyopoliollerden sentezlenen biyoSPK'ların sahip olduğu hidrojen bağlarının petrol temelli polioli ile sentezlenen referans SPK'ya göre daha fazla olduğunu ifade etmişlerdir. Mısır sapından elde edilen biyopoliolü ile sentezlenen biyoSPK'nın basma mukavemet değerinin 168,18 kPa, %5 oranında 1,4-bütandiol ilave edilmiş köpüğün basma mukavemetinin ise 325,05 kPa olduğunu belirlemişlerdir, bunun da artan mikrofaz ayrımı ile ilgili olduğunu belirtmişlerdir. SEM görüntülerinden biyoSPK'ların kapalı hücre yapısında ve ortalama hücre boyutlarının benzer olduğu, 1,4-bütandiol varlığında hücrelerin açıldığı görülmüştür.

3.3. Deneysel Çalışmalar

3.3.1. Materyal

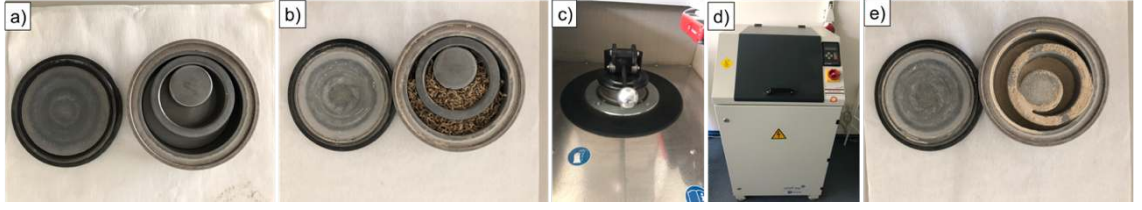
AKSS için kullanılan şeker pancar küspesi (ŞK) Kazım Taşkent Eskişehir Şeker Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Biyopoliol sentez ve karakterizasyon süreçleri için polietilen glikol-400 (PEG-400, TEKKİM Kimya), gliserol (G, Sigma-Aldrich), sülfürik asit (SA, %95-97, Merck), 1,4-dioksan (%99,8, Sigma-Aldrich), ftalik anhidrit (%99, Sigma-Aldrich), imidazol (%99,5, Sigma-Aldrich), piridin (ACS reagent, Merck), sodyum hidroksit (ACS reagent, Merck), potasyum hidroksit (ACS reagent, Merck), etil alkol (Merck), kalitatif yuvarlak süzgeç kağıdı (616 md, No.2, Macherey-Nagel), silikon yağı (Rhodorsil Oils 47, VWR Chemicals), potasyum hidrojen ftalat (%99,9, Merck), aseton (ACS reagent, Fluka), baryum klorür (%99,9, Sigma-Aldrich) satın alma yolu ile temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan saf su ise laboratuvarımızda üretilmiştir.

SPK sentezi için tetrametiletilendiamin (TEMED, %99, Merck), dibutil kalay dilaurat (DBTDL, %95, Merck), siklopentan (%98, Merck), genişleyebilir grafit (genişleme oranı 275-325 mL/g, partikül boyutu >300 µm, Sigma-Aldrich) ve dimetil metil fosfonat (DMMP, %98, Sigma-Aldrich) satın alma yolu ile temin edilmiştir. Ayrıca petrol temelli polioliol Polyol GL-400 (360-400 mg KOH/g, fonksiyonelite 3, viskozite 260-430 cP 25°C) Flokser Kimya A.Ş., polimerik izosiyanat (pMDI, NCO içeriği %31,5) ve Tegostab B 8476 (yüzey aktif madde, yoğunluk 1,062 g/cm³) ise Ravago Petrokimya tarafından sağlanmıştır.

3.3.2. Metot

3.3.2.1. ŞK tozu eldesi ve kimyasal bileşim analizi

Fabrikadan temin edilen ŞK parçaları etüvde 48 saat boyunca 70°C'de kurutulduktan sonra PAL-M100M marka (ProLab Systems) halkalı değirmende öğütülmüştür. Örnekler halkalı metal öğütme haznesine (Şekil 3.2a ve b) yerleştirildikten sonra cihaza konulmuş (Şekil 3.2c ve d) ve 1 dakika boyunca öğütülmüştür. Öğütme sonrası toz haline getirilen örnekler (Şekil 3.2e), 63 µm tanecik boyutunun altında olacak şekilde elenmişlerdir (Retsch, AS 200) ve sınılaştırma deneylerinde bu boyutun altındaki ŞK'lar kullanılmıştır. Ayrıca ŞK'ların yüzey morfolojileri Hitachi TM3030 marka masaüstü tip taramalı elektron mikroskobu (SEM, Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezi) ile görüntülenmiş ve partikül boyutları belirlenmiştir.



Şekil 3.2. ŞK'nin öğütülme aşamaları

ŞK'nın nem miktarı ASTM E 1756-08 test standardına göre belirlenmiştir. Tartılan biyokütle 105°C'deki bir etüvde 12 saat boyunca bekletilmiştir. Kütle değişiminden yararlanılarak % nem içeriği belirlenmiştir. Kül miktarı ASTM E 1755-01 test standardına göre tespit edilmiştir. Kül miktarının belirlenmesi deneyi; önceden kurutulmuş biyokütle örneğinin 575±25°C'deki kül fırınında 3 saat boyunca yakılması, soğutulması, tartılması ve ardından aynı sıcaklıktaki kül fırınında 1 saat daha yakılıp tartılması basamaklarından oluşmaktadır. Sabit kalan kütle üzerinden % kül miktarı belirlenmiştir. Uçucu madde içeriği ASTM E 872-82 test standardına göre tespit edilmiştir. Kuru biyokütle örneği, sabit tartıma getirilmiş bir kroze içerisine alınmış ve kapağı kapatılmıştır. Kapağıyla birlikte 950°C'deki kül fırınında 7 dakika bırakılmıştır. Kroze dışarı çıkarılıp desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır. Sabit karbon içeriği ise bütün biyokütlenin nem, kül, uçucu madde ve sabit karbondan oluştuğu varsayılarak yüzde bileşimden diğer üçünün yüzdesi çıkarılarak belirlenmiştir.

ŞK içerisindeki hemiselüloz, selüloz, lignin, pektin ve diğer ekstraktlar literatüre göre belirlenmiştir (Yang vd., 2006). Biyokütlenin sahip olduğu ekstrakt miktarını belirlemek için 1,2 g kurutulmuş ŞK, 60 mL aseton ile 2 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Kalıntı soğutulduktan sonra süzölmüş ve sabit tartıma gelene kadar 105°C'deki etüvde kurutulmuştur. Ekstraksiyon öncesi ve sonrası kütle farkından ekstrakt miktarı hesaplanmıştır. Hemiselüloz miktarının belirlenmesi için aseton ile ekstraksiyon işlemine uğratılmış kuru ŞK tozunun 1 gramı, 150 mL 0,5M'lık NaOH çözeltisi içerisinde 80°C'de 3,5 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra karışım süzölüp, süzöntünün pH'ı saf su pH'sına gelinceye kadar saf su ile yıkanmış, ardından ŞK sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur. ŞK'nın bu uygulamadan önceki ve sonraki kütleleri arasındaki farktan hemiselüloz miktarı hesaplanmıştır. Lignin miktarının belirlenmesi için ekstraksiyon işlemine uğratılmış kuru ŞK tozunun 1 gramı üzerine 30 mL %98'lik SA çözeltisi dökülmüş ve ortam sıcaklığında 24 saat boyunca platform

çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra 100°C’de 1 saat boyunca karıştırılmadan kaynatılmıştır. Karışım soğuduktan sonra süzölmüş ve sülfat iyonu kalmayınca kadar saf su ile yıkanmıştır. Süzöntüdeki sülfat iyonunun varlığı %10’luk baryum klorür çözeltisi ile test edilmiştir. Kalıntı sabit tartıma gelene kadar 105°C’deki etüvde kurutulmuş ve kalıntı miktarı lignin miktarı olarak kaydedilmiştir. Son olarak selüloz ve pektin içeriği, bütün biyokütlenin yalnızca ekstrakt, selüloz, hemiselüloz, pektin ve ligninden oluştuğu varsayılarak ilk kütleden diğer üçünün kütlesi çıkarılarak belirlenmiştir (Yang vd., 2006; Mansora vd., 2019).

ŞK tozunun üst ısı değeri (higher heating value, HHV, MJ/kg) hesaplamak için elementel analiz verileri kullanılmıştır. ŞK’nın karbon, azot ve hidrojen içeriği LECO TruSpec elementel analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Oksijen miktarı ise biyokütlenin sadece C, H, N ve O içerdiği düşünülerek aradaki farktan hesaplanmıştır. Biyokütlenin üst ısı değeri Dulong formülasyonuna göre belirlenmiştir (Barbanera vd., 2018; Zhu vd., 2018).

$$\text{HHV} \left(\frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \right) = 0,338 \times C + 1,428 \times \left(H - \frac{O}{8} \right) \quad (3.1)$$

Burada; C, H ve O sırasıyla karbon, hidrojen ve oksijenin kütle yüzdelerini ifade etmektedir.

3.2.2.2. ŞK’dan biyopoliol eldesi

AKSS reaksiyonları, bir mekanik karıştırıcı monte edilmiş üç boyunlu 250 mL’lik bir balonda geri soğutucu altında, yağ banyosunda gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3). Çözücü bileşimi tüm deneyler için kütlece %80 PEG-400/%20 G oranına sabitlenmiş, SA miktarı da çözücü karışımının toplam kütlesi esas alınarak hesaplanmıştır. Ayrıca tüm deneyler için sıvılaştırma çözücüsü/ŞK tozu oranı, kütlece 4/1 olacak şekilde çalışılmıştır. İlk aşamada ŞK tozu ile sıvılaştırma çözücüsü 3 boyunlu balon içerisinde karıştırılmış, homojen bir karışım elde edildikten sonra balon hedef sıcaklığa sahip yağ banyosuna yerleştirilmiştir. Belirlenen deney sıcaklığına ulaşan reaksiyon karışımına SA katalizörü eklenmiş ve dönüşüm başlatılmıştır. Reaksiyon süresi boyunca karıştırma hızı 200 rpm olarak sabit tutulmuştur. Belirlenen reaksiyon süresi sonunda karışımlar, reaksiyonların sonlandırılması amacıyla zaman kaybetmeden buz banyosunda soğutulmuştur. Soğuyan reaksiyon karışımı 100 mL 1,4-dioksan/su (kütlece 8/2) çözücü karışımı ile seyreltilmiş

ve 2 saat daha mekanik olarak karıştırılmıştır. Karışım, kalıntıyı biyopoliolden ayırmak için nuche erleninden vakum altında süzölmüş, kalıntı tamamen temizlenene kadar seyrelme çözücüsü ile yıkanmış, ardından 105°C'deki etüvde 24 saat boyunca bekletilerek kurutulmuştur. Süzme işleminden elde edilen biyopoliol içerikli süzöntü döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaşana kadar buharlaştırılmış, çözücünün tamamen uzaklaştırıldığından emin olmak için 110°C'deki etüvde 12 saat daha bekletilmiştir.



Şekil 3.3. AKSS reaksiyon düzeneği

Sıvılaştırma verimi (SV), ŞK'nın önceki ve sonraki kütleleri arasındaki fark üzerinden Denklem 3.2'de verildiği gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Sıvılaştırma verimi (\%)} = 100 - \frac{\text{Kalıntı kütlesi}}{\text{Başlangıç ŞK tozu kütlesi}} \times 100 \quad (3.2)$$

3.3.2.3. Deneysel tasarım

MKT; yanıt yüzey yöntemleri arasında farklı değişkenlerin hedef bir parametre üzerindeki etkisini araştırmak için en çok tercih edilen tasarım metotlarından biridir. Bu çalışmada, 3 değişkenli ve 5 seviyeli deneysel tasarım, Minitab®19 istatistiksel yazılımı kullanılarak (Minitab Inc., Pennsylvania, USA) ŞK'dan biyopoliol eldesine ilişkin süreç parametrelerini optimize etmek için kullanılmıştır. Mevcut literatür bilgisi doğrultusunda değişkenler; katalizör miktarı (X_1), reaksiyon süresi (X_2) ve reaksiyon sıcaklığı (X_3) olarak seçilmiştir. (Soares vd., 2014; Zhang vd., 2019; Tran ve Lee, 2020). Değişkenler

için deney aralıkları ve bağımsız değişken seviyeleri Tablo 3.1’de açıklanmış, deneysel tasarım, deney sıralaması ve yanıt değerleri ise Tablo 3.2’te verilmiştir. Bu tasarım, 8 faktöriyel nokta, 6 yıldız nokta ve 3 tekrarlı bir merkez nokta olmak üzere toplamda 17 adet deneyden oluşmaktadır. Burada merkez noktalar sayesinde oluşturulan modelin eğriliği tespit edilirken faktöriyel noktalar sayesinde deneysel hatalar ve uyum eksikliği (lack of fit) tespit edilmektedir.

Elde edilen deneysel veriler, Minitab 19 yazılımı ile %95 güven düzeyinde varyans analizi (ANOVA) ile incelenmiştir. Oluşturulan modelin uygunluğu, belirlilik katsayısı R^2 , düzeltilmiş R^2 ve uyum eksikliği değerlendirilerek belirlenmiştir. Yanıt değişkeni (değerleri) için 3 boyutlu yüzey ve kontur grafikleri aynı yazılım kullanılarak görselleştirilmiştir. α değeri 3 faktörlü bir deney tasarımı için Denklem 1.3’e göre 1,68 olarak hesaplanmıştır, fakat sıvılaştırma veriminin daha geniş bağımsız değişken aralıklarındaki değişimini belirlemek için α değeri bu tasarımda 2 olarak sabitlenmiştir.

Tablo 3.1. Deney aralıkları ve bağımsız değişken seviyeleri

Bağımsız Değişkenler	Sembol	Aralık ve Seviyeler				
		-2 (α)	-1	0	1	2 (α)
Katalizör miktarı (% wt)	X ₁	2	3	4	5	6
Süre (dk)	X ₂	30	60	90	120	150
Sıcaklık (°C)	X ₃	120	140	160	180	200

3.3.2.4. Biyopoliol karakterizasyonu

Biyopoliollerin hidroksil sayıları ASTM D 4274-99 standardının D test metoduna göre belirlenmiştir. Bu yöntemle göre; 1-1,5 gram biyopoliol, 25 mL fitalasyon reaktifi (150 g ftalik anhidrit, 24,2 g imidazol ve 1000 g piridin ile oluşturulmuştur) ile çözüldükten sonra 105°C’de 15 dakika boyunca bekletilerek hidroksil gruplarının esterleşmesi sağlanmıştır. Çözelti etüvden çıkarılıp 4-5 dakika oda sıcaklığında soğutulduktan sonra üzerine 10 mL saf su eklenmiş ve daha önceden potasyum hidrojen ftalat primer standardına göre ayarlanmış 0,5 N’lik NaOH çözeltisine karşı titre edilmiştir. Dönüm noktası cam elektrotlu pH metre (Mettler Toledo S220-K SevenCompact) kullanılarak potansiyometrik olarak belirlenmiştir. Hidroksil sayısı ise mg KOH/g biyopoliol olarak Denklem 3.3’de verildiği gibi hesaplanmıştır.

Tablo 3.2. *Biyopoliol eldesi için MKT matrisi ve deneysel sıvılaştırma verimi (SV) sonuçları*

Deney No	Bağımsız değişkenler (Gerçek değerler)			Bağımsız değişkenler (Kodlanmış değerler)			Yanıt (Deneysel)	Yanıt (Tahmin edilen)
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃	SV (%)	SV (%)
S1	3	60	140	-1	-1	-1	71,06	71,13
S2	5	60	140	1	-1	-1	80,53	80,66
S3	3	120	140	-1	1	-1	76,12	77,38
S4	5	120	140	1	1	-1	82,42	83,61
S5	3	60	180	-1	-1	1	91,46	90,27
S6	5	60	180	1	-1	1	96,43	95,17
S7	3	120	180	-1	1	1	94,95	94,82
S8	5	120	180	1	1	1	96,49	96,42
S9	4	90	160	0	0	0	92,33	92,87
S10	2	90	160	-2	0	0	69,38 ^a	-
S11	6	90	160	2	0	0	96,63 ^a	-
S12	4	30	160	0	-2	0	82,04	83,16
S13	4	150	160	0	2	0	91,78	90,66
S14	4	90	120	0	0	-2	67,05	65,73
S15	4	90	200	0	0	2	96,35	97,66
S16	4	90	160	0	0	0	92,79	92,87
S17	4	90	160	0	0	0	92,18	92,87

^a Daha doğru bir model elde etmek için bu değerler aykırı değerler olarak kabul edilmiş ve modelden çıkarılmıştır.

$$\text{Hidroksil sayısı} \left(\frac{\text{mg KOH}}{\text{g biyopoliol}} \right) = \frac{(B_{\text{boş}} - A_{\text{örnek}}) \times N_{\text{NaOH}} \times 56,1}{m_{\text{biyopoliol}}} \quad (3.3)$$

Burada; $A_{\text{örnek}}$ sıvılaştırılmış biyopoliol için harcanan titrant hacmi, $B_{\text{boş}}$ standart çözelti için harcanan titrant hacmi, N_{NaOH} sodyum hidroksit çözeltisinin derişimi, $m_{\text{biyopoliol}}$ tartılan biyopoliolün kütlesidir.

Asit sayısı testi ASTM D 4662-08 standardının A test metoduna göre gerçekleştirilmiştir. Buna göre; 1,5 g biyopoliol 50 mL'lik kütlece 4/1 oranda 1,4-dioksan/su çözücü karışımında çözülmüştür. Biyopoliolün asit sayısı, potasyum hidrojen ftalat primer standardına göre ayarlanmış 0,1 M'lık KOH çözeltisi (etanolde) ile cam elektrotlu pH metre yardımıyla, mg KOH/g biyopoliol olarak Denklem 3.4'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Asit sayısı} \left(\frac{\text{mg KOH}}{\text{g biyopoliol}} \right) = \frac{(C_{\text{örnek}} - B_{\text{boş}}) \times N_{\text{NaOH}} \times 56,1}{m_{\text{biyopoliol}}} \quad (3.4)$$

Burada; $C_{\text{örnek}}$ sıvılaştırılmış biyopoliol için harcanan titrant hacmi, $B_{\text{boş}}$ standart çözelti için harcanan titrant hacmi, N_{KOH} potasyum hidroksit çözeltisinin derişimi, $m_{\text{biyopoliol}}$ tartılan biyopoliolün kütlesidir.

Biyopoliollerin içerdikleri su miktarları ASTM D 4672-18 test standardına göre Flokser Tekstil ve Kimya şirketi (Beylikdüzü/İstanbul) tarafından belirlenmiştir. Optimum koşullardaki reaksiyon için ŞK, biyopoliol ve reaksiyon kalıntısı için yapısal değişimlerini gözlemlemek amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektrometre (FTIR, Perkin Elmer Spektrum 200) kullanılmıştır. Optimum biyopoliolün bazı organik ve inorganik çözücülerdeki (hekzan, siklohekzan, toluen, dietil eter, tetrahidrofuran, PEG 400, aseton, etanol, gliserol, saf su) çözünürlük durumu tespit edilmiştir. 0,5 gramlık biyopoliol 10 mL’lik çözücünün üzerine enjekte edildikten sonra karıştırılmış ve 1 saat sonra çözünme davranışları incelenmiştir. Elde edilen biyopoliollerin viskoziteleri Brookfield DV3T Rheometer model viskozimetre ile 25°C’de ve 27 numaralı spindle kullanılarak belirlenmiştir. Karıştırma hızı 25 rpm’li artışlarla 25 rpm’dene kadar 250 rpm’e kadar artırılmıştır.

3.3.2.5. ŞKpol ile biyoSPK sentezi

BiyoSPK’lar tek-atış ve serbest yükselme yöntemine göre sentezlenmişlerdir (Şekil 1.6). Tüm deneyler için izosiyanat indeksi ($R_{\text{NCO/OH}}$) 1,1 olarak sabitlenmiş ve izosiyanat miktarları Denklem 3.5’e göre hesaplanmıştır. Tablo 3.3’te sunulan formülasyon içeriğine bağlı olarak Polyol GL-400, ŞK temelli biyopoliol (ŞKpol), Tegostab B 8476 (yüzey aktif madde), katalizörler (tetrametiletilendiamin ve dibutil kalay dilaurat, sırasıyla şişirme ve jelleşme katalizörü), saf su (kimyasal şişirici ajan) 400 mL’lik plastik enjektör içerisinde 2000 rpm karıştırma hızında 2 dk boyunca mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışımın üzerine hızlıca pMDI eklenmiş, 7-8 s daha aynı hızda karıştırılan ve köpürmeye başlayan sistem 21cm×21cm×6cm boyutlarındaki üstü açık metal kalıbın içerisine serbestçe yükselmesi için enjekte edilmiştir. Polimerleşme reaksiyonunun tamamlanması için elde edilen SPK’lar 4 gün boyunca oda sıcaklığında bekletilmiş, ardından analizler için standartlara uygun boyutlara kesilmişlerdir.

$$m_{\text{pMDI}}(\text{g}) = R_{\text{NCO/OH}} \times (\text{eşdg}_{\text{pMDI}}) \times \left(\frac{m_{\text{Polyol GL-400}}}{\text{eşdg}_{\text{Polyol GL-400}}} + \frac{m_{\text{biyopoliol}}}{\text{eşdg}_{\text{biyopoliol}}} + \frac{m_{\text{su}}}{\text{eşdg}_{\text{su}}} \right) \quad (3.5)$$

Burada; m_{pMDI} polimerik MDI’nın kütlesini, $R_{\text{NCO/OH}}$ poliölün OH molü başına izosiyanatın NCO gruplarının mol sayısını, $\text{eşdg}_{\text{pMDI}}$ MDI eşdeğer gram sayısını (g/eq),

$m_{\text{Polyol GL-400}}$ petrol temelli polioliün kütlesini, $m_{\text{biyopoliol}}$ biyopolioliün kütlesini, $eşdg_{\text{biyopoliol}}$ polioliün eşdeğer gram sayısını (g/eq), m_{su} suyun kütlesini ve $eşdg_{\text{su}}$ suyun eşdeğer gram sayısını (g/eq) ifade etmektedir.

Tablo 3.3. ŞKpol temelli biyoSPK formülasyonları

Bileşenler (php)		Köpük kodu					
		SPK	ŞPK20	ŞPK40	ŞPK60	ŞPK80	ŞPK100
Poliol	GL-400	100	80	60	40	20	-
	ŞKpol	-	20	40	60	80	100
Şişirici ajan	Su	3	3	3	3	3	3
Katalizör	TEMED	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	DBTDL	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
YAM	Tegostab B 8476	2	2	2	2	2	2
$R_{\text{NCO}}/_{\text{OH}}$	Ongronat 2100	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1

php: Ağırlıkça polioli başına parça
Toplam polioli miktarı 50 g olacak şekilde sabitlenmiştir.

3.3.2.6. ŞKpol temelli güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozit sentezi

Güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK'lar bir önceki başlıkta (başlık 3.3.2.5) anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Güç tutuşur özellik için polioli karışımına genişleyebilir grafit (EG) ve dimetil metilfosfanat (DMMP) eklenmiş (Tablo 3.4) ve elde edilen karışım 2 dk boyunca karıştırılmıştır.

Tablo 3.4. ŞKpol temeli güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitler formülasyonları

Bileşenler (php)		Köpük kodu						
		SPK	ŞPK50	ŞPK50/20E	ŞPK50/15E/5D	ŞPK50/10E/10D	ŞPK50/5E/15D	ŞPK50/20D
Poliol	GL-400	100	50	50	50	50	50	50
	ŞKpol	-	50	50	50	50	50	50
Alev geciktirici	EG	-	-	20	15	10	5	-
	DMMP	-	-	--	5	10	15	20
Şişirici ajan	Su	3	3	3	3	3	3	3
Katalizör	TEMED	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	DBTDL	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
YAM	Tegostab B8476	2	2	2	2	2	2	2
$R_{\text{NCO}}/_{\text{OH}}$	Ongronat 2100	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1

php: Ağırlıkça polioli başına parça
Toplam polioli miktarı 50 g olacak şekilde sabitlenmiştir.

3.3.2.7. BiyoSPK'ların karakterizasyonu

BiyoSPK'ların FTIR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 200 cihazının ATR ünitesi ile 4000-700 cm^{-1} aralığında alınmıştır.

Köpüklerin ısı iletkenlik değerleri, ASTM C-518 standardına uygun olarak (20×20×3) cm^3 hacminde kesilmiş örnekler ile, her örnek için 3 tekrarlı olacak biçimde, Linseis HFM 300 ısı akış ölçer cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Cihazın ortalama ölçüm sıcaklığı 24°C olacak şekilde üst plaka 38°C'ye alt plaka ise 10°C'ye ayarlanmıştır. Ölçüm öncesi cihaz, sertifikalı taş yünü ile kalibre edilmiştir.

SPK'ların basma mukavemet ölçümleri (10×10×3) cm^3 hacminde kesilmiş 3 farklı örnek ile gerçekleştirilmiş, ortalama değerler kullanılmıştır. Basma analizi Zwick/Roell marka ProLine model universal test cihazı ile ASTM D-1621 test standardına göre oda sıcaklığında, 650 mm/dk basma hızında ve %10 sıkıştırmada gerçekleştirilmiştir.

SPK'ların görünür yoğunluk ölçümleri (5×3×3) cm^3 hacminde kesilmiş 3 örnek ile ASTM D-1622 test standardına göre gerçekleştirilmiştir. Örnekler tartıldıktan sonra kesin boyutları kumpas ile ölçülmüş ve ardından yoğunlukları belirlenmiştir. Aynı köpük örnekleri ile açık/kapalı hücre oranları Micromeritics marka AcuPyc II 1340 model gaz değişimli otomatik piknometre ile ASTM D-6226 test standardına göre belirlenmiş ve sonuçlar 3 örneğin ortalaması olacak şekilde verilmiştir.

Yükselme yönüne dik olacak şekilde ince dilimler halinde kesilen köpüklerin yüzey morfolojileri, Carl Zeiss marka Ultra Plus model Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) kullanılarak 5 kV hızlandırma geriliminde incelenmiştir. Köpüklerin yüzeyleri elektriksel iletkenlik sağlamak için altın/platin ile kaplanmıştır. Yarı kantitatif elementel analizler (örneklere kaplama uygulamaksızın), SEM cihazına monte edilmiş Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometrik (EDX) dedektör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen görüntülerden SPK'ların ortalama hücre boyutları, ImageJ programı kullanılarak ASTM D3576-15 test standardına göre belirlenmiştir.

SPK'ların termogravimetrik analizleri (TGA, Eskişehir Teknik Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi) TA Instruments marka Q600 SDT model cihaz kullanılarak, 30°C'den 800°C'ye 10°C/dk'lık bir ısıtma hızında ve azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 8-10 mg'lık köpük örneği tartılmış ve alümina krozeze yerleştirilmiştir.

ŞKpol temelli biyoSPK'ların bozunur nitelikte olup olmadıkları hızlandırılmış abiyotik test ile incelenmiştir (Skleničková vd., 2021). (1×1×1) cm^3 hacminde (0,3-0,5

g) kesilmiş kübik örnekler tartıldıktan sonra içerisinde 100 mL saf su bulunan sızdırmaz kapaklı cam kaplara tamamen batacak şekilde daldırılmıştır. Hızlandırılmış hidroliz testi 80°C’de 6 hafta boyunca sürdürülmüştür. Örnekler 2., 4. ve 6. haftalarda sudan çıkarılıp tamamen kurutulduktan sonra sabit tartıma gelene kadar 60°C’de kurutulup tartılmış ve ardından tekrar suya batırılmışlardır. Bozunurluk oranları Denklem 3.6’e göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{Abiyotik bozunurluk} = \frac{m_{\text{hafta}}}{m_{\text{ilk}}} \times 100 \quad (3.6)$$

Burada; m_{ilk} başlangıçtaki köpük bloğun kütlesi, m_{hafta} farklı haftalarda sudan çıkarılıp tartılan köpük bloğunun kütlesidir.

ŞKpol temelli biyoSPK’ların renk özellikleri, CM-26dG taşınabilir spektrofotometre (Konica Minolta, Japonya) ile tespit edilmiştir. Spektrofotometrenin dalga boyu 360 ile 740 nm arasında çalışacak şekilde ayarlanmıştır. Köpüklerin renk özellikleri kolorimetrik koordinatlara göre belirlenmiştir: açıklık (L^*), kırmızı/yeşil koordinat (a^*), mavi/sarı koordinat (b^*). Renk farklılıkları (ΔE^*), numunelerin renginin standartla sayısal olarak karşılaştırılması ile Denklem 3.7’e göre belirlenmiştir.

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (3.7)$$

Burada; L^* aydınlığı ($L^*=0$ siyah ve $L^*=100$ beyaz), a^* kırmızılığı veya yeşilliği ($a^*>0$ kırmızı ve $a^*<0$ yeşil) ve b^* sarılığı veya maviliği ($b^*>0$ sarı ve $b^*<0$ mavi) temsil etmektedir.

ŞKpol temelli biyoSPK’ların boyutsal kararlılıkları ASTM D-2126’ya göre analiz edilmiştir. $(5 \times 5 \times 3)$ cm³ hacminde kesilen köpük numuneleri, 14 gün boyunca -20°C ve 70°C sıcaklıklarda bekletilmiştir. Doğrusal boyutlardaki değişiklikler Denklem 3.8’e göre hesaplanmıştır.

$$\Delta \ell = \left(\frac{\ell - \ell_0}{\ell_0} \right) \times 100 \quad (3.8)$$

Burada; ℓ_0 ve ℓ sırasıyla köpük örneklerinin analiz öncesi ve sonrası ölçülen uzunluklarıdır. Ölçümler dört adet kübik numune kullanılarak yapılmış ve ortalama değerleri rapor edilmiştir.

ŞKpol temelli biyoSPK’ların su emme davranışları ASTM D2126 test standardına göre incelenmiştir. 15,6 cm³ hacminde kesilen kübik köpük örnekleri test öncesinde 3

saat boyunca 70°C sıcaklıktaki etüvde bekletilmiş ve tartılmıştır. Köpükler saf suya daldırılarak 24, 48 ve 76 saat bekletildikten sonra yüzey suyu kağıt havlu ile alınmış ve tartım yapılmıştır. Su emme değerleri Denklem 3.9'a göre belirlenmiş ve sonuçlar 4 örneğin ortalaması olacak şekilde verilmiştir.

$$\% \text{ Su emme} = \frac{m_{\text{son}} - m_{\text{ilk}}}{m_{\text{ilk}}} \quad (3.9)$$

Burada; m_{son} ve m_{ilk} sırasıyla su emme testi sonrası ve öncesinde tartılan köpük bloklarının kütleleridir.

Köpüklere ilişkin sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) analizleri, Concept Equipment cihazı ile (10×1×1) cm³ hacminde kesilmiş örnekler kullanılarak ASTM D2863 test standardına uygun şekilde gerçekleştirilmiştir.

BiyoSPK'ların yanma davranışlarının belirlenmesi amacıyla konik kalorimetre testleri ISO 5660-1 test standartına göre gerçekleştirilmiştir. Testten önce (10×10×3) cm³ boyutlarında kesilmiş tüm örnekler, %50 bağıl nem içeren 21°C'deki bir iklimlendirme kabininde 24 saat boyunca bekletilmiştir. Yakma öncesinde örnekler, kömürleşmiş örneği tutmak için alüminyum folyo ile sarılmış ve konik kalorimetre cihazında (Fire Testing Technology, East Grinstead, İngiltere) 35 kW/m² ısı akısı altında yatay konumda teste tabi tutulmuşlardır.

3.4. Bulgular ve Tartışma

3.4.1. ŞK karakterizasyonu

ŞK'nın kimyasal içeriğinin ve bazı diğer özelliklerinin belirlenmesi amacıyla çeşitli kimyasal analizler gerçekleştirilmiştir (Tablo 3.5). Şekil 3.4'te ŞK tozunun SEM görüntüsünü bulunmaktadır. Görselden görüldüğü gibi partiküller 63 µm'in altındadır.

ŞK'nın lignoselülozik içeriği poliol eldesi için önemlidir. Yapı içerisindeki selüloz, hemiselüloz, pektin, lignin ve ekstraktların miktarları sıvılaştırma verimini etkiler. Yüksek sıvılaştırma verimi için selülozik içeriğin fazla olması istenmektedir (Niu vd., 2011). Amorf selüloz, hemiselüloz ve ligninin sıvılaşması, amorf yapılarından dolayı sıvılaştırma sürecinin başlamasıyla hızlı bir şekilde gerçekleşir. Bunların aksine kristalin yapıdaki selüloz polimer zincirlerinin genellikle daha yavaş ve sürecin ilerleyen aşamalarında sıvılaşır (Lee vd., 2002; Liu vd., 2009; Zhang vd., 2012). Literatür incelendiğinde, ŞK'nın pektin içeriğinin %24 ile %50 arasında, hemiselüloz içeriğinin %24 ile %32 arasında, selüloz içeriğinin %22 ile %30 arasında lignin içeriğinin ise

%8'den daha az olduğu görülmektedir (Ziemiński vd., 2014; Adiletta vd., 2020). Bu çalışmada kullanılan ŞK'nın lignoselülozik içeriği, kalorifik değeri, elementel bileşimi ve endüstriyel analiz sonucunda elde edilen bileşim değerleri ile daha önce literatürde belirtilen değerler benzerdir (Šereš vd., 2005; Yılgin vd., 2010).

Tablo 3.5. ŞK'nin kimyasal kompozisyonu ve diğer bazı özellikleri

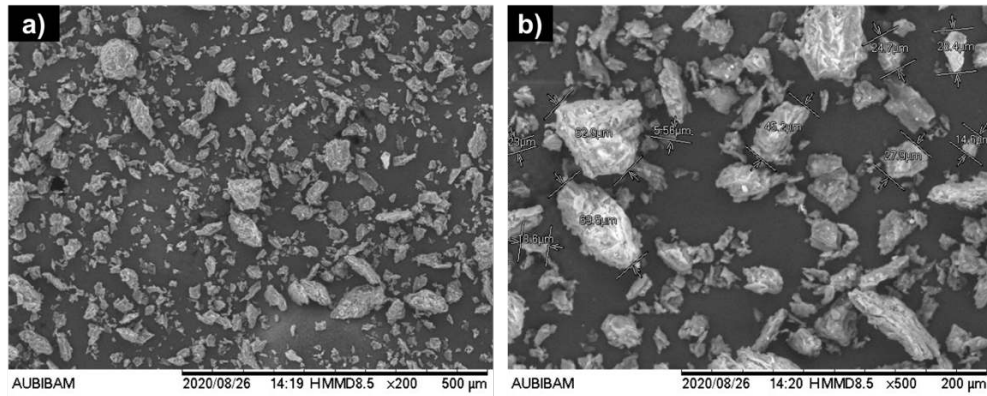
Özellik	Değer	Birim
Yığın yoğunluk	1,4632	g/cm ³
Lignoselülozik analiz		
Ekstrakt ^a	4,8±0,2	%
Selüloz + Pektin ^b	65,7	%
Hemiselüloz	25,6±1,9	%
Lignin	3,1±1,1	%
Endüstriyel analiz		
Nem	4,04±0,32	wt%
Kül	3,55±0,16	wt%
Uçucu madde	80,86±0,40	wt%
Sabit karbon ^c	11,55	wt%
Elementel analiz		
C	43,83	wt%
H	7,88	wt%
N	0,66	wt%
O ^d	47,63	wt%
Isıl değer		
Üst ısı değer	12,06	MJ/kg

^a Asetonda çözünen bileşikler

^b %Selüloz + %Pektin = 100 – (%Hemiselüloz + %Ekstrakt + %Lignin)

^c %Sabit karbon = 100 – (%Nem + %Kül + % Uçucu madde)

^d %O = 100 – (%C + %H + %N)



Şekil 3.4. ŞK'nin SEM görüntüsü; a) 200x'lik büyütme ve b) 500x'lik büyütme

3.4.2. İstatistiksel analizler

3.4.2.1. Modelin uygunluğu

Reaksiyon koşulları ve yanıt değeri (sıvılaştırma verimi, SV) Tablo 3.2'de verilmiştir. Sıvılaştırma veriminin oldukça yüksek olduğu ve sıvılaştırma koşullarına

bağlı olarak %69,38 ile %96,63 arasında değiştiği belirlenmiştir. En yüksek SV değeri 160°C, 90 dk ve %6 katalizör miktar koşullarında elde edilmiştir. %96,63'lük SV değeri ŞK'dan solvotermal sıvılaştırmayla biyopoliol eldesinin etkili ve uygulanabilir bir yöntem olduğunu kanıtlamaktadır.

ŞK gibi tarımsal ürün artıklarının biyokütle dönüşüm oranları genellikle %60 ile %95 arasında değişim göstermektedir. Jasiūnas vd. (2020), ŞK'yı en yüksek %80 oranında sıvılaştırabilmişlerdir. Bunun yanında mısır sapı %90 (Yan vd., 2008), şeker kamışı %93,1 ve pamuk sapı %87,9 (El-barbary ve Shukry, 2008), buğday samanı %90 (Wang ve Chen, 2007), yine buğday samanı yaklaşık %97 (Chen ve Lu, 2009), mısır koçanı %90 (Zhang vd., 2012), mantar tapa tozu %71 (Soares vd., 2014), kahve telvesi %70 (Soares vd., 2015), kolza tohumu küspesi, hurma çekirdeği, zeytin çekirdeği, mısır koçanı ve elma posası sırasıyla %84, %96, %92, %91 ve %97 (Briones vd., 2012) sıvılaştırma verimi ile sıvılaştırılan biyokütlelerdir.

Bu çalışmada ŞK dönüşümü ile süreç parametreleri arasındaki ilişkiyi gösteren regresyon denklemi Denklem 3.10'da gösterilmektedir.

$$y_{SV} = 92,87 + 2,785X_1 + 1,874X_2 + 7,987X_3 - 2,405X_1^2 - 1,490X_2^2 - 2,793X_3^2 - 0,825X_1X_2 - 1,157X_1X_3 - 0,425X_2X_3 \quad (3.10)$$

Bu denklemde; y_{SV} biyokütle dönüşümündeki sıvılaştırma verimini, X_1 katalizör miktarını, X_2 reaksiyon süresini ve X_3 ise reaksiyon sıcaklığını temsil etmektedir. Denklemdaki değişkenlerin pozitif katsayıları, çalışılan aralıktaki sıvılaştırma verimini arttırmada aynı yönlü etkiye işaret ederken negatif katsayılar ise SV'yi azaltan ters yönlü etkinin varlığını gösterir.

Yanıt yüzeyi ikinci dereceden modelinin varyans analizi (ANOVA) Tablo 3.6'da özetlenmiştir. Sıvılaştırma işlemi için matematiksel bir model oluşturulurken deneysel hatalardan dolayı yanlış yanıtlar alınabilir. Bu değerler, daha doğru/güvenilir bir model elde etmek için aykırı değerler olarak kabul edilir (Mateus vd., 2019). Deneysel sonuçlara daha iyi bir istatistiksel analiz yapmak için aykırı değer olarak kabul edilen S10 ve S11 deneyleri modelden çıkarılmıştır.

Model F-testi ile kontrol edilmiş ve modelin F değeri çok düşük bir olasılık değeriyle (p değeri <0,001) 57,6 olarak belirlenmiştir. Bu da modelin oldukça anlamlı olduğunu göstermektedir. p değerleri, her bir terimin model için anlamlı olup olmadığını tespit etmek için bir araç olarak kullanılır (Tan vd., 2011). Bir katsayı için p değeri

0,05'ten büyükse, incelenen terim genellikle önemsiz kabul edilir. Tablo 3.6'da gösterildiği gibi sırasıyla 0,204, 0,096 ve 0,486 olan katalizör miktarı ile reaksiyon süresi, katalizör miktarı ile reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ile reaksiyon sıcaklığının etkileşim katsayılarının p değerleri, bunların önemsiz olduğunu ifade etmektedir. Geri kalan terimler, p değerlerinin 0,05'ten düşük olması nedeniyle model için önemlidir. Uyum eksikliği (LOF), çalışılan modelin yeterliliği hakkında bilgi verir. Uyum eksikliğin p değerine göre (0,079) önemsizdir, bu nedenle önerilen model deneysel sonuçlara uyar ve bağımsız değişkenler yanıt (SV) üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Wang ve Liu, 2008; Hong vd., 2021).

Tablo 3.6. Sıvılaştırma veriminin regresyon modeli için varyans analizi (ANOVA)

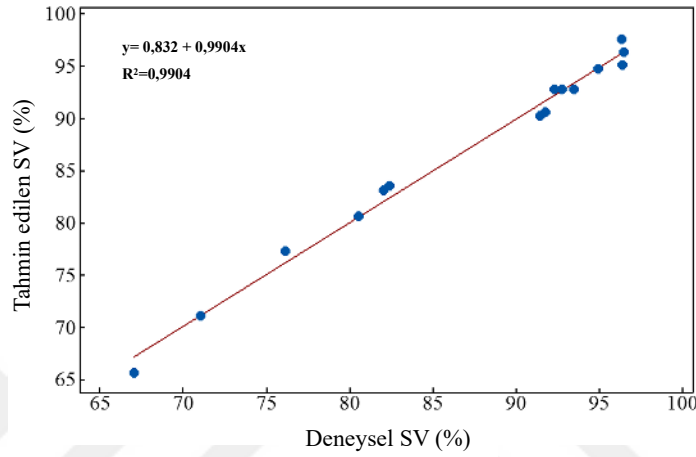
Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F-değeri	P-değeri	Önemi
Model	9	1321,54	146,84	57,57	0,000	Önemli
X ₁	1	62,05	62,05	24,33	0,004	Önemli
X ₂	1	56,18	56,18	22,02	0,005	Önemli
X ₃	1	1020,80	1020,80	400,21	0,000	Önemli
X ₁ ²	1	21,36	21,36	8,37	0,034	Önemli
X ₂ ²	1	42,63	42,63	16,71	0,009	Önemli
X ₃ ²	1	149,72	149,72	58,70	0,001	Önemli
X ₁ X ₂	1	5,45	5,45	2,13	0,204	
X ₁ X ₃	1	10,72	10,72	4,20	0,096	
X ₂ X ₃	1	1,45	1,45	0,57	0,486	
Error	5	12,75	2,55			
Uyum eksikliği	3	12,07	4,02	11,79	0,079	Önemsiz
Saf hata	2	0,68	0,34			
Toplam	14	1334,30				

R²=0,9904, Düzeltilmiş-R²=0,9732
Tahmin edilen-R²=0,8541, RSD=1,597

Regresyon katsayısının değeri ($R^2 = 0,9904$) üretilen modelin doğruluğunu ve güvenilirliğini gösteren başka bir kanıttır (Sidik vd., 2013). Bunun yanında tahmin gücünün (Tahmin edilen- $R^2 = 0,8541$) 0,5'ten büyük olması iyi bir model olduğu anlamına gelmektedir (Tan vd., 2011).

Modelin doğruluğunu artırmak için önemsiz olarak belirlenen terimler modelden çıkarılabilir. Ancak bu çalışmada, SV için 0,9904 R^2 değeri oldukça yüksek olduğu için bu terimler modelden çıkarılmamıştır (Tran ve Lee, 2020). Tüm sonuçlar dikkate alındığında, incelenen aralıkta ŞK'nın biyopoliole dönüşümü üzerinde en güçlü etkiye reaksiyon sıcaklığının sahip olduğu görülmektedir. Sıvılaştırma reaksiyon parametrelerinin önem sırası; reaksiyon sıcaklığı (X₃), katalizör miktarı (X₁) ve reaksiyon süresi (X₂) şeklindedir.

Elde edilen deneysel SV sonuçları ile Denklem 3.6'dan elde edilen tahmini sıvılaştırma verimi sonuçları Şekil 3.5'te karşılaştırılmaktadır. Genel olarak veri noktalarının regresyon çizgisine yakın olduğu görülmektedir ve bu da hata düzeyinin az olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca grafiğin yüksek bir korelasyon katsayısına ($R^2=0,9904$) sahip olması, yüksek güvenilirlikte tahmin yapılabileceğini göstermektedir (Sidik vd., 2013; Mateus vd., 2019).



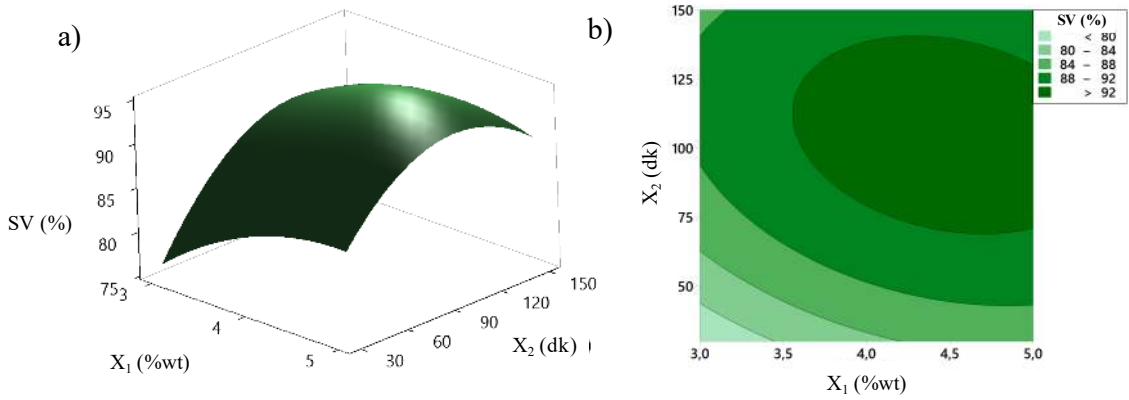
Şekil 3.5. Deneysel ve oluşturulan modele göre tahmin edilen SV değerlerinin karşılaştırılması

3.4.2.2. Sıvılaştırma veriminin optimizasyonu

Deneysel verilerden elde edilen regresyon denklemi (Denklem 3.6) temel alınarak, 3 boyutlu yanıt yüzey ve kontur grafikleri Minitab programı ile oluşturulmuş ve bu grafikler Şekil 3.6, 3.7 ve 3.8'de sunulmaktadır. Bu şekillerde faktörlerden birisi merkez noktada sabit tutulurken diğer iki spesifik faktörün bağımlı değişken üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen tüm grafiklerdeki eğri şekilleri, SV için maksimum bir yanıt olduğunu gösteren aşağıya doğru dış bükeydir.

Şekil 3.6, SV üzerine katalizör miktarı (X_1) ve/veya reaksiyon süresinin (X_2) etkileşimini göstermektedir. Şekil 3.6a'daki yüzey grafiği, iki bağımsız değişkenin alacağı farklı değerlere bağlı olarak yanıt değişkeninin alacağı değerleri ifade eder ve aralarındaki ilişkiyi göstermektedir. Hem katalizör miktarı hem de reaksiyon süresi arttığında, reaksiyonun başlangıcından itibaren SV değerinin arttığı görülebilir. Ayrıca katalizör miktarı veya reaksiyon süresi arttıkça SV'deki artış benzerdir, bu da her iki değişkenin de SV'yi neredeyse eşit şekilde etkilediğini göstermektedir. SV, katalizör miktarı %4-5 aralığında ve reaksiyon süresi 75-110 dakika aralığında olduğunda

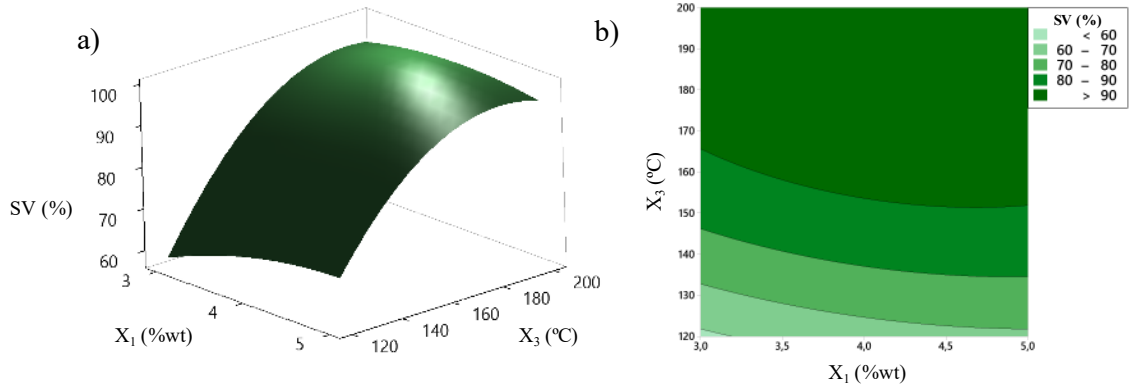
maksimum değere ulaşmıştır. Bu noktalardan sonra LY değerleri düşme eğilimi göstermeye başlamıştır. Önceki çalışmalarda belirtildiği gibi katalizör miktarı, biyokütlenin bozunma sürecinin hızını %3 ile %5 arasında hızlandırmaktadır (Zhang vd., 2012; Han vd., 2019). Şekil 3.6b'de, %92'den daha büyük SV değerine ulaşmak için katalizör miktarı ve reaksiyon süresinin sırasıyla %3,75 ve 70 dakikadan fazla olması gerektiği görülmektedir.



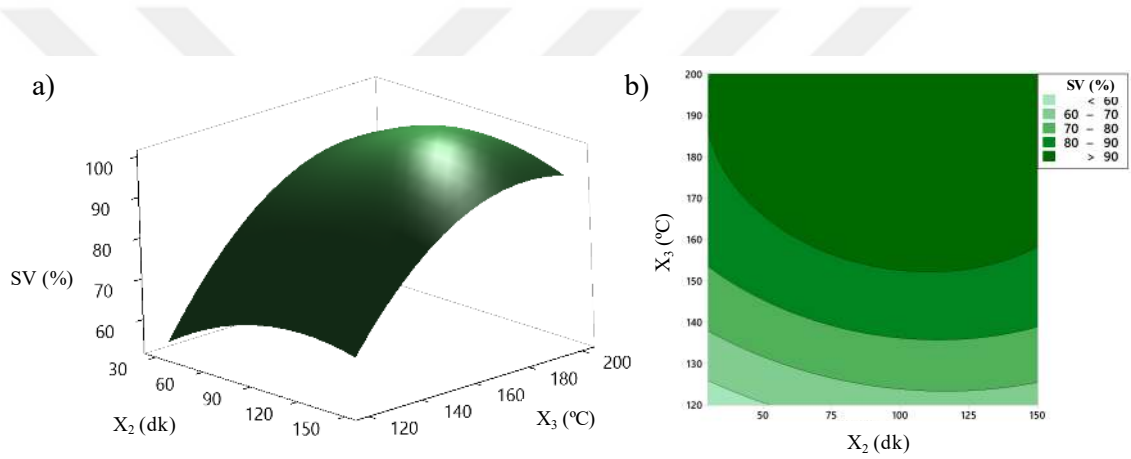
Şekil 3.6. SV'nin katalizör miktarı ve/veya reaksiyon süresine bağlılığını gösteren (a) 3 boyutlu yüzey yanıt ve (b) kontur grafikleri

SV üzerine katalizör miktarı ve/veya reaksiyon sıcaklığının etkileri Şekil 3.7a ve b'de görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığındaki artışın SV'yi çok hızlı bir şekilde arttırdığı şekillerde görülmektedir. SV değeri, katalizör miktarı ve reaksiyon sıcaklığı sırasıyla %4-5 ve 160-180°C aralığında olduğunda maksimum değere ulaşmaktadır. %4 katalizör varlığında reaksiyon sıcaklığı 130°C'den 170°C'ye çıkarıldığında, SV değeri %75'ten %96'ya artırılabilir. Sıcaklığın daha fazla artırılması durumunda SV değeri düşecektir. SV'deki bu düşüşün temel sebebi, yüksek sıcaklığın sıvılaştırılmış ürünler arasındaki yeniden polimerizasyona arttırmış olmasıdır (Hu vd., 2012; Ye vd., 2014; Zhang vd., 2019).

Reaksiyonun süresi ve sıcaklığının SV üzerine etkisi, Şekil 3.8a ve b'de gösterilmektedir. SV'yi arttırmada reaksiyon sıcaklığının öneminin reaksiyon süresinden daha fazla olduğu açıktır. SV değeri, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı yaklaşık 90 dakika ve 170°C'deyken maksimum olmaktadır. Çok yüksek sıcaklıklarda SV'nin düştüğü görülmektedir. Sıcaklığın yeniden polimerizasyona sebep olmasının etkisi burada da ortaya çıkmıştır.



Şekil 3.7. *SV'nin katalizör miktarı ve/veya reaksiyon sıcaklığına bağlılığını gösteren (a) 3 boyutlu yüzey yanıt ve (b) kontur grafikleri*



Şekil 3.8. *SV'nin reaksiyon süresi ve/veya reaksiyon sıcaklığına bağlılığını gösteren (a) 3 boyutlu yüzey yanıt ve (b) kontur grafikleri*

Sonuç olarak, ŞK'dan en yüksek verimle biyopoliol eldesi için optimum süreç parametreleri geliştirilen matematiksel model kullanılarak tespit edilmiştir. Buna göre; katalizör miktarının %4,25, reaksiyon süresinin 70 dakika ve reaksiyon sıcaklığının 170°C olduğu süreç parametrelerinde elde edilen matematiksel denklem kullanılarak %95 sıvılaştırma verimi veren koşullar optimum reaksiyon koşulları olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada, optimum süreç parametreleri belirlenirken yüksek sıvılaştırma verimi birincil hedef olarak seçilmiştir. Bunun dışında düşük enerji sarfıyatı, kısa zamanda sıvılaştırma ve elde edilen biyopoliolün hedef kullanım alanına uygun fizikokimyasal özelliklere sahip olması da diğer temel hedefler arasında olmalıdır.

3.4.2.3. Modele ilişkin doğrulama çalışmaları

Geliştirilen modelin doğruluğunu test etmek için belirlenen optimum süreç koşullarında (katalizör miktarı, %4,25; reaksiyon sıcaklığı, 170°C ve reaksiyon süresi 70 dakika), 5 tekrarlı olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 3.7’de paylaşılmıştır. Doğrulama deneyleri sonucunda sıvılaştırma verimi %95,1±0,6 olarak tespit edilmiştir. YYY kullanılarak elde edilen matematiksel model cevabı ile karşılaştırıldığında arasındaki farkın çok küçük olduğu ve deneysel hatanın %0,1 olduğu belirlenmiştir.

Tüm istatistiksel analiz sonuçları, süreç parametreleri ile yanıt (sıvılaştırma verimi) arasındaki ilişki hakkında iyi bir açıklama yapılabileceğini göstermektedir. Deneysel verilerden elde edilen ikinci dereceden polinomial denklem, çalışmada kullanılan aralık içerisinde farklı sıvılaştırma koşulları altında ŞK’dan biyopoliol eldesi verimini tahmin etmek için uygun bir model olarak tanımlanabilir. Bilgimiz dahilinde literatürde ŞK’dan AKSS yöntemi kullanılarak biyopoliolün elde edildiği iki adet bilimsel çalışma bulunmaktadır. Bunlardan ilkinde, Zheng vd. (2017) yaptıkları çalışmada ŞK’yı mikrodalga destekli AKSS yöntemi ile sıvılaştırmışlar ve elde edilen polioliün viskozite dışında bir fiziko-kimyasal özelliğini incelememişlerdir. Diğerinde ise Jasiūnas vd. (2020), aralarında ŞK’nın da bulunduğu 3 farklı biyokütleyi AKSS ile sıvılaştırmışlardır. Sıvılaştırma sürecinde ham gliserolün kullanıldığı bu çalışma sıvılaştırma parametrelerinin araştırılması bakımından oldukça kısıtlıdır ve ŞK’nın SV değerinin %80 olduğu belirtilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında, ŞK’dan biyopoliol eldesi için süreç optimizasyonu YYY’e göre başarıyla uygulanmış ve hesaplanan denklemin optimum reaksiyon koşullarının tahmini için istatistiksel olarak doğru ve güvenilir olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 3.7. Sıvılaştırma veriminin doğrulama deney sonuçları

Deney	Katalizör oranı (%)	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)	Sıvılaştırma Verimi (%)	Hata oranı (%)
Model Doğrulama	4,25	70	170	95 95,1±0,6	0,1

3.4.3. Biyopoliollerin fiziko-kimyasal özellikleri

Bu çalışmanın ana hedeflerinden biri; kimyasal zenginliğine rağmen sadece hayvan besisi yemi olarak kullanılan ŞK’yı biyorafineri konsepti temelinde değerli bir ürün olan biyopoliolle dönüştürmek ve bunu bir SPK formülasyonunda kullanabilmektedir. ŞK,

poliüretan endüstrisinin en önemli girdilerinden biri olan poliollere dönüştürülebilen, yıllık milyonlarca ton kalıntısı olan endüstriyel bir biyolojik artıktır (Pavier ve Gandini, 2000). Bu bağlamda, biyopoliollerin hidroksil sayısı, asit sayısı ve viskozitesi gibi özellikleri, bunların kullanım potansiyellerini ortaya koymada en önemli özelliklerdir.

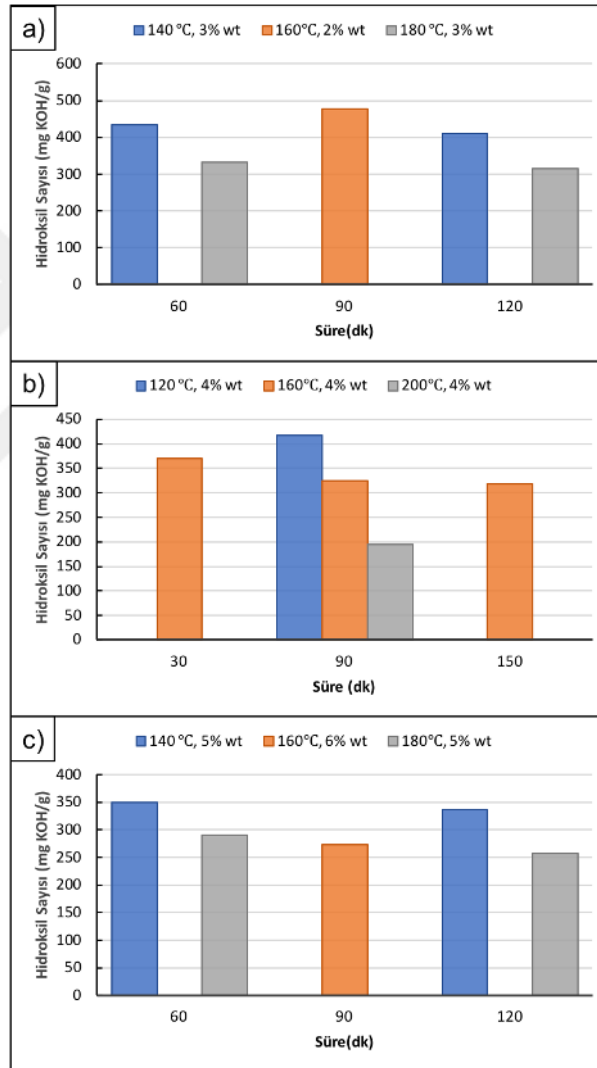
3.4.3.1. Hidroksil sayısı

Poliol bir karışımdır ve bu karışımdaki makromoleküller üzerindeki hidroksil grupları, elde edilen SPK'nın fiziko-mekanik özelliklerinin belirlenmesinde çok önemli rol oynarlar.

Bu çalışmada kullanılan sıvılaştırma çözücüsü (%80 PEG400/%20 G) için hidroksil sayısı (HS) 577,8 mg KOH/g olarak belirlenmiş, ŞK olmadan merkez nokta koşullarında (%4 katalizör, 90 dakika ve 160°C) gerçekleştirilen kontrol deneyinde ise HS değeri 327,5 mg KOH/g olarak tespit edilmiştir. Kontrol deneyinde SV'nin düşmesinin SA varlığı ve yüksek reaksiyon sıcaklığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Alkol üzerindeki OH grupları asit ile protonlanarak su molekülü olarak yapıdan ayrılmış (dehidrasyon) ve HS değeri düşmüştür (Hu vd., 2014).

Şekil 3.9, elde edilen biyopoliollerin HS'leri üzerine sıvılaştırma parametrelerinin etkilerini göstermektedir. %3 katalizör varlığında, sıcaklığın 140°C'den 180°C'ye çıkması ve/veya reaksiyon süresinin 60 dakikadan 120 dakikaya çıkarılması HS değerlerinde düşüşlere sebep olmuştur (Şekil 3.9a). %2 katalizör varlığında, 160°C ve 90 dakikalık reaksiyon koşullarında ise HS, en yüksek değeri olan 476,7 mg KOH/g'a ulaşmıştır. %4 katalizör varlığında ve 160°C'de, reaksiyon süresindeki artış (30, 60 ve 150 dakika) HS değerinde bir miktar azalmaya sebep olmuş, bunun yanında 90 dakikalık reaksiyonlarda sıcaklık artışı, (120, 160 ve 200°C) HS değerini önemli ölçüde düşürmüştür (Şekil 3.9b). Sıcaklık artışı ile gözlenen bu düşüşün arkasındaki temel sebep ısı-oksidatif bozunma olarak gösterilebilir (Wang ve Tuohedi, 2020). Şekil 3.9c incelendiğinde ise %5 katalizör varlığında, sıcaklığın 140°C'den 180°C'ye çıkması ve/veya sürenin 60 dakikadan 120 dakikaya çıkması HS değerinde düşüşe sebep olmuştur. %6 katalizör varlığında, sıcaklığın 160°C ve sürenin de 90 dakika olduğu reaksiyon koşullarında HS değeri 273,5 mg KOH/g olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde reaksiyon sıcaklığı ve katalizör miktarının HS üzerine etkisinin reaksiyon süresinden daha önemli olduğu ifade edilebilir. SV değerleri esas alınarak

belirlenen optimum koşullarda (katalizör miktarı %4,25, reaksiyon sıcaklığı 170°C, reaksiyon süresi 70 dakika) HS değeri 299,8±3,6 mg KOH/g olarak belirlenmiştir. SPK eldesi için kullanılacak bir poliol için uygun HS aralığının poliolün diğer özelliklerine de bağlı olarak genellikle 150-600 mg KOH/g aralığında olması istenmektedir (Ionescu, 2005; Zhang vd., 2019). Bu noktada, ŞK'nın sıvılaştırılmasıyla elde edilen tüm biyopoliollerin SPK formülasyonlarında kullanım için yeterli HS değerine sahip olduğu söylenebilir.

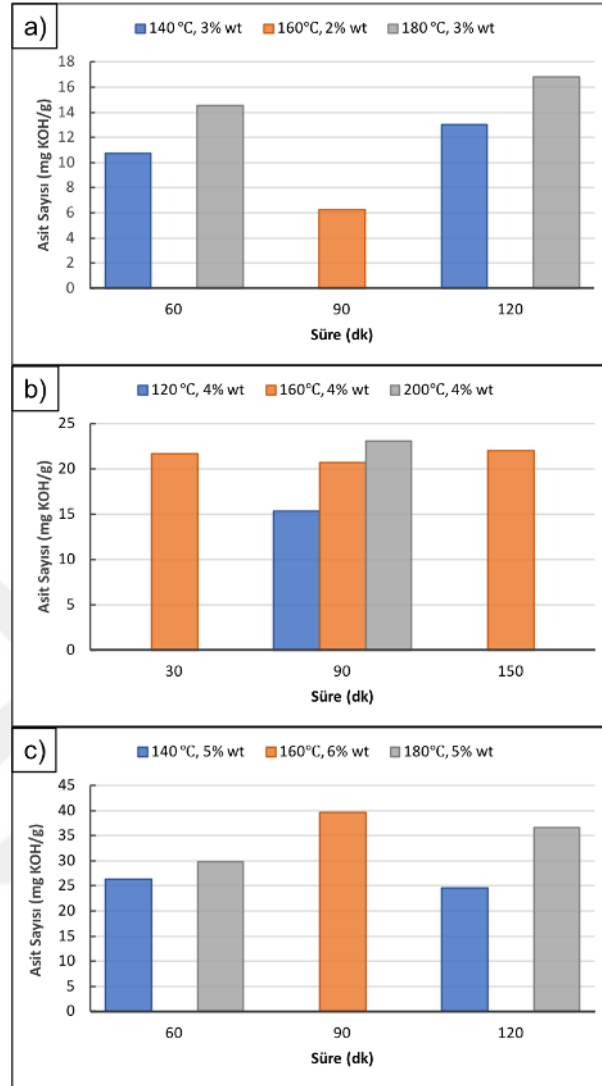


Şekil 3.9. Sıvılaştırma parametrelerinin hidroksil sayısı üzerine etkisi (Kontrol deneyi ile elde edilen poliolün HS değeri 577,8 mg KOH/g'dır.)

3.4.3.2. Asit sayısı

Poliolün asit sayısı (AS), polimerizasyon reaksiyonları üzerindeki etkisinden dolayı önemli bir parametredir. Lignoselülozik materyallerin solvotermal sıvılaştırma reaksiyonları genellikle asit katalizörlüğünde gerçekleştirildiğinden elde edilen sıvı ürünler asidiktir. Poliölün içindeki asit, poliüretan oluşum reaksiyonlarında katalizör görevi gören üçüncül aminler ile amonyum tuzları oluşturur ve onların katalitik aktivitelerini düşürür/ortadan kaldırır (Ionescu, 2005). Bu yüzden; SPK sentezi öncesinde eğer poliölün AS'si yüksek ise NaOH, Na₂CO₃, Mg(OH)₂, MgO gibi bazik sulu çözeltiler ile seyreltilmesi, bu değerin düşürülmesi gerekmektedir (Zhang vd., 2013; Kosmela vd., 2019; Amran vd., 2019). Polihedral morfolojiye sahip bir SPK'nın sentezlenmesi için AS değerinin 5 mg KOH/g'dan daha az olması gerekmektedir (Lee ve Lee, 2016).

Şekil 3.10, sıvılaştırma parametrelerinin AS değerleri üzerine etkilerini göstermektedir. %3 katalizör varlığında, sıcaklığın 140°C'den 180°C'ye çıkması ve/veya sürenin 60 dakikadan 120 dakikaya çıkması AS değerinde artışa sebep olmuştur (Şekil 3.10a). Katalizör miktarının %2'ye düştüğü 160°C ve 90 dakika koşulları için ise AS 6,23 mg KOH/g ile en düşük değerini almıştır. Katalizör miktarının %4'e sabitlendiği 90 dk'lık reaksiyonlarda (Şekil 3.10b), reaksiyon sıcaklığının arttırılmasıyla birlikte (120, 160 ve 200°C) biyopoliollerin AS değerleri de artmıştır. AS'deki bu artışın reaksiyon sıcaklığındaki artışın etkisiyle selülozik yapıların ŞK'dan ayrılarak oluşturdukları organik asitlerden kaynaklandığı söylenebilir (Lee vd., 2002; Pan vd., 2012). Katalizör miktarının %4'e ve reaksiyon sıcaklığının 160°C'ye sabitlendiği reaksiyon koşullarında artan reaksiyon süresinin (30, 60 ve 90 dakika) AS üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir (Şekil 3.10b) %5 katalizör varlığında ise hem 60 hem de 120 dakikalık reaksiyon süreleri için sıcaklığın 140°C'den 180°C'ye çıkması AS değerinde artışa sebep olmuştur (Şekil 3.10c). Katalizör miktarının %6'ya çıktığı 160°C ve 90 dakika koşullarında ise AS, 39,66 mg KOH/g ile en yüksek değeri almıştır. Sonuç olarak, AS üzerine katalizör miktarı etkisinin hem reaksiyon sıcaklığının hem de reaksiyon süresinin etkisinden daha fazla olduğu söylenebilir. Bu çalışmada elde edilen biyopoliollerin AS değerleri (10,7-39,7 mg KOH/g) literatürdeki emsal çalışmalarda elde edilen değerler ile benzerdir (Hu vd., 2012; Luo vd., 2013; Hu vd., 2014). Optimum koşullarda gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen biyopoliölün AS değeri 29,9±1,1 mg KOH/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.10. Sıvılaştırma parametrelerinin asit sayısı üzerine etkisi (Kontrol deneyi ile elde edilen poliölün asit sayısı değeri 26,12 mg KOH/g'dır.)

3.4.3.3. Viskozite ve reolojik özellikler

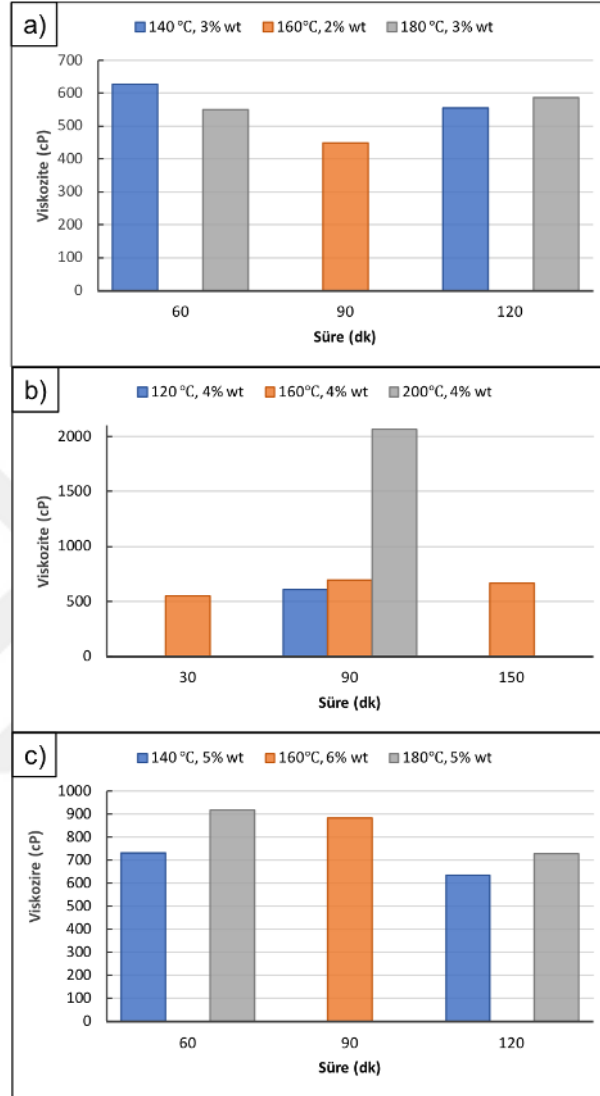
Viskozite, poliollerin hem reolojik davranışlarının incelenmesinde hem de poliüretan köpüklerin eldesi için uygunluklarının değerlendirilmesinde önemli özelliklerdendir (Soares vd., 2015). Çok yüksek viskoziteye sahip poliollerin, poliüretan köpük bileşenlerinin karıştırılmasını zorlaştırmasından dolayı polimerizasyon reaksiyonu üzerine olumsuz etkileri vardır.

Şekil 3.11, sıvılaştırma parametrelerinin viskozite değeri üzerine etkilerini göstermektedir. Sıvılaştırma çözücüsünün viskozitesi 158 cP olarak bulunurken, kontrol deneyi sonucunda elde edilen poliölün viskozitesi 262 cP olarak belirlenmiştir. %3

katalizör varlığında, reaksiyon sıcaklığının etkisinin reaksiyon süresine bağlı olarak değiştiği, 60 dakikada sıcaklık artışının viskoziteyi bir miktar azalttığı, buna karşın 120 dakikada bu durumun tersine değiştiği görülmüştür. Katalizör miktarının %2'ye düşmesi ile 90 dakikalık reaksiyon süresi için viskozite belirgin bir miktar azalmıştır (Şekil 3.11a). %4 katalizör varlığında, 160°C'de artan reaksiyon süresi ile birlikte viskozite değeri ilk olarak belirgin bir biçimde artmış, 30 dakika için 547,5 cP olan viskozite değeri 90 dakikalık reaksiyon için 695,1 cP olmuştur. Aynı koşullarda reaksiyon süresinin 150 dakikaya çıkması ise viskozitenin 661,3 cP'ye düşmesine neden olmuştur. 90 dakikalık reaksiyon süresinde sıcaklığın 120°C'den 200°C'ye çıkmasıyla viskozite 605 cP'den 2065 cP'ye kadar artmıştır (Şekil 3.11b). Yüksek sıvılaştırma sıcaklıklarında oluşan dallanmış, halkalı oligogliserol yapılar ve makromoleküller nedeniyle polimer zincirlerinin hareketlilikleri azalmakta ve bu da viskozite artışına neden olmaktadır (Li vd., 2014; Soares vd., 2014). Şekil 3.11c, kütlece %5 ve %6 katalizör içeren koşullar için sıcaklık ve reaksiyon süresine bağlı olarak viskozite değişimini göstermektedir. Hem 60 hem de 120 dakikalık reaksiyonlar için sıcaklığın 140°C'den 180°C'ye çıkmasıyla viskozite artarken, aynı sıcaklıklar için artan süre viskoziteyi bir miktar azaltmıştır. Sonuç olarak yüksek sıcaklık ve yüksek katalizör miktarının viskoziteyi artıran parametreler olduğu ifade edilebilir. Optimum koşullarda elde edilen biyopoliolün viskozitesi 643,8±23,7 cP olarak belirlenmiştir. Zheng vd. (2017), ŞK'yı mikrodalga destekli yöntem ile sıvılaştırdıkları çalışmada elde ettikleri biyopoliollerin viskozite değerlerinin poliüretan köpük sentezine izin vermeyecek kadar yüksek olduğunu ifade etmişlerdir. Bu tez çalışmasında elde edilen optimum koşul biyopoliolünün viskozite değerinin ise literatürdeki emsal çalışmalardakiler ile benzer (Briones vd., 2011; Hu vd., 2014; Soares vd., 2015) ve SPK sentezi için uygun olduğu söylenebilir.

Elde edilen biyopoliollerin reolojik özellikleri incelenmiş ve akış diyagramları Şekil 3.12'de sunulmuştur. Şekil 3.12a-c kayma hızına karşı kayma gerilimi, Şekil 3.12d-f'de ise kayma hızına karşı viskozite değişimleri gösterilmektedir. Kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki ilişkiden sıvının reolojik özellikleri hakkında bilgi sahibi olunmaktadır. Eğer bir sıvı doğrusal bir akış sergiliyorsa Newton tipi sıvı, doğrusal bir akış sergilemiyorsa Newton tip olmayan sıvı olarak kategorize edilebilir (Krishnan vd., 2010). Elde edilen tüm biyopolioller için kayma gerilim değerleri artarken kayma hızında da doğrusal bir artış görülmüştür. Bununla birlikte artan kayma hızlarında da

viskozitelerin değişmemesi elde edilen tüm biyopoliollerin Newton tipi sıvılar olduğunu göstermektedir.

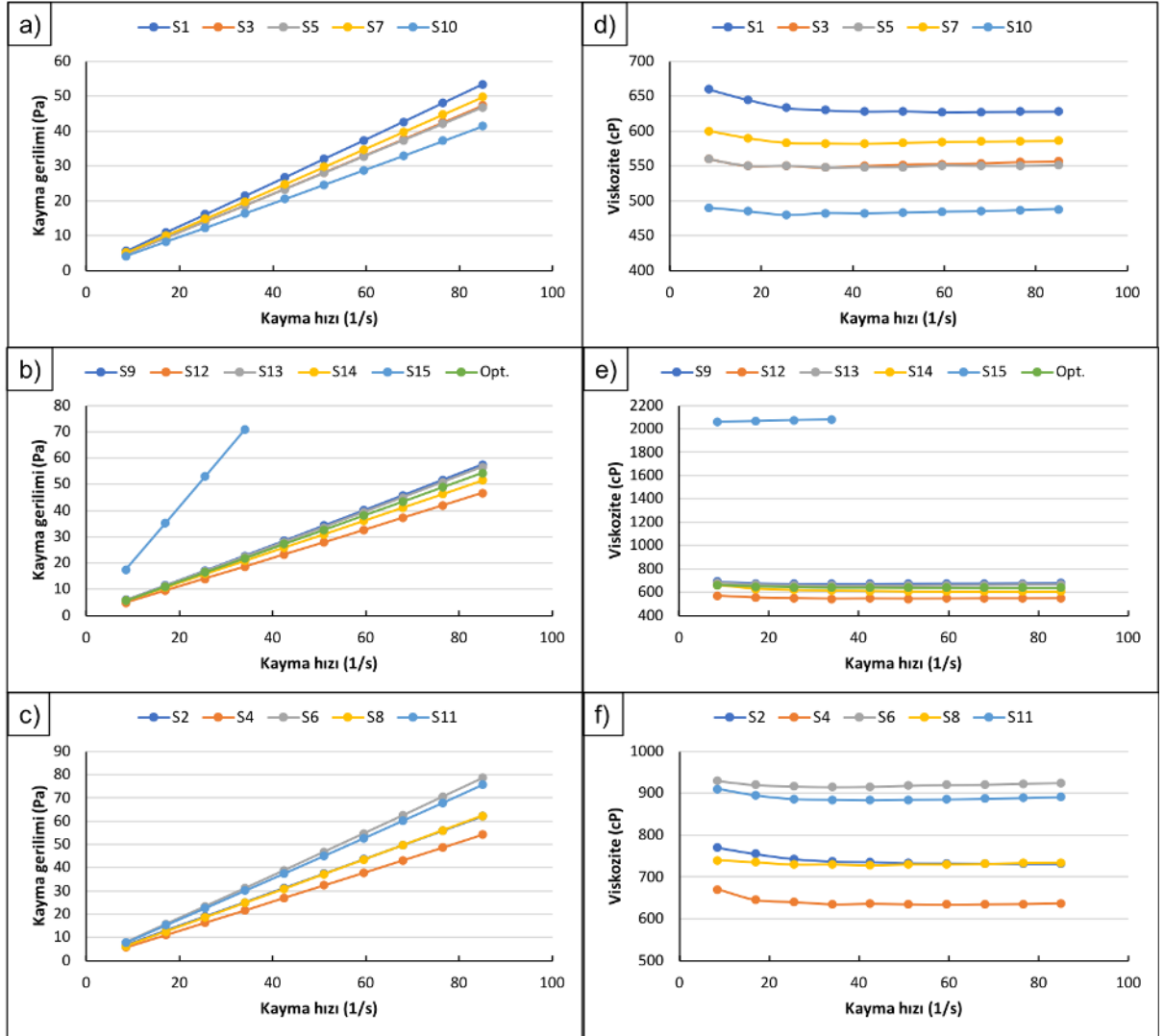


şekil 3.11. Sıvılaştırma parametrelerinin viskozite üzerine etkisi (Kontrol deneyi ile elde edilen poliölün viskozitesi 262 cP'dur.)

3.4.3.4. Nem miktarı

Biyopoliollerin yapısında bulunan su, poliüretan malzemelerin kimyasal formülasyonuna etki edebildiği için değerlendirilmesi gereken parametrelerden bir diğeridir. Su, poliüretan köpük formülasyonlarında kimyasal şişirici ajan olarak kullanılır. Suyun izosiyanat ile reaksiyonu sonucunda açığa çıkan karbondioksit (CO₂) gazı, hücresel köpük yapısının oluşumunu sağlar. Suyun kimyasal formülasyonda hesaplanan miktardan fazla olması, elde edilecek köpüğün mekanik özelliklerinin

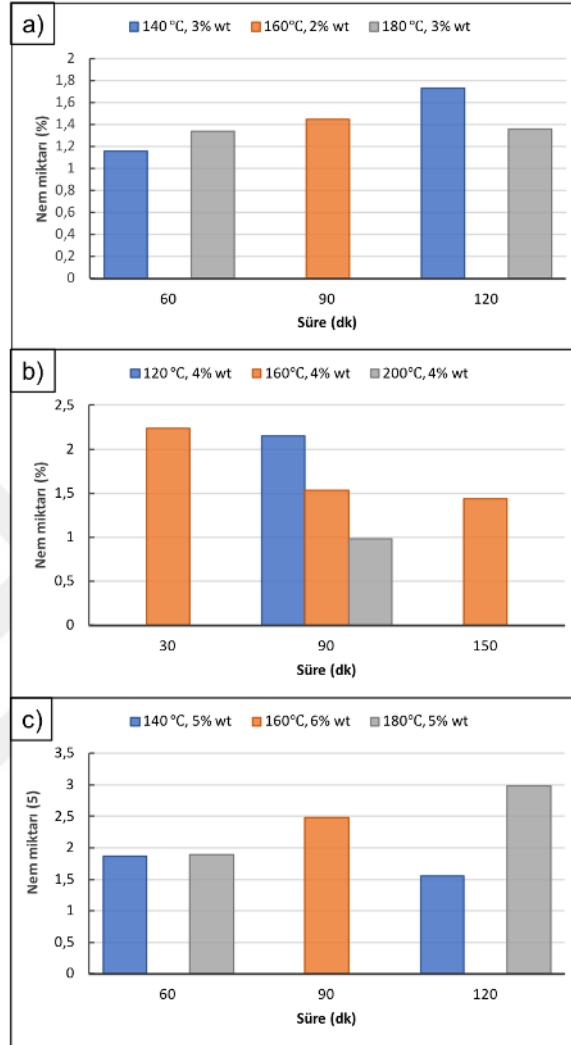
bozulmasına sebep olacaktır. Bu yüzden poliüretan köpük hazırlanırken poliölün içerisindeki su miktarı dikkate alınmalıdır.



Şekil 3.12. Biyopoliollerin akış diyagramları

Şekil 3.13, sıvılaştırma parametrelerine bağlı olarak biyopoliollerin içerisindeki % nem miktarlarının değişimini göstermektedir. Sıvılaştırma çözücüsünün nem oranı %0,17 olarak belirlenirken, kontrol deneyi ile elde edilen poliölün nem oranı %2,17 olarak tespit edilmiştir. Artan katalizör miktarı, biyopoliöl içerisindeki su yüzdesini de arttırmıştır. %4 katalizör varlığında ve 90 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilen biyopoliollerin nem miktarları reaksiyon sıcaklığı 120°C'den 200°C'ye arttığında kademeli olarak azalmıştır (Şekil 3.13b). Bu durum azalan hidroksil grupları ile ilişkilendirilebilir. Optimum koşul biyopoliölün nem oranı $2,1 \pm 0,5$ olarak belirlenmiştir. Literatür incelendiğinde AKSS

ile elde edilmiş biyopoliollerin nem miktarları %0,2-3,65 arasında değişmektedir (Zheng vd., 2016; Gosz vd., 2020). Bu çalışmada da benzer değerler (%0,98-2,99) elde edilmiştir.

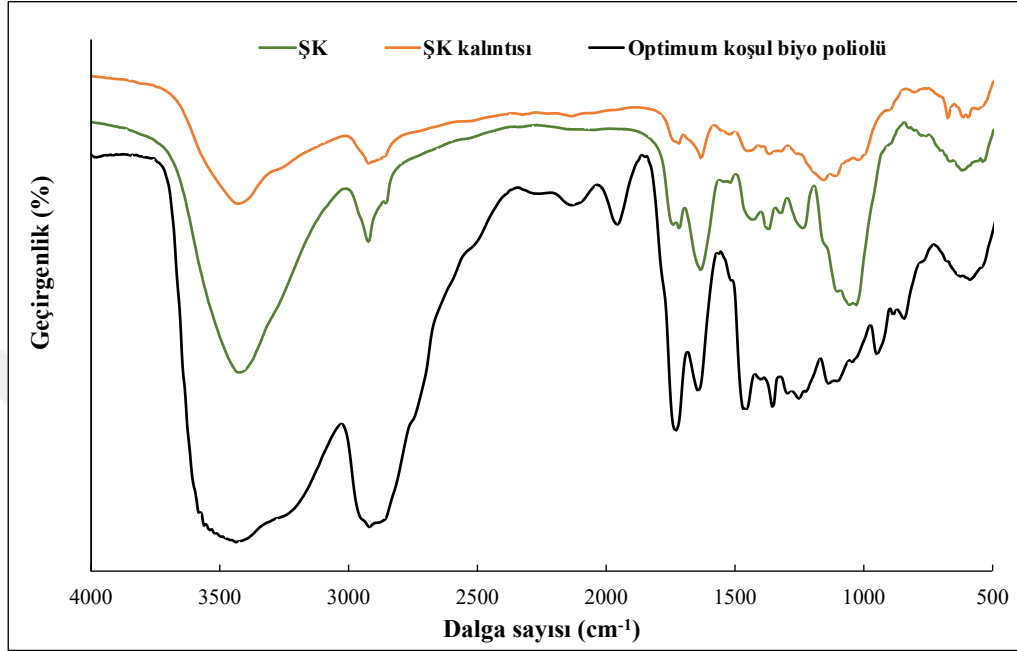


Şekil 3.13. Sıvılaştırma parametrelerinin biyopoliollerde nem miktarı üzerine etkisi

3.4.3.5. ŞK, ŞK kalıntısı ve optimum koşul biyopoliolü için FTIR analizi

Şekil 3.14'te ŞK, sıvılaştırma süreci sonundaki ŞK kalıntısı ve optimum koşul biyopoliolü için FTIR spektrumları verilmiştir. Lignoselülozik biyokütlelerin hepsi için genelde spektrumlarda selüloz, hemiselüloz ve lignin moleküllerinde yer alan çeşitli fonksiyonel gruplar nedeniyle birçok absorpsiyon bandı görülür (Huang vd., 2017). Spektrumlar incelendiğinde, ŞK ve ŞK kalıntısına ilişkin piklerin dalga sayılarının yaklaşık aynı olduğu bununla birlikte kalıntıya ilişkin pik şiddetlerinde belirgin düşüşler olduğu görülmüştür. Ayrıca 500-1500 cm^{-1} aralığında ŞK kalıntısında bazı piklerin

kaybolduğu gözlenmiştir. Bu gözlemler sonucunda, solvotermal sıvılaştırmayla ŞK'daki makromoleküllerin parçalandığı ve yapıdan ayrılarak çözeltinin içerisine geçtiği sonucuna varılabilir (Fidan ve Ertaş, 2020).



Şekil 3.14. ŞK, ŞK kalıntısı ve optimum koşul biyopolioli FTIR spektrumları

Optimum koşul biyopoliolünün IR spektrumu incelendiğinde 3437 cm^{-1} 'deki yayvan ve şiddetli pikin -OH gerilmesine ait olduğu söylenebilir. Yapıdaki hidroksil kaynağı olarak ise hem yüksek hidroksil sayısına sahip sıvılaştırma çözücüsü hem de ŞK'daki hidroksilli yapıya sahip bol miktarda C5 ve C6 şekeri üretebilen hemiselülozik ve selülozik yapılar olarak gösterilebilir (Xu vd., 2016; Huang vd., 2017). 1730 cm^{-1} 'deki şiddetli -C=O gerilme piki, hemiselülozdaki ester ve asetil grupları içeren yapıların sıvılaşmasından kaynaklandığı söylenebilir (G. Li vd., 2015). Diğer önemli absorpsiyon bandları ise karşılık geldikleri fonksiyonel gruplar ile birlikte Tablo 3.8'de verilmiştir (Zhang vd., 2019; Li vd., 2020; Gosz vd., 2020).

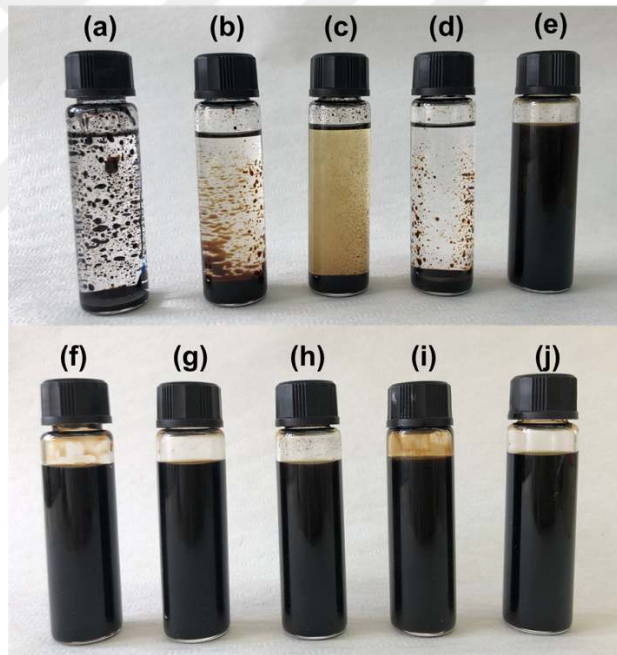
3.4.3.6. Optimum koşul biyopolioli için çözünürlük testi

Optimum koşul biyopolioli, FTIR analizlerinde de ifade edildiği gibi yüksek polarite ve reaksiyon aktivitesine sahip olan fenolik, alkolik ve karboksilik gruplar içermektedir. Şekil 3.14'te, bu yapının çeşitli çözücülerdeki çözünürlük durumlarına ilişkin fotoğraflar

görülmektedir. Biyopoliol; hekzan, sikloheksan ve dietil eter gibi apolar çözücülerde çözünmezken aseton, PEG 400, gliserol ve saf su gibi çözücülerde tamamen çözünmüştür. Tetrahidrofuran ve etanol çözücülerinde kısmen çözünürken bir miktar da çökelek olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 3.8. *Optimum koşul biyopoliolün FTIR spektrumuna ilişkin absorpsiyon pikleri*

Absorpsiyon bandı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel grup
3437	O-H gerilme titreşimi
2919	Asimetrik C-H gerilme titreşimi
2858	Simetrik C-H gerilme titreşimi
1730	C=O gerilme titreşimi
1644	Aromatik C=C gerilme titreşimi
1465	Aromatik C-H düzlem içi bükülme titreşimi
1353	O-H bükülme titreşimi
1252	C=C gerilme titreşimi
1137, 1090	C-O-C gerilme titreşimleri



Şekil 3.15. *Optimum koşullarda elde edilen biyopoliolün bazı çözücülerde çözünürlüğü: a) hekzan, b) sikloheksan, c) toluen, d) dietil eter, e) tetrahidrofuran, f) PEG 400, g) aseton, h) etanol, i) gliserol, j) saf su*

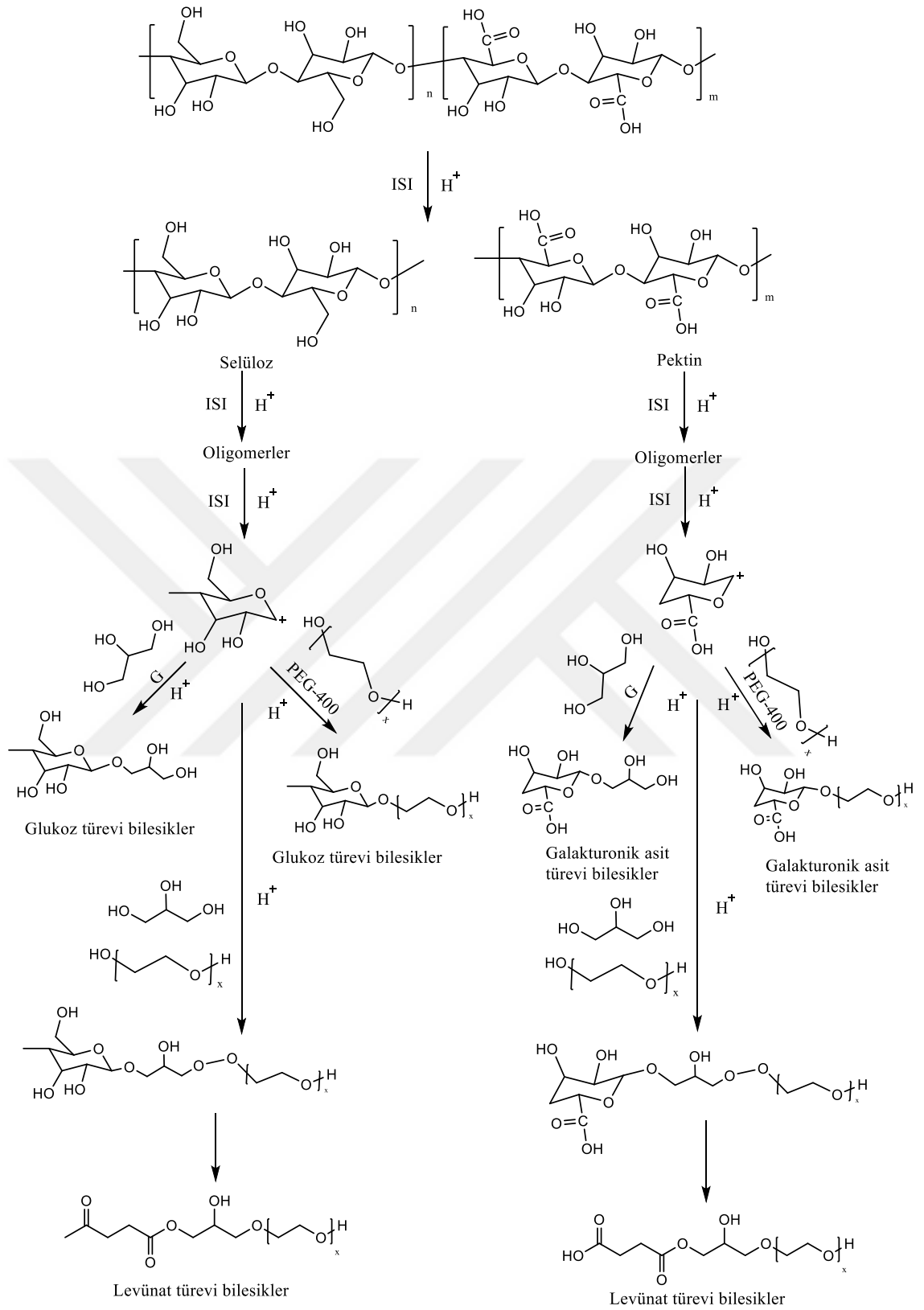
3.4.3.7. ŞK'nın sıvılaştırma sürecinde selülozik türlerin parçalanmasına ilişkin mekanizma önerisi

Şekil 3.16'da, ŞK'nın sıvılaştırması sırasında meydana gelebilecek olası reaksiyonlar önerilmiştir. Asit tarafında katalizlenen ve PEG-400/G gibi çözücü karışımının kullanıldığı SBP'nin sıvılaştırma reaksiyonu, oldukça karmaşık ve parçalanma ürünlerinin

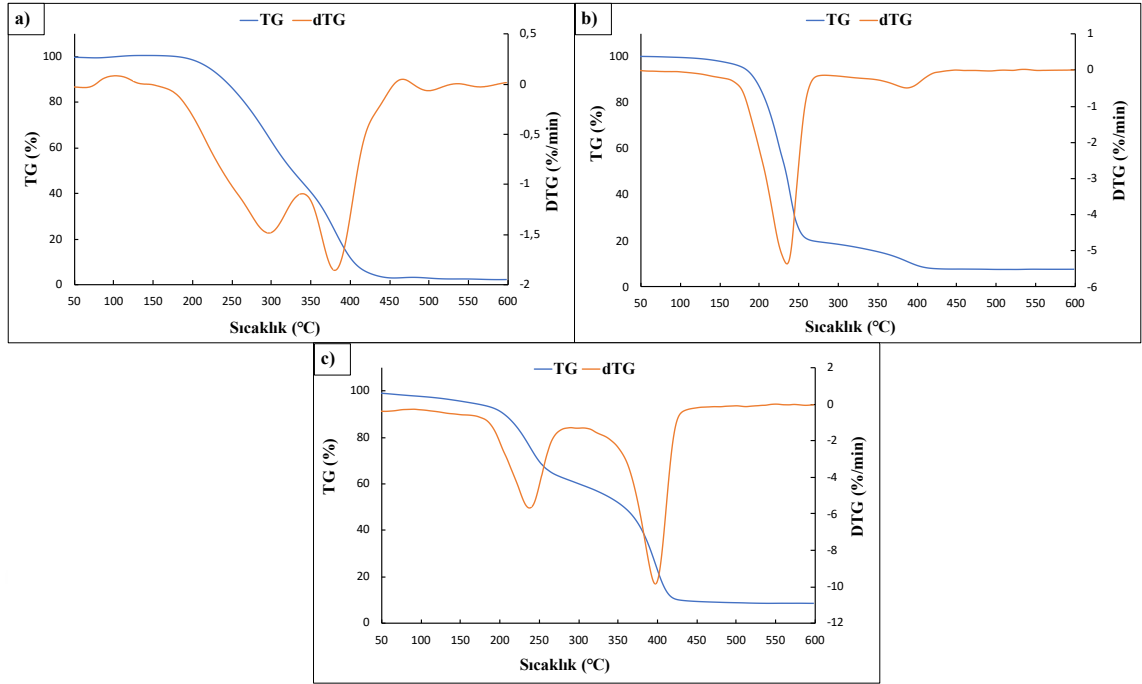
de tahmin edilmesinin zor olduğu reaksiyon dizilerinden oluşur. Sıvılaşma, ŞK'nın yapısındaki pektin ve selülozik kısımların ısı ve katalizör etkisiyle önce çeşitli oligomerik, ardından ise monomerik birimler galakturonik asit ve glukozla parçalanmasıyla başlar. Ardından bu yapıların PEG400 ve G ile etkileşmesiyle çok sayıda ve türde glikozit yapısı oluşur. Reaksiyonun ilerleyen aşamalarında ise levülinat türevli bileşikler oluşmaktadır (Zou vd., 2009; Kosmela vd., 2019; Zhang vd., 2019).

3.4.3.8. Sıvılaştırma çözücüsü, kontrol poliolü ve Şkpol'ün ısıl bozunması

Sıvılaştırma çözücüsü, kontrol poliolü (ŞK olmadan yalnızca asit ile muamele edilmiş sıvılaştırma çözücüsü) ve ŞKpol'ün TGA termogramları Şekil 3.17'de sunulmuş, ayrıntılı veriler ise Tablo 3.9'da paylaşılmıştır. Kontrol poliolü için T_{50} değerinin, sıvılaştırma çözücüsü ve ŞKpol'ünkinen çok daha düşük olduğu belirlenmiştir. Sıvılaştırma çözücüsü için 297°C ve 383°C'de sırasıyla gliserol ve PEG400'ün bozunması ile ilişkilendirilen iki temel bozunma sıcaklığı tespit edilmiştir (Briones vd., 2012). Kontrol poliolünün 236°C'de belirgin bir kütle kaybı yaşadığı görülmektedir. ŞKpol için ise iki adet maksimum bozunma sıcaklığı tespit edilmiştir. Sıvılaştırma çözücüsünün ilgili değerleri ile kıyaslandığında ŞKpol için T_{1max} değeri (237°C) daha düşükken, T_{2max} değeri (397°C) daha yüksek olmuştur. Sıvılaştırma çözücüsünün 600°C'deki kül kalıntı miktarı %2,44 iken, ŞKpol için bu değerin %8,53'e yükseldiği belirlenmiştir. Bu artış sıvılaştırılmış ŞK molekülleri ile ilişkilidir. ŞK'nın sıvılaşması ile oluşan yeni moleküllerin yanma ile CO₂ ve H₂O çıkışını sekteye uğrattığı, karbonizasyonu artırdığı ve bu nedenle kül miktarının da arttığı tahmin edilmektedir.



Şekil 3.16. Sıvılaştırma sırasında meydana gelebilecek olası reaksiyonlar



Şekil 3.17. a) Sıvılaştırma çözücüsü, b) kontrol polioli ve c) ŞKpol'ün ısı bozunmasına ilişkin TGA ve DTG eğrileri

Tablo 3.9. Sıvılaştırma çözücüsü, kontrol polioli ve ŞKpol'ün ısı bozunmasına ilişkin TGA ve DTG verileri

Örnek	DTG pik sıcaklıkları (°C)			Kül kalıntısı (800°C, %)
	T _{%50}	T _{1max}	T _{2max}	
Sıvılaştırma çözücüsü	327	297	383	2,44
Kontrol polioli	234	236	387	7,76
ŞKpol	357	237	397	8,53

*T_{%50} değeri örneğin %50 kütle kaybına uğradığı bozunma sıcaklığını ifade ederken, T_{1max} ve T_{2max} ise maksimum bozunma sıcaklıklarını ifade etmektedir.

*Kontrol polioli ŞK olmadan asit ile muamele edilmiş sıvılaştırma çözücüsünü ifade etmektedir.

3.4.4. ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'ların sentezi ve karakterizasyon çalışmaları

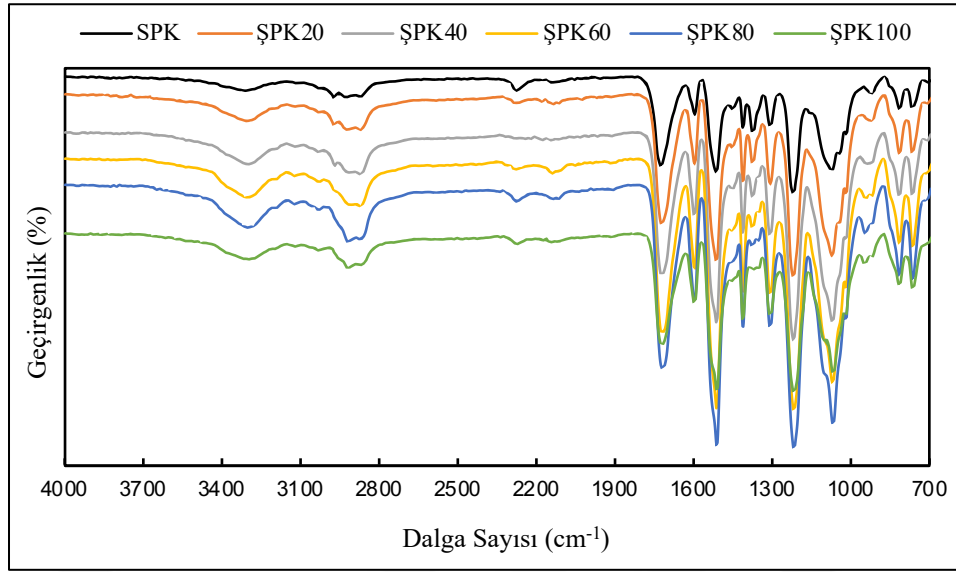
Köpük sentezinde kullanılacak biyopoliolün eldesine ilişkin sıvılaştırma deneyleri; %90'lık bir sıvılaştırma verimine karşılık gelecek şekilde %4,25 katalizör varlığında, 60 dk ve 160°C koşullarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ŞK temelli biyopoliolün asit sayısı 0,5 M'lık NaOH çözeltisi ile 5 mg KOH/g'ın altına düşürülmüş, asidik özelliği azaltılmış polioliün hidroksil sayısı 440 mg KOH/g olarak tespit edilmiştir. ŞKpol'ün su miktarı ise ASTM D 4672-18 standardına göre %1,62 olarak belirlenmiştir. Köpük sentezi başlık 3.3.2.5'deki gibi tek atış yöntemine göre yapılmış, petrol temelli polioli ile elde edilen referans köpük ile birlikte farklı oranlarda ŞKpol içeren (20, 40, 60, 80 ve 100 php) 6 adet köpük elde edilmiştir.

3.4.4.1. FTIR analizi

BiyoSPK'ların kimyasal yapılarının aydınlatılması için zayıflatılmış toplam yansıma-Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (ATR-FTIR) kullanılmıştır. Analiz edilen köpüklerin FTIR spektrumları Şekil 3.18'de gösterilirken, sinyal kaymalarını ilişkin veriler Tablo 3.10'da ayrıntılı olarak verilmiştir. Üretan bağlarının oluşumunu gösteren $3300-3312\text{ cm}^{-1}$ 'deki karakteristik pikler, -N-H bağlarının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine atfedilirken, 1510 cm^{-1} civarındaki pikler ise -N-H bağlarının eğilme titreşiminden kaynaklanır (Septevani vd., 2015). $2925-2865\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki karakteristik pikler, -CH₂- gruplarındaki -C-H bağlarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilebilir. 1710 cm^{-1} civarında görülen pikler, üretan gruplarındaki -C=O bağlarının gerilme titreşimine aittir. $2274-2279\text{ cm}^{-1}$ civarındaki pikler ise reaksiyona girmeyen -N=C=O gruplarının gerilme titreşimine aittir. Reaksiyona girmemiş -N=C=O varlığı, izosiyanat indeksinin 1,1 olmasıyla ilişkilendirilebilir (Zieleniewska vd., 2015; Zhang vd., 2018; Czlonka vd., 2018). Fakat ŞPK40 köpüğünde (40 php ŞKpol içeren) -N=C=O piklerinin tamamen kaybolduğu görülmektedir. Bu da oluşturulan formülasyonun ŞPK40 köpüğü için en uygun formülasyon olması şeklinde yorumlanabilir. Jelleşme katalizörü olan DBTDL, izosiyanat gruplarının polioller üzerindeki hidroksil grupları ile reaksiyona girmesinden sorumluyken, şişirme katalizörü TEMED köpüğün şişerek hücresel yapıya ve sert bir forma kavuşmasını sağlar. Artan ŞKpol miktarı ile -N=C=O pik şiddetlerinin de artıyor olması, formülasyonlardaki katalizör oranlarının (şişirme katalizörü 0,7 php ve jelleşme katalizörü 0,2 php) optimize edilmesi gerektiğini düşündürmektedir.

3.4.4.2. Morfolojik karakterizasyon

Bir köpüğün fiziko-mekanik özellikleri, hücre morfolojisinden büyük oranda etkilenmektedir. Düzgün veya arzu edilen bir hücre yapısı için köpüğün bileşenlerinin türü ve miktarları ile reaksiyon koşulları arasında uygun bir denge olmalıdır (Kabakçı vd., 2017; Brondi vd., 2021). Şekil 3.19'da ŞK temelli biyopoliol ile sentezlenen biyoSPK'ların SEM görüntüleri verilmiş, hücre yoğunlukları ise Denklem 3.11'e göre hesaplanmıştır (Akdogan ve Erdem, 2021).



Şekil 3.18. ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'ların FTIR spektrumları

Tablo 3.10. ŞKpol sentezlenen biyoSPK'lar FTIR spektrumlarındaki sinyal değişimleri

Dalga sayısı (cm ⁻¹)						Fonksiyonel grup
SPK	ŞPK20	ŞPK40	ŞPK60	ŞPK80	ŞPK100	
3313	3304	3304	3300	3301	3307	-N-H gerilme titreşimi
2972	2969	2972	2972	2917	2918	Asimetrik -C-H gerilme titreşimi
2878	2869	2869	2870	2870	2872	Simetrik -C-H gerilme titreşimi
2274	2277	—	2279	2278	2274	-N=C=O gerilme titreşimi
1724	1722	1722	1721	1718	1722	-C=O gerilme titreşimi
1595	1596	1596	1596	1596	1596	-Ar-H gerilme titreşimi
1513	1512	1512	1512	1511	1511	-N-H eğilme titreşimi
1450	1449	1450	1450	1451	1450	-C-H makaslama titreşimi
1411	1411	1411	1411	1411	1411	PIR deformasyonu
1217	1218	1218	1217	1217	1216	-C-N gerilme titreşimi
1073	1071	1070	1069	1068	1067	-C-O gerilme titreşimi

$$N_f = \left(\frac{nM^2}{A} \right)^{3/2} \quad (3.11)$$

Burada; n, hücre sayısını; A cm² cinsinden SEM görüntüsünün alanını ve M ise görüntünün büyütme katsayısını (100x) temsil etmektedir.

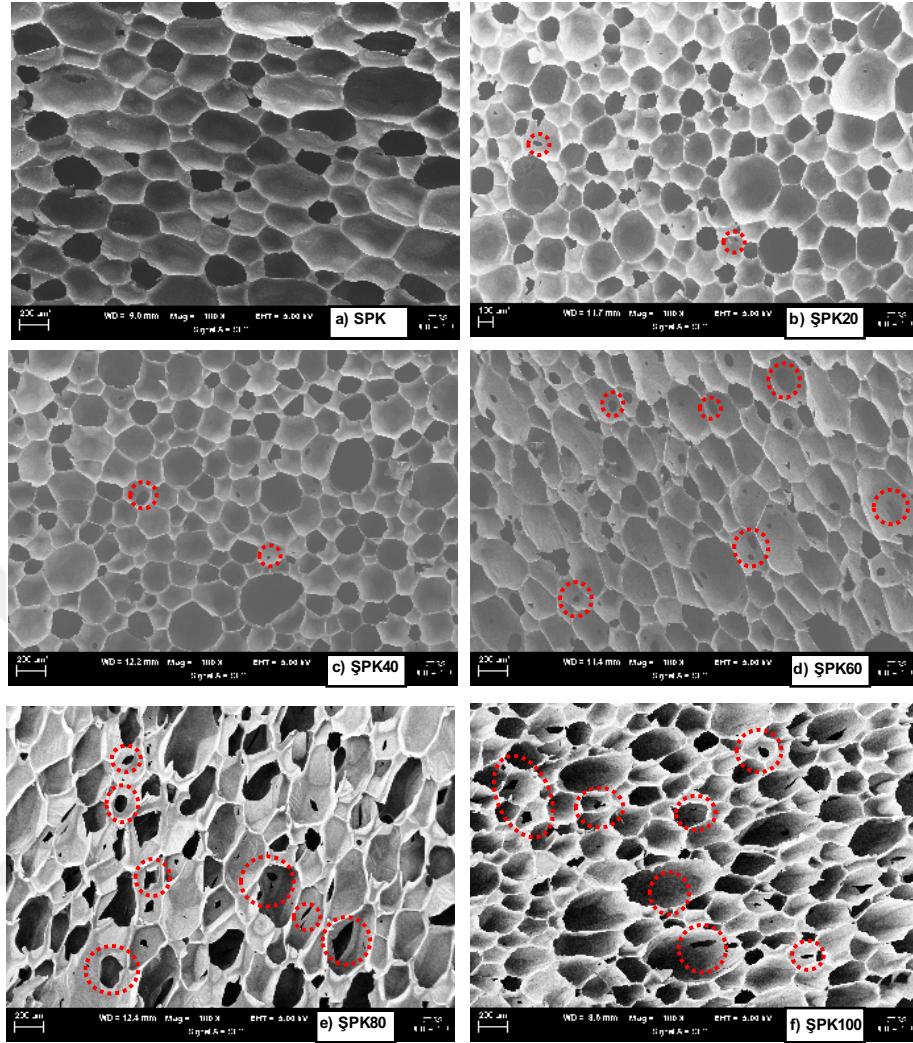
Elde edilen tüm köpüklerin çok yüzlü hücresel formda olduğu SEM fotoğraflarından görülmektedir. Köpüklerin hücresel yapılarındaki değişimlerin ŞKpol miktarı ile yakın bir ilişki içinde olduğu açıktır. Köpük formülasyonundaki viskozitenin azalmasıyla köpüğün ortalama hücre boyutunun (OHB) arttığı bilinmektedir (Tan vd., 2011). Referans SPK'nın sentezinde kullanılan petrol temelli poliolün

viskozitesi 260-430 cP iken, biyoSPK'ların eldesinde kullanılan ŞKpol'ün viskozitesi 650-800 cP'dir. Referans SPK'ya kıyasla, ŞKpol varlığında ortalama hücre boyutundaki azalma (ŞPK80 hariç), PU formülasyonunun/karışımının artan viskozitesi ile ilişkilendirilebilir.

ŞKpol içerisindeki su (%1,62), ekstra kimyasal şişirici ajan olarak davranmaktadır. Formülasyondaki artan su miktarı, şişme süreci için daha fazla CO₂ gazının üretilmesine neden olur ve böylece artan ŞKpol varlığı, OHB'leri artırır. ŞPK80 köpüğüne kadar artan ŞKpol miktarı ile OHB'ler bir artış eğilimindeyken, ŞPK100 köpüğünün OHB değeri düşmüştür. Şişme sürecince oluşturulan CO₂ gazının difüzyon hızı, havanın hücrelerin içine difüze olma hızından daha hızlı olduğunda, hücrelerin gaz basıncı atmosfer basıncından daha düşük olur ve sonucunda hücre boyutları küçülür. ŞPK100 köpüğünün OHB değerlerinin azalması ise bu şekilde açıklanabilir (Septevani vd., 2015). Zhang vd. (2022), mum ağaç kabuklarının ekstrakte edilmesi ile elde edilen taneni sıvılaştırarak biyopoliol elde etmişlerdir. Bu biyopoliolün artan oranlarda petrol temelli polioli ile yer değiştirilmesiyle sentezledikleri biyoSPK'ların OHB değerlerinin artan biyopoliol miktarı ile arttığını tespit etmişlerdir. Bunun artışın ise biyopoliolün içerisindeki su miktarından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Petrol temelli polioli sentezledikleri biyopoliol ile tamamen değiştirerek elde ettikleri biyoSPK'nın OHB değerinde ise bizim sonuçlarımıza benzer şekilde bir düşme tespit etmişlerdir.

Artan ŞKpol oranı ile hücre duvarlarında delikler ve yırtıklar (Şekil 3.19'daki kırmızı çemberler) görülmeye başlamıştır. Bu da köpüğün fiziko-mekanik özelliklerinde bozulmalara sebep olurken hücre duvarlarındaki bu deliklerin getirdiği yüksek iç yüzey alanı sayesinde sıvı (su, organik çözücü, atık yağ, motor yağı vb.) absorpsiyon kapasitelerinde artış sağlanmıştır. Hücre yoğunluklarının ise hücre boyutları ile doğrusal olarak artış ve azalış gösterdiği tespit edilmiştir.

Formülasyondaki biyopoliol miktarı köpükteki kapalı hücre oranını da etkilemiş, artan ŞKpol miktarıyla bu oranının düştüğü tespit edilmiştir. Bunun temel sebebinin, artan ŞKpol miktarı ile formülasyondaki su miktarının artmasından, formülasyondaki bileşen miktarlarının uyumsuzluğundan ve çapraz bağlanmanın azalmasından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, biyopoliol miktarındaki artışın karışımın akışkanlık davranışıyla birlikte, şişme kinetiğini değiştirmiş olabileceği düşünülmektedir. Biyopoliol miktarına göre formülasyon içeriğinin de (katalizör, yüzey aktif madde vb.) uygun biçimde revize edilmesi, yüksek olasılıkla bu durumun önüne geçecektir.



Şekil 3.19. ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'ların SEM görüntüleri

BiyoSPK'ların görünür yoğunlukları, büyük ölçüde hücrelerin yapısına ve boyutlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Referans SPK'nın görünür yoğunluğu $39,0 \pm 1,1 \text{ kg/m}^3$ olarak belirlenirken, tamamen ŞKpol ile sentezlenen ŞPK100 köpüğünün yoğunluğu $25,7 \pm 1,9 \text{ kg/m}^3$ olarak tespit edilmiştir (Tablo 3.11). Artan ŞKpol oranı köpük yoğunluğundaki düşüş; azalan çapraz bağlanma oranı, hücre boyutlarındaki değişim ve azalan kapalı hücre oranı ile ilişkilendirilebilir. Gama vd. (2017) kahve telvesinin sıvılaştırılmasıyla elde ettikleri biyopoliolü kullanarak sentezledikleri biyoSPK'ların yoğunluklarında bu tez çalışmasındaki sonuçlara benzer bulgular elde etmişlerdir.

Tablo 3.11. *ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'ların hücresel yapı özellikleri*

Örnek Kodu	OHB (µm)	Hücre yoğunluğu (Nr) ($\times 10^{10}$ hücre/cm ²)	Kapalı hücre oranı (%)	Görünür yoğunluk (kg/m ³)
SPK	310±90	5,4	88,9±2,0	39,0±1,1
ŞPK20	220±58	11,2	89,9±1,0	37,6±1,2
ŞPK40	210±65	13,8	84,2±0,8	30,8±1,3
ŞPK60	280±76	6,6	68,9±1,7	28,5±1,4
ŞPK80	320±88	4,7	65,7±2,1	27,4±1,8
ŞPK100	260±78	7,4	37,3±4,4	25,7±1,9

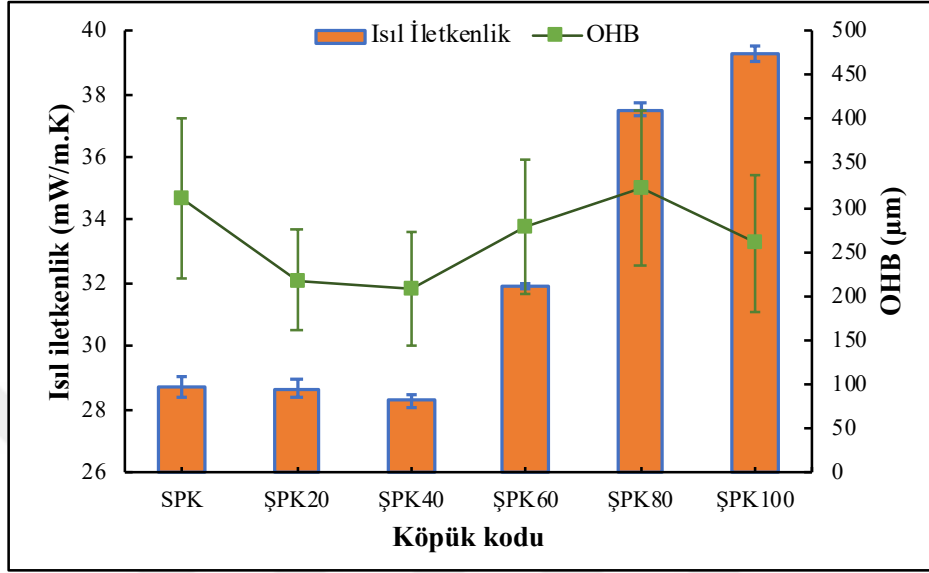
3.4.4.3. Isıl iletkenlik

Poliüretan köpüklerin ısı iletkenlik değerleri, bu malzemelerin ısı yalıtım uygulamalarında kullanılabilirliklerinin belirlenmesinde büyük öneme sahiptir. Bu değer; köpüğün ortalama hücre boyutu, kullanılan şişirici ajanın cinsi, kapalı hücre oranı, köpük yoğunluğu gibi iç etkenlerle birlikte köpüğün bulunduğu ortam sıcaklığı ve nemi gibi dış etkenlerden de büyük oranda etkilenmektedir (Akdogan ve Erdem, 2021). Gözenekli polimerik malzemelerde ısı aktarımı karmaşık bir mekanizmaya sahiptir ve köpüklerin toplam ısı iletkenlik değeri; gaz fazı ile iletim (%60-65), polimer matris üzerinden iletim (%20-25) ve köpük içinde ışıma ile iletim (%10-15) mekanizmalarının toplamı şeklinde ifade edilir (Santiago-Calvo vd., 2018). Şekil 3.20'de ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'ların ısı iletkenlik değerleri sunulmuştur. 40 php ŞKpol oranına kadar biyoSPK'ların ısı iletkenlik değerlerinde azalma gözlenirken, ŞKpol oranının daha da artması ile ısı iletkenlik değerlerinde büyük artışlar tespit edilmiştir. Literatürde de ifade edildiği gibi bu çalışmada elde edilen köpükler için de ısı iletkenlikle; OHB değerleri arasında net bir ilişki (ŞPK100 köpüğü hariç) olduğu görülmektedir (Czlonka vd., 2018). ŞPK100 köpüğünün ise ortalama hücre boyutu düşerken ısı iletkenlik değerinin arttığı görülmektedir. Bunun temel sebebinin ise açık hücre oranının ciddi oranda artması (kapalı hücre oranının yaklaşık %37 seviyelerine düşmesi) olduğu düşünülmektedir. Açık hücre oranındaki artışın etkisi özellikle ŞPK60 ve sonrası için daha baskın hale gelmiştir.

3.4.4.4. Basma mukavemeti

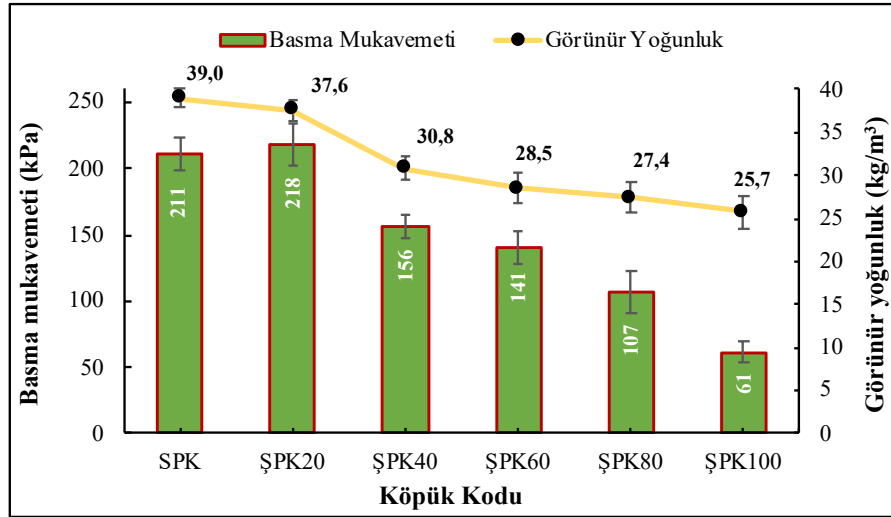
SPK'ların kullanım alanlarının belirlenmesinde; ısı yalıtım özellikleri kadar mekanik özellikleri de önemlidir. Örneğin, soğutucu sistemlerdeki SPK'lar canlılardaki kas yapısına benzer biçimde mekanik dayanım oluşturan en önemli yapısal unsurlardan biridir ve mekanik olarak yeterli dayanıma sahip SPK'lar sayesinde buzdolapları yıllarca ayakta kalabilmektedir. Bir buzdolabındaki SPK için basma mukavemeti değerinin genel olarak 120 kPa'dan düşük olmaması istenir (Akdogan vd., 2020a). PU fomülasyonundaki

tüm bileşenlerin (katkı ve dolgu malzemeleri de dahil) türü ve miktarı, elde edilen köpüğün morfolojisi (OHB, N_f ve kapalı hücre oranı) ve yoğunluğu dolayısıyla da mekanik özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptir (Hamilton vd., 2013).



Şekil 3.20. ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'ların ısı iletkenlik ve OHB değerleri

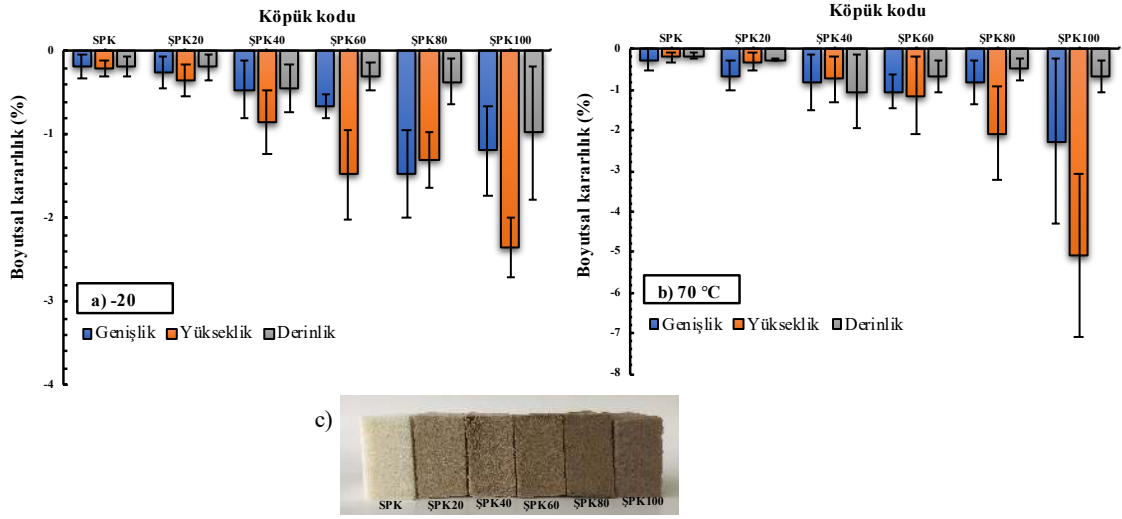
Bu çalışmada mekanik özellik olarak köpüklere ilişkin basma mukavemet davranışları değerlendirilmiştir. ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'ların basma mukavemeti ile görünür yoğunluk değerleri arasındaki ilişki incelendiği zaman (Şekil 3.21), ŞPK20 köpüğü hariç basma mukavemet değerlerinin düşen köpük yoğunluğu ile azaldığı görülmektedir. ŞPK20'nin basma mukavemetindeki artışın sebebi azalan hücre boyutu ile birlikte kapalı hücre oranının az da olsa artması ve yoğunluğun önemli oranda düşmemesiyle ilişkilendirilebilir. OHB azaldıkça (N_f arttıkça) aynı alanda daha fazla kolon, kiriş ve duvar bulunacağı için basma mukavemetinin artması beklenen bir davranıştır. Benzer biçimde kapalı hücre oranındaki artış da basma mukavemetini artıracaktır. ŞPK40-100 köpüklerinde ise hücre boyutları azalmasına rağmen basma mukavemet değerlerinde biyopoliol içeriği ile ters orantılı olacak şekilde azalma tespit edilmiştir. Bu durum, artan biyopoliol içeriği ile birlikte belirgin biçimde azalan kapalı hücre oranı ve yoğunluk ile ilişkilendirilebilir (Yang vd., 2021).



Şekil 3.21. ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'ların basma mukavemeti ve görünür yoğunluk değerleri

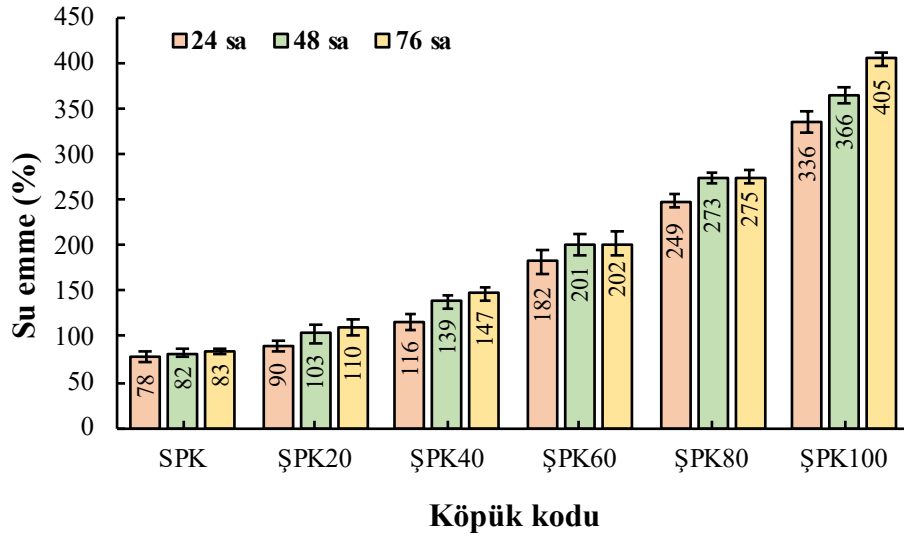
3.4.4.5. Boyutsal kararlılık, su emme ve renk özellikleri

SPK'ların köpürme sürecinde hızlı bir şekilde genişlemeleri yapı içinde bir iç strese neden olur; bunun sonucunda da polimer molekülleri (zincirleri) gerilir. Hücrelerin içerisindeki CO₂ derişiminin (basıncının) atmosfer basıncından daha yüksek olması, CO₂ gazının hücre dışına difüze olmasına, dolayısıyla da köpüğün büzülmesine sebep olur (Zhang vd., 2017). Bu büzülme genellikle köpüğün üretimini takip eden birkaç gün içinde, polimerizasyon reaksiyonu tamamlanırken gerçekleşmektedir. Elde edilen köpükler bu anlamda değerlendirildiğinde yalnızca ŞPK100 köpüğünde ufak çekmeler/büzülmeler gözlemlenmiştir. 14 gün boyunca -20°C ve 70°C'de tutulan biyoSPK'ların doğrusal 3 ekseninde boyutlarındaki değişiklikler Şekil 3.22'de verilmiştir. Bu test; köpüklerin geniş bir sıcaklık aralığında ciddi genleşme ve büzülme davranışı gösterip göstermediğini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. 70°C'ye maruz bırakılan köpüklerde gözle görülür bir değişiklik tespit edilememiştir (Şekil 3.22c). ŞPK100 hariç tüm biyoSPK'lar için boyutsal değişim %3'ün altındadır ve köpükler boyutsal olarak kararlıdır. Bu da, özel koşullarda (sıcaklık, nem) test edilen SPK'ların boyutsal değişikliklerinin %3'ten fazla olmaması gerektiğini belirten inşaat mühendisliği standardına uygun düşer (Czlonka vd., 2020). Birçok ticari test standardında -20°C'de tutulan köpüklerin boyutsal değişimlerinin %1'den daha küçük olması gerektiği belirtilir (Badri vd., 2001). SPK, ŞPK20 ve ŞPK40 köpüklerinin boyutsal değişimlerinin -20°C için %1'den daha düşük olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.22. a) -20°C ve b) 70°C koşullarında köpüklerin boyutlarındaki değişiklikler, c) 70°C'de bekleyen köpüklere ilişkin dijital fotoğraflar

ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'ların su emme oranları Şekil 3.23'te sunulmuştur. Su emme oranları, köpüklerin 24 saat boyunca 25°C'deki su içinde tutulması sonrasındaki kütle artış yüzdesi olarak ifade edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre: biyopoliol (ŞKpol) oranı arttıkça köpüklerin su emme oranlarında da artışlar gözlenmiştir. Czlonka vd. (2018), su emme davranışlarının hücre morfoloji ile ilişkili olduğunu ifade etmiştir. İlgili literatüre paralel şekilde, köpüklerdeki ŞKpol oranı arttıkça biyoSPK'ların açık hücre sayısı (Tablo 3.11) dolayısıyla da su emme oranları artmıştır. ŞKpol'ün hidrofilik karakterde olması su emme değerini arttıran önemli diğer bir etmendir. Hidrofilik ve su emme özelliği olan biyo temelli köpükler ise bazı adsorpsiyon uygulamalarında kullanılabilir olduğu literatürde bilinmektedir (Bilir vd., 2013). Mohammadpour ve Mir Mohamad Sadeghi (2020b), mikrodalga destekli AKSS yöntemiyle elde ettikleri lignin temelli biyopoliol ile petrol temelli poliölü harmanlayarak bir dizi biyoSPK sentezlemişler ve bu biyo temelli köpüklerin ham petrol adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. BiyoSPK'lardaki biyopoliol içeriğinin artmasıyla adsorplanan ham petrol miktarının arttığını tespit etmişlerdir.



Şekil 3.23. ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'ların su emme oranları

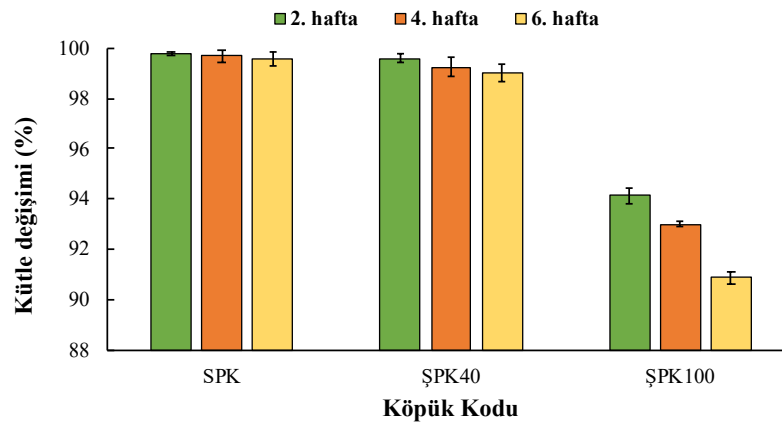
Renk, köpüklerin özellikle dekoratif amaçlı kullanıldığı uygulamalar için önemli özelliklerden birisidir. BiyoSPK'ların renk karakteristikleri optik olarak belirlenmiş ve kolorimetrik sonuçlar Tablo 3.12'de verilmiştir. Burada; ΔE^* köpüklerin renk farklılıklarını, L^* siyahtan beyaza (0'dan 100'e kadar) rengi, $+a^*$ 'dan $-a^*$ 'ya kadar kırmızı ve yeşil tonları ifade ederken $+b^*$ 'dan $-b^*$ 'ya kadar sarı ve mavi tonları ifade etmektedir. Artan ŞKpol miktarı ile köpüklerin rengi açık kahveden koyu kahveye doğru kaymıştır. ΔE^* değerlerine göre en belirgin etki beklendiği gibi ŞPK100 köpüğünde görülmektedir. BiyoSPK'ların içerisindeki ŞKpol miktarı arttıkça renk açıklığı değerleri (L^*) azalmaktadır, bu da düşük L^* değeri ile doğrulanmaktadır. a^* ve b^* değerleri incelendiğinde ise artan ŞKpol miktarı ile daha yoğun kırmızı ve sarı tonlara sahip biyoSPK'ların elde edildiği görülmektedir.

Tablo 3.12. ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'lara ilişkin kolorimetrik sonuçlar

Köpük kodu	L*	a*	b*	ΔE^*	Görsel
SPK	90,32	-1,45	9,24	—	
ŞPK20	68,17	4,91	19,01	25,03	
ŞPK40	62,13	5,78	18,6	30,57	
ŞPK60	58,01	6,37	17,45	34,24	
ŞPK80	55,72	5,99	15,01	35,85	
ŞPK100	50,79	6,04	13,95	40,50	

3.4.4.6. Abiyotik hidroliz testi

SPK'ların uygun ortamlarda parçalanmasının/bozunmasının biyotik ve abiyotik hidrolizin bir kombinasyonu ile gerçekleştiği varsayılmaktadır (Skleničková vd., 2022). BiyoSPK'ların 80°C'deki hidrolizini incelemek amacıyla SPK, ŞPK40 ve ŞPK100 için hızlandırılmış abiyotik testi uygulanmıştır. Şekil 3.24'te köpüklerin haftalara göre kütlelerindeki değişim yüzde olarak verilmiştir. Referans köpük olan SPK ve ŞPK40 köpüklerinde önemli oranda bir değişim gözlenmezken ŞPK100 köpüğünün kütlelerinde 6. hafta sonunda %9,12 oranında azalma tespit edilmiştir. ŞPK100 köpüğü tamamıyla biyopoliolden oluşur ve yüksek oranda açık hücreli yapıdadır. Dolayısıyla su, yapı içerisine rahatça girer ve poliöl segmentlerinin hidroliz olmasına sebep olarak kütlede azalış ortaya çıkarır.

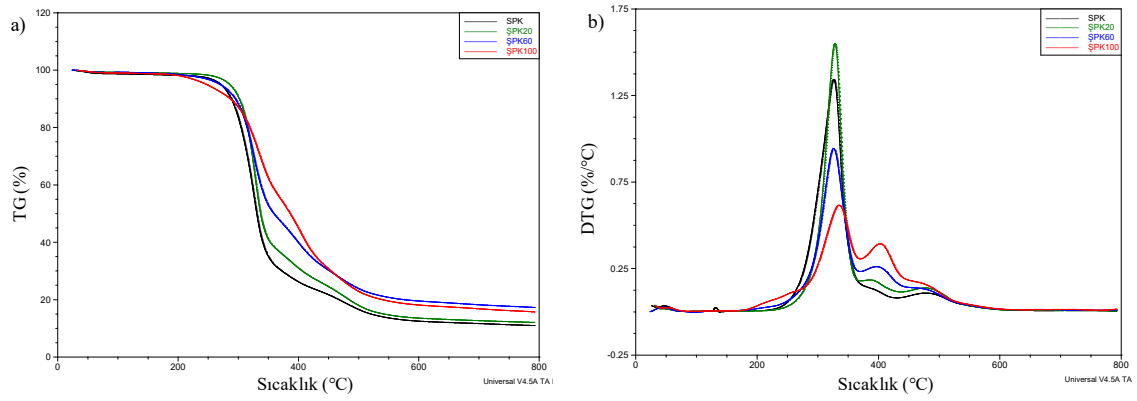


Şekil 3.24. SPK, ŞPK40 ve ŞPK100 için haftalara göre abiyotik hidroliz test sonuçları

3.4.4.7. Isıl bozunma

Poliüretanların ısı kararlılığı; kimyasal yapı, kimyasal bağların türü, reaksiyon bileşenlerinin türü, molekül ağırlığı ve molekül içi/moleküller arası kuvvetler gibi birçok faktöre bağlıdır (Das vd., 2013). SPK'larda ısı olarak parçalanma genellikle iki basamakta gerçekleşmektedir. Bunlardan ilki genellikle 200 ile 350°C arasında poliüretanın poliöl ve izosiyanatlara depolimerizasyonu, birincil veya ikincil aminlerin ve CO₂ gazının oluşumuyla ilişkilendirilirken, diğeri ise 350 ile 500°C arasında poliollerin ve aromatik birimlerin parçalanmaları ile ilişkilendirilmektedir (Liu ve Wang, 2018b; Huang vd., 2018; Akdogan vd., 2020a; Ou vd., 2022). Daha yüksek sıcaklıklarda ise (>500°C) C-C bağ kırılmalarının gerçekleştiği bilinmektedir (Kong vd., 2012).

ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'ların TGA termogramları Şekil 3.25'te sunulmuş, ayrıntılı veriler Tablo 3.13'te verilmiştir. BiyoSPK'ların yapılarında herhangi bir bozunma olmadan 247°C'ye (T₅) kadar ısı olarak kararlı kalabildikleri belirlenmiştir. ŞPK20 köpüğünün T₅ değeri 285,8°C iken, ŞPK100 köpüğü için bu değerin 247,4°C olduğu görülmüştür. Referans SPK'nın 2 adet maksimum bozunma sıcaklığına sahip olduğu, buna karşın biyoSPK'ların 3 adet bozunma basamağına sahip olduğu belirlenmiştir. BiyoSPK'larda ortaya çıkan ilave maksimum bozunma sıcaklığı (T_{2max}), yapıdaki ŞKpol'ün bozunması ile ilişkilidir. SPK için T₅₀ değeri 330,6°C iken, ŞPK100 köpüğü için bu değerin 386,3°C'ye yükseldiği görülmektedir. PU matris yapısındaki artan lignoselülozik bileşenler, sert segment gibi davranarak ısı kararlılığı arttırmıştır (Gama vd., 2017). Ayrıca, Şekil 3.25b'den biyoSPK'lardaki artan ŞKpol miktarı ile birinci maksimum bozunma hızının azaldığı görülmektedir. Referans SPK ile karşılaştırıldığında artan ŞKpol miktarı ile biyoSPK'ların 800°C'deki kül kalıntı miktarlarında artış görülmüştür. Bu ise yine artan lignoselülozik içerik ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 3.25. ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'ların ısıl bozunmasına ilişkin a) TGA ve b) DTG eğrileri

Tablo 3.13. ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'ların ısıl bozunmasına ilişkin TGA ve DTG verileri

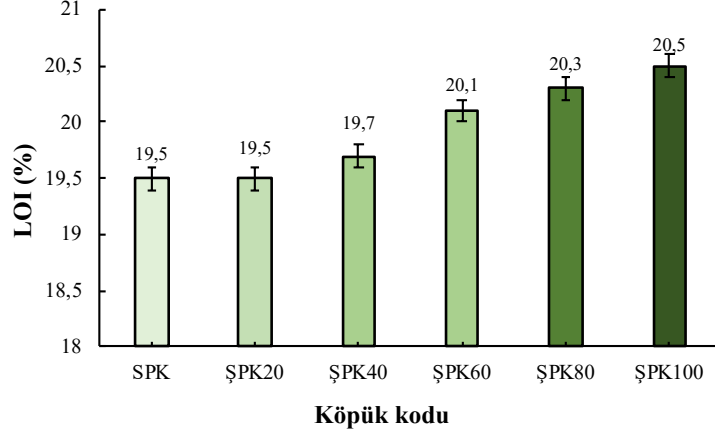
Köpük kodu	Isıl Bozunma Sıcaklıkları (°C)				Kül kalıntısı (800°C, %)	DTG pik sıcaklıkları (°C)		
	T _{5%}	T _{10%}	T _{30%}	T _{50%}		T _{1max}	T _{2max}	T _{3max}
SPK	270,9	288,3	314,9	330,6	11,0	326,9	-	483,9
ŞPK20	285,8	301,7	323,3	336,9	12,1	327,8	391,7	483,6
ŞPK60	269,9	295,1	325,8	359,1	17,3	325,6	402,5	483,6
ŞPK100	247,4	286,8	336,5	386,3	15,7	333,5	386,3	480,5

*T_{5%}, T_{10%}, T_{30%} ve T_{50%} değerleri sırasıyla %5, %10, %30 ve %50'lik kütle kaybına uğradığı bozunma sıcaklıklarını ifade ederken, T_{1max}, T_{2max} ve T_{3max} ise maksimum bozunma sıcaklıklarını ifade etmektedir.

3.4.4.8. Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) testi

Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) testi, polimerlerin tutuşabilirliğini belirlemeye yarayan kolay ve hızlı bir test yöntemidir. LOI testi ile bir polimerin yanması için gerekli minimum oksijen konsantrasyonu belirlenir. Havanın oksijen içeriğinin %21 olmasından dolayı LOI değeri %21'in altında olan malzemeler yanıcı olarak kabul edilirken, %21'in üstünde olan malzemeler kendiliğinden sönen malzemeler olarak kabul edilirler (Atagür vd., 2017). Bir polimerin LOI değeri ne kadar yüksekse tutuşabilirliği o kadar azdır. Şekil 3.26'da biyoSPK'ların LOI sonuçları sunulmuştur; ŞPK20 hariç, artan ŞKpol miktarıyla LOI değerlerinin de arttığı görülmektedir. Referans SPK'nın LOI değeri %19,5 olarak belirlenirken, ŞPK100 köpüğünün LOI değeri %5,1'lik artışla %20,5 olarak tespit edilmiştir. Bu durumun, ŞKpol'ün kimyasal yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Petrol temelli poliole kıyasla, biyopoliol yüksek olasılıkla farklı büyüklüklere sahip moleküllerin rastgele konumlandığı oldukça grift bir yapıdır. Dolayısıyla biyopoliolden oluşmuş SPK yapısında da bu grift yapının devam etmesi beklenen bir durumdur. Böyle

bir yapı içindeki molekülleri, oksijen ile buluşturarak yanmasını sağlamak da daha güç olacaktır. Bu durumda LOI değerinin yükselmesi olağan olacaktır.



Şekil 3.26. SPK ve ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'lar için LOI sonuçları

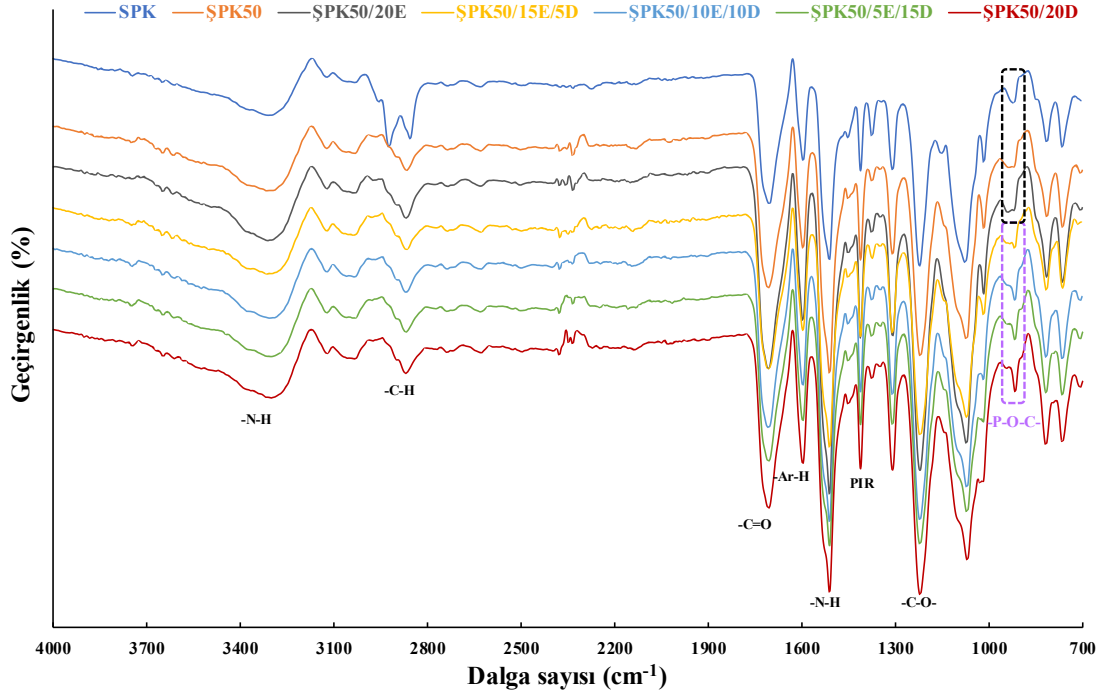
3.4.5. ŞKpol temelli güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin karakterizasyonu

Kompozit sentezinde kullanılacak biyopoliol başlık 3.4.4'deki koşullarda sentezlenmiş, poliölün hidroksil sayısı ve su içeriği sırasıyla 480 mg KOH/g ve %1,53 olarak belirlenmiştir. Kompozit köpük sentezi başlık 3.3.2.6'da anlatıldığı şekliyle, ancak ilave olarak formülasyona farklı oranlarda EG ve DMMP katkılanarak gerçekleştirilmiştir (Tablo 3.4).

3.4.5.1. FTIR analizi

Köpüklere ilişkin FTIR spektrumları Şekil 3.27'de sunulmuş, sinyal kaymalarını ilişkin veriler Tablo 3.14'te ayrıntılı olarak verilmiştir. Üretan bağlarının oluşumunu gösteren 3300-3312 cm^{-1} 'deki karakteristik pikler, -N-H bağlarının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine atfedilirken, 1511 ve 1512 cm^{-1} aralığındaki pikler ise -N-H bağlarının eğilme titreşiminden kaynaklanır (Septevani vd., 2015). 2925-2865 cm^{-1} aralığındaki karakteristik pikler, -CH₂- gruplarındaki -C-H bağlarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilebilir. 1704-1710 cm^{-1} aralığında görülen pikler, üretan gruplarındaki -C=O bağlarının gerilme titreşimine aittir. 2274-2279 cm^{-1} bölgesinde görülen pikler ise reaksiyona girmeyen -N=C=O gruplarının gerilme

titreşimlerine aittir. Ayrıca artan DMMP oranıyla 906-918 cm^{-1} aralığında oluşan yeni pikler, -P-O-C gerilme titreşimleriyle ilişkilendirilebilir (Rao vd., 2018).



Şekil 3.27. SPK, ŞPK50 ve ŞKpol temelli güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin FTIR spektrumları

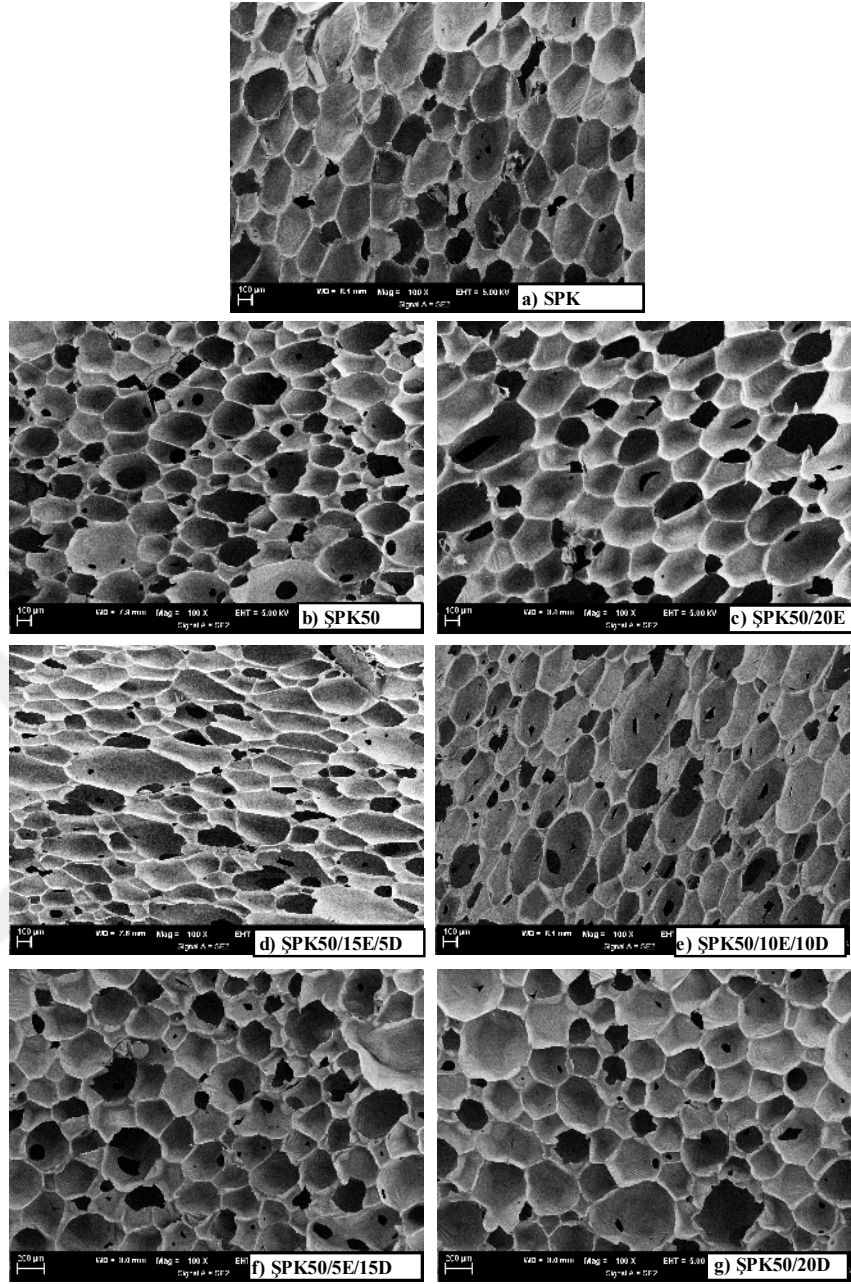
Tablo 3.14. SPK, ŞPK50 ve ŞKpol temelli güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin FTIR spektrumlarındaki sinyal değişimleri

Dalga sayısı (cm^{-1})							Fonksiyonel grup
SPK	ŞPK50	ŞPK50/20E	ŞPK50/15E/5D	ŞPK50/10E/10D	ŞPK50/5E/15D	ŞPK50/20D	
3312	3315	3313	3315	3306	3299	3301	-N-H gerilme titreşimi
2923	2923	2922	2921	2925	2925	2927	Asimetrik -C-H gerilme titreşimi
2855	2867	2869	2867	2868	2868	2869	Simetrik -C-H gerilme titreşimi
2274	—	—	—	—	—	—	-N=C=O gerilme titreşimi
1704	1708	1707	1707	1714	1706	1706	-C=O gerilme titreşimi
1596	1596	1596	1597	1596	1597	1597	-Ar-H gerilme titreşimi
1512	1511	1511	1511	1512	1511	1511	-N-H eğilme titreşimi
1452	1452	1451	1452	1455	1451	1451	-C-H makaslama titreşimi
1412	1411	1411	1412	1411	1411	1411	PIR deformasyonu
1223	1220	1221	1221	1221	1221	1221	-C-N gerilme titreşimi
1077	1072	1072	1071	1073	1070	1070	-C-O gerilme titreşimi
—	—	—	918	917	917	916	-P-O-C- gerilme titreşimi

3.4.5.2. Morfolojik karakterizasyon

Farklı oranlarda EG ve DMMP katkılanmasıyla elde edilen biyoSPK kompozitlerin hücre morfolojilerindeki değişim Şekil 3.28’de gösterilmiştir. Köpüklerin hücre şekillerinin genellikle küresel ve çok yüzlü olduğu görülmüş, OHB değerlerinin ise birbirlerine yakın olduğu tespit edilmiştir. SPK’nın OHB değeri $333\pm88\ \mu\text{m}$ ’dir. Alev geciktirici katkılarda EG katı iken, DMMP sıvıdır. Dolayısıyla her iki katkının hücre morfolojisine etkisi farklı mekanizmalar üzerinden olur. Artan alev geciktirici katkı miktarı ile hücre yapılarında bozulmalar görülmezken, hücre boyut dağılımlarının homojenlikten uzaklaştığı belirlenmiştir. ŞPK50 köpüğünün OHB değeri SPK’nınkinden daha düşükken, kompozitlerinde bu değerin ŞPK50’ye kıyasla daima daha yüksek olduğu görülmektedir. EG varlığı OHB’yi en yüksek değer olan $340\pm105\ \mu\text{m}$ değerine çıkarmış, alev geciktirici kompozisyonundaki sıvı DMMP miktarı arttıkça OHB değeri azalmış ve ŞPK50/5E/15D için $308\pm90\ \mu\text{m}$ ’ye kadar düşmüştür. Sadece DMMP içeren ŞPK50/20D kompoziti için OHB değeri tekrar bir miktar artarak $311\pm96\ \mu\text{m}$ değerine yükselmiştir. (Tablo 3.15).

Köpük kompozitlerin kapalı hücre oranlarının, SPK (%84,4) ve ŞPK50’ye (%66,5) kıyasla düşük olduğu ve değişen alev geciktirici kompozisyonuyla bu oranın daha da azalarak %51,9 ile %56,8 arasında değiştiği gözlenmiştir. Hücre yoğunluklarının ise OHB’ler ile paralel değişimler gösterdiği tespit edilmiştir. Güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin görünür yoğunlukları alev geciktirici katkılar varlığında artış göstermiştir. Bunun nedeni ise, alev geciktirici katkıların yoğunluklarının ($\rho_{EG}=2200\ \text{kg/m}^3$ ve $\rho_{DMMP}=1145\ \text{kg/m}^3$) köpüğün yoğunluğundan çok daha fazla olmasıdır (Akdogan vd., 2020b).



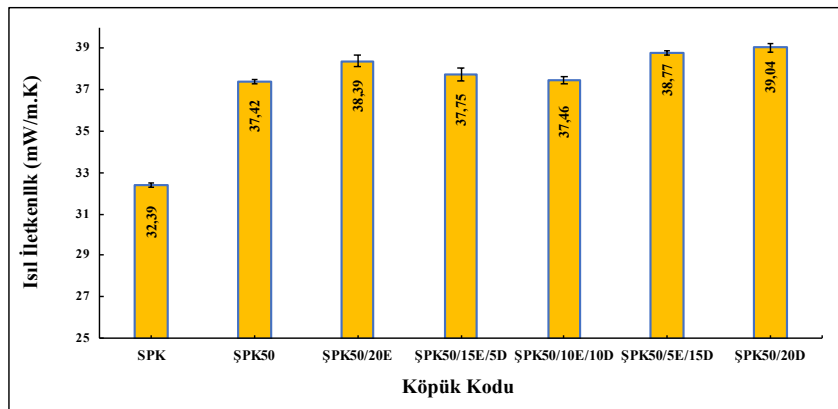
Şekil 3.28. SPK, ŞPK50 ve ŞKpol temelli güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin SEM görüntüleri

Tablo 3.15. SPK, ŞPK50 ve ŞKpol temelli güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK'ların hücresel yapı özellikleri

Örnek Kodu	OHB (μm)	Hücre yoğunluğu (N_f) ($\times 10^{10}$ hücre/ cm^2)	Kapalı hücre oranı (%)	Görünür yoğunluk (kg/m^3)
SPK	333 $\pm$ 88	3,9	84,4 $\pm$ 2,3	39,5 $\pm$ 1,5
ŞPK50	290 $\pm$ 97	6,1	66,5 $\pm$ 4,7	26,7 $\pm$ 2,1
ŞPK50/20E	340 $\pm$ 105	3,7	56,8 $\pm$ 3,1	31,5 $\pm$ 0,7
ŞPK50/15E/5D	321 $\pm$ 115	5,4	53,8 $\pm$ 3,4	32,4 $\pm$ 1,1
ŞPK50/10E/10D	310 $\pm$ 110	4,4	55,5 $\pm$ 2,9	31,7 $\pm$ 1,7
ŞPK50/5E/15D	308 $\pm$ 90	3,9	51,9 $\pm$ 4,4	29,9 $\pm$ 1,6
ŞPK50/20D	311 $\pm$ 96	4,1	54,5 $\pm$ 3,8	32,1 $\pm$ 2,6

3.4.5.3. Isıl iletkenlik

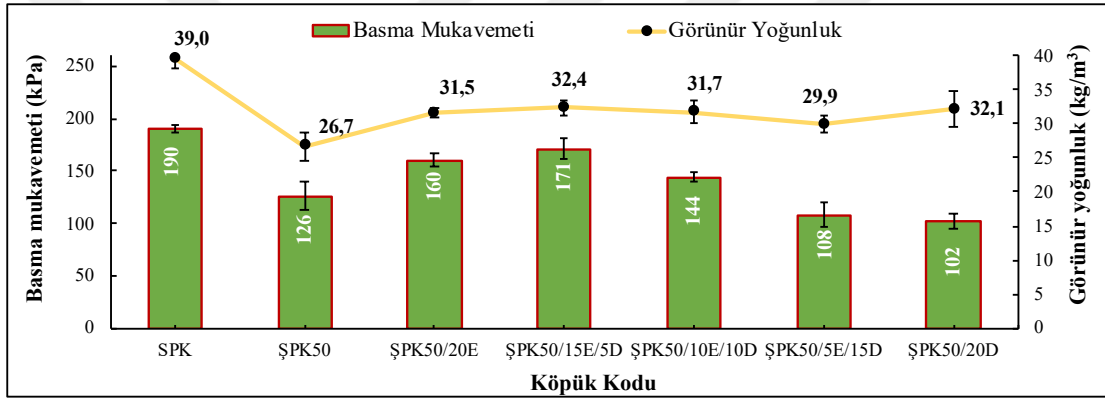
Şekil 3.29'da ŞKpol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin ısı iletkenlik değerleri sunulmuştur. SPK'larda ısı iletkenlik değerleri genellikle köpüklerin OHB değerleri ile ilişkilendirilmektedir. Bunun yanı sıra, SPK'ya takviye ajanı ilave edilmesinden sonra, OHB değeri ile birlikte takviye ajanının ısı iletkenlik değeri de toplam ısı iletkenlik değerinin değişiminde belirleyici unsur olarak görülmektedir. Song vd. (2018) yaptıkları çalışmada, EG'nin ısı iletkenlik değerinin 3026 mW/m.K olduğunu belirtmişlerdir. EG gibi çok yüksek ısı iletkenlik değerine sahip bir malzemenin SPK'lara katkılanmasıyla farklı araştırmacılar tarafından da ifade edildiği üzere ısı iletkenlik değerlerinde artışların olduğu tespit edilmiştir (Feng ve Qian, 2014; Liu vd., 2015). Referans SPK ile karşılaştırıldığında, OHB'nin azalmasına rağmen ŞPK50 köpüğünün ısı iletkenlik değeri artmıştır. Bu, ŞPK50 köpüğünün azalan kapalı hücre yapısı ile ilişkilendirilebilir. Köpüğün açık hücrelerinin artması, hücresel yapı içerisindeki havaya (26,2 mW/m.K) göre daha düşük ısı iletkenlik değerine sahip olan CO₂ gazının (16,4 mW/m.K) hücrelerin dışına difüze olmasına sebep olur. Hava ise hücrelerin içerisine girerek köpüğün ısı iletkenlik değerinin artmasına neden olur. ŞPK50 köpüğüne 20 php oranında EG katkılanmasıyla elde edilen köpüğünün (ŞPK50/20E) ısı iletkenlik değerinin ise ŞPK50 köpüğüne göre beklenildiği gibi artmıştır. Bu artış ifade edilen diğer etkenler ile birlikte yapıdaki yüksek ısı iletkenliğe sahip EG ile ilişkilendirilebilir. Artan DMMP katkısı ile birlikte biyoSPK'ların OHB değerlerinde ve kapalı hücre oranlarında kayda değer değişimler gözlenmezken, biyoSPK'ların ısı iletkenlik değerlerinin artan DMMP miktarı ile genellikle arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.29. SPK, ŞPK50 ve ŞKpol temelli güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin ısı iletkenlik değerleri

3.4.5.4. Basma mukavemeti ve görünür yoğunluk

BiyoSPK kompozitlerin basma mukavemetleri ile görünür yoğunlukları arasında net bir ilişki vardır (Şekil 3.30). SPK'nın 190 kPa olan basma mukavemet değeri ŞPK50 için 126 kPa olmuştur. Bu düşüş temelde azalan köpük yoğunluğu ve kapalı hücre oranı ile ilişkilendirilebilir. ŞPK50/20E, ŞPK50/10E/10D ve ŞPK50/15E/5D için ŞPK50'ye kıyasla basma mukavemet değerlerinde artış belirlenmiştir. Azalan kapalı hücre oranı ve hücre yoğunluğu (N_f) değerlerine rağmen bahsi geçen kompozitlerde mukavemette görülen bu artış, artan köpük yoğunluğu ile açıklanabilir. Alev geciktirici karışımı içindeki DMMP oranının artması ile biyoköpüklerin basma mukavemetlerinin düştüğü tespit edilmiştir.

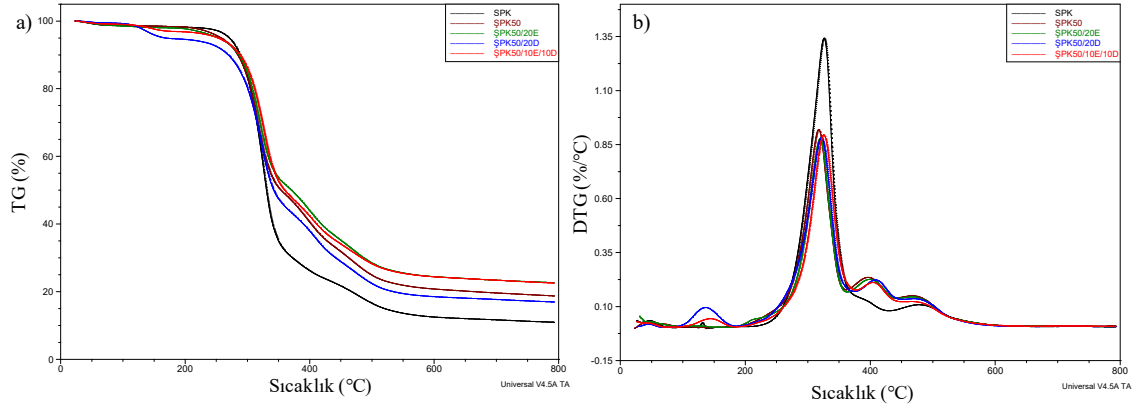


Şekil 3.30. SPK, ŞPK50 ve ŞKpol temelli güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin basma mukavemeti ve görünür yoğunluk değerleri

3.4.5.5. Isıl bozunma

BiyoSPK'ların ısı kararlılıkları, azot atmosferi altında termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile incelenmiştir. Şekil 3.31'de ŞKpol temelli köpüklerin TGA ve DTG termogramları sunulmuş, ayrıntılı veriler ise Tablo 3.16'da verilmiştir. Tüm köpüklerin ısı bozunma davranışları, benzerlikler göstermektedir fakat EG ve DMMP katkısıyla 800°C'deki kül kalıntıları ve maksimum bozunma sıcaklıklarında farklılıklar görülmektedir. Sadece DMMP'nin katkılı olduğu ŞPK50/20D köpüğünün $T_{5\%}$ değerinin düştüğü ve 137°C'de yeni bir maksimum bozunma sıcaklığının oluştuğu (T_{1max}) görülmektedir. Bu; düşük kaynama noktalı DMMP'nin (181°C) buharlaşmasından kaynaklanmaktadır (Lorenzetti vd., 2011; Feng ve Qian, 2014; Liu vd., 2015). Ayrıca ŞKpol katkısıyla yeni bir maksimum bozunma sıcaklığının (T_{3max}) oluştuğu ve 800°C'deki kül kalıntı miktarında artış olduğu görülmüştür. Artan kül miktarlarından hem

ŞKpol'ün hem de alev geciktiricilerin köpüklerin ısı özellikleri üzerinde olumlu bir etki yarattığı sonucuna varılmaktadır.



Şekil 3.31. ŞKpol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin a) TGA ve b) DTG eğrileri

Tablo 3.16. ŞKpol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin ısıl bozunmasına ilişkin TGA ve DTG verileri

Köpük kodu	Isıl Bozunma Sıcaklıkları (°C)				Kül kalıntısı (800°C, %)	DTG pik sıcaklıkları (°C)			
	T _{5%}	T _{10%}	T _{30%}	T _{50%}		T _{1max}	T _{2max}	T _{3max}	T _{4max}
SPK	270,9	288,3	314,9	330,6	11,0	-	326,9	-	483,9
ŞPK50	257,9	284,5	316,9	354,1	18,7	-	317,2	398,7	479,1
ŞPK50/20E	253,1	286,4	320,2	370,7	22,7	-	319,4	401,3	479,1
ŞPK50/20D	168,3	269,1	315,2	342,3	16,9	137,0	321,3	409,5	483,1
ŞPK50/10E/10D	252,8	288,1	324,1	359,9	22,5	144,7	325,4	406,6	481,3

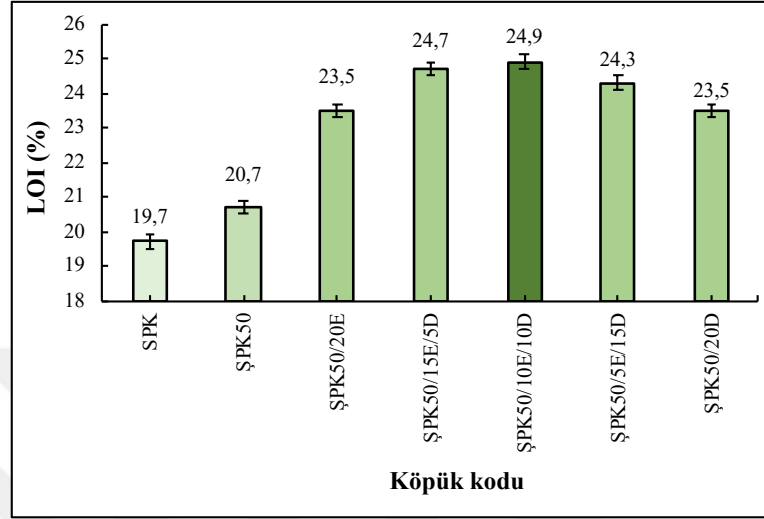
*T_{5%}, T_{10%}, T_{30%} ve T_{50%} değerleri sırasıyla %5, %10, %30 ve %50'lik kütle kaybına uğradığı bozunma sıcaklıklarını ifade ederken, T_{1max}, T_{2max}, T_{3max} ve T_{4max} ise maksimum bozunma sıcaklıklarını ifade etmektedir.

3.4.5.6. Güç tutuşurluk

LOI testi

Şekil 3.32'de köpük ve köpük kompozitlere ilişkin LOI sonuçları paylaşılmıştır. SPK'nın LOI değeri 19,7 olarak belirlenirken, ŞPK50 köpüğü için bu değer %20,7'ye çıkmıştır. Bununla birlikte, alev geciktirici katkılamasının köpüklere güç tutuşur özellik kazandırmada oldukça etkili olduğu Şekil 3.32'den açıkça görülmektedir. ŞPK50/20E için LOI değeri %23,5'e yükselirken, ŞPK50/10E/10D için bu değer ŞPK50'ye kıyasla yaklaşık %17'lik bir artışla %24,9'a kadar artmıştır. Yanma sürecinde hem EG'nin ısı etkisiyle genleşmesi hem de yapıdaki fosfor içeriğinden kaynaklı olarak fosfinik/fosforik asit oluşumu, daha yüksek miktarda, daha rijit ve oksijen geçirgenliği düşük bir kömür

tabakasının oluşumuna neden olmaktadır. Böylece oluşan koruyucu kömür tabakası oksijen ve ısı geçişini engelleyerek biyoSPK'ların daha güç tutuşmasını sağlamaktadır (Zhang vd., 2014; Akdoğan vd., 2020a, 2020b).



Şekil 3.32. SPK, ŞPK50 ve ŞKpol temelli güç tutuşur özellikleri kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin LOI sonuçları

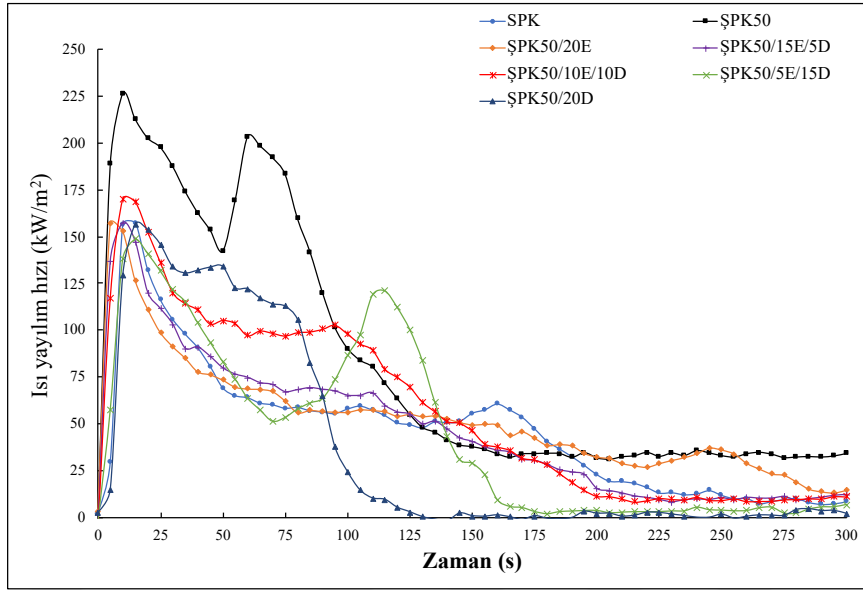
Konik kalorimetre

Konik kalorimetre test sonuçları, farklı malzemelerin yanma eğilimleri ve davranışları hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. Bu test; belirli bir ısı akısına ($10-100 \text{ kW/m}^2$) maruz bırakılan malzemenin yanma gazlarındaki azalan oksijen konsantrasyonunun ölçülmesi prensibine dayanır (John, 2019). Alevlenme zamanı (TTI), maksimum ısı yayılım hızı (pHRR, kW/m^2), maksimum ısı yayılım hızının oluşum zamanı (t-pHRR, s), toplam ısı yayılımı (THR, MJ/m^2), toplam duman salımı (TSR, m^2/m^2), toplam duman üretimi (TSP, m^2/m^2), ortalama CO üretimi (kg/kg) ve ortalama CO_2 üretimi (kg/kg) köpük ve köpük kompozitlerin yanma davranışlarını değerlendirmek için seçilmiş önemli parametrelerdir.

SPK'lar yüksek ısı akısıyla (35 kW/m^2) konik kalorimetre testine maruz bırakıldıkları ve organik hücreli yapılarından dolayı kısa TTI'lara sahiptirler (Modesti vd., 2008; Zhang vd., 2015). HRR malzemelerin yanma davranışlarının değerlendirilmesinde kullanılan en önemli parametrelerden biridir. Genellikle gerçek bir yangın durumunda yangının yayılması ve alevlenmesi ile ilişkilendirilir (Chung vd., 2009; Yang vd., 2015).

ŞKpol temelli biyoSPK kompozitlerin HRR grafikleri Şekil 3.33'te sunulurken, ayrıntılı veriler ise Tablo 3.17'de verilmiştir. SPK'ların hücreli yapısı, polimer matrisi ile oksijen arasındaki temas alanını artırdığı için TTI değerleri oldukça kısa olduğu ve ısı yayılım hızlarının yanma sonrasında maksimum değere ulaştığı Şekil 3.33'ten görülmektedir. ŞPK50/20E ve ŞPK50/15E/5D köpük kompozitlerinde yalnızca bir adet maksimum ısı yayılım değeri ($pHRR^1$) görülürken, diğer biyoSPK kompozitlerde iki adet maksimum ısı yayılım değeri ($pHRR^1$ ve $pHRR^2$) görülmüştür. Bu durum, artan EG miktarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, 35 kW/m²'lik ısı akısıyla yakılan köpük kompozitlerin tümü 10-15 saniye içerisinde $pHRR^1$ değerine ulaşmıştır. Genellikle SPK'lar yandıktan kısa bir süre sonra üzerlerinde koruyucu bir kömür tabakası oluşur ve HRR değerleri düşmeye başlar. Devam eden bu ısı akısından dolayı köpük yüzeylerinde oluşan kömür tabakası çatlayarak altındaki polimer tekrar yanar ve köpüklerde ikinci bir maksimum ısı yayılım değeri ($pHRR^2$) gözlenir (Modesti vd., 2008; Akdoğan vd., 2020b). Köpük içerisindeki yüksek EG varlığı oluşan kömür tabakasının tekrardan kırılmasını önleyerek, ikinci bir $pHRR^2$ değerinin gözlenmesini engeller (Zhang vd., 2015). Bunlara ek olarak ŞPK50/10E/10D ve ŞPK50/5E/15D köpük kompozitlerinde ikinci maksimum ısı yayılım değerleri görünmesine rağmen bu değerlerin oluşum zamanları ($t-pHRR^2$) ŞPK50 köpüğüne kıyasla oldukça artmıştır. Standart SPK'nın $pHRR^1$ değeri 156,9 kW/m² olarak belirlenirken, ŞPK50 köpüğünün bu değeri 222,1 kW/m²'ye kadar artmıştır. ŞPK50/5E/15D köpüğü için ise aynı değer, ŞPK50 köpüğü ile karşılaştırıldığında %33,4'lük bir düşüşle 147,8 kW/m² olarak belirlenmiştir. Feng ve Qian (2014) yaptıkları çalışmada, petrol temelli polioli ile elde ettikleri SPK'ya 31 php oranında DMMP katkılanmışlar ve $pHRR^1$ değerinde referans köpüğe kıyasla %27,4'lük bir azalma gösterdiğini tespit etmişlerdir. Bu tez çalışmasında ise 20 php oranında DMMP içeren ŞPK50/20D köpüğünün aynı değeri, ŞPK50 köpüğüne göre %29,5'lik bir azalma gösterdiği belirlenmiştir.

ŞPK50 köpüğünün THR değeri 21,2 MJ/m² olarak belirlenirken, köpüklere alev geciktirici katkılanmasından sonra elde edilen kompozitlerin THR değerlerinin düştüğü tespit edilmiştir. ŞPK50/20D köpüğünün THR değeri, ŞPK50 köpüğüne göre %47,2'lik bir azalma ile 11,2 MJ/m²'ye düştüğü belirlenmiştir. Diğer köpük kompozitler ile karşılaştırıldığında, bu düşüş yüksek ihtimalle ŞPK50/20D köpüğünün 117. saniyede sönüp, ısı salınımının bitmiş olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.33. ŞKpol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin ısı yayılım hız eğrileri

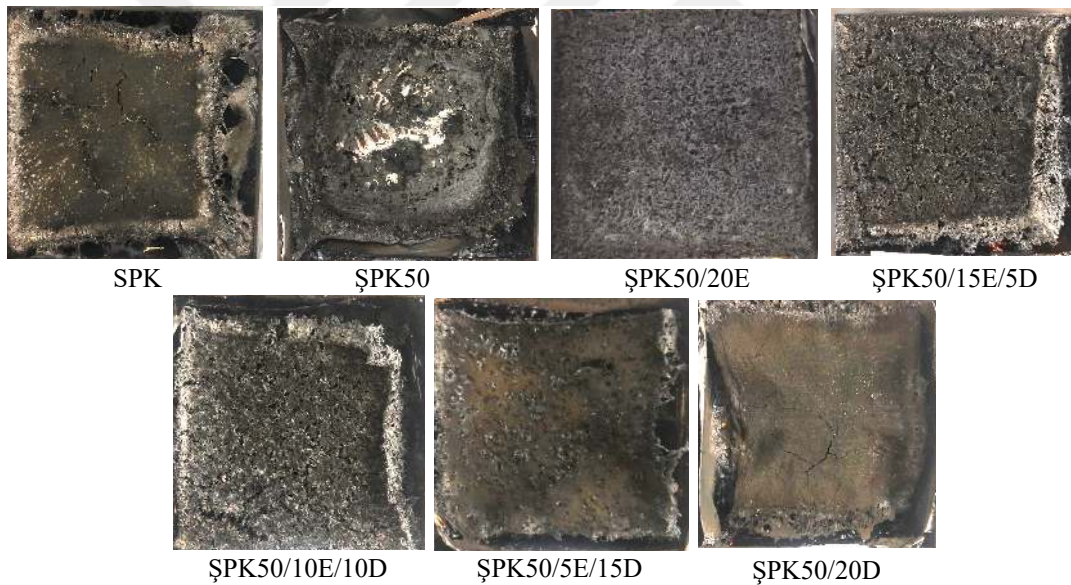
SPK'lar yandıklarında, dışarıya büyük miktarda zehirli gaz ve duman salınımında bulunurlar. Açığa çıkan bu gazların hem miktar hem de tür açısından belirlenmesi, yangın performanslarının değerlendirilmesi açısından oldukça önemlidir. Tablo 3.17'de görüldüğü gibi köpük formülasyonundaki biyopoliol oranı arttığında TSP ve TSR değerlerinde, referans SPK'ya kıyasla büyük bir artış olduğu görülmektedir. ŞPK50 köpüğünün TSR değeri $393,1 \text{ m}^2/\text{m}^2$ iken, 20 php oranında EG içeren ŞPK50/20E köpüğü için bu değer $158,5 \text{ m}^2/\text{m}^2$ 'ye kadar düştüğü tespit edilmiştir. ŞPK50/10E/10D ve ŞPK50/20D köpüklerinde ise bu değer sırasıyla $469,4$ ve $451,5 \text{ m}^2/\text{m}^2$ 'ye kadar arttığı tespit edilmiştir. Formülasyondaki DMMP alev geciktirici miktarının 5 php'den fazla olması, duman salınımlarını büyük miktarda arttırdığı görülmektedir. Formülasyonlarda fazla miktarda DMMP bulunması, yanma sırasında köpükten ayrılan gaz bileşenlerinin tamamen yanmasını önler ve yanmanın tamamlanmasını engeller. Böylece gaz fazında daha yüksek duman konsantrasyonu oluşturmasını sebep olur (Feng ve Qian, 2014).

BiyoSPK kompozitlerin konik kalorimetre testi sonrasında oluşan kömür kalıntılarının dijital fotoğraf görüntüleri Şekil 3.34'te sunulmuştur. Referans SPK yanma sonrasında kütlelerinin %35,8'ini kaybederken, ŞPK50 köpüğü kütlelerinin %80,7'sini kaybetmiştir. ŞPK50/5E/15D köpüğünün kütle kaybı ise %66,3 olarak tespit edilmiştir. Şekil 3.34'te de görüldüğü gibi yakma işlemi sonrasında ŞPK50 köpüğü büyük oranda parçalanmış ve geride az miktarda bir kömür kalıntısı kalmıştır. ŞPK50/20E köpüğünün hacimsel olarak daha büyük bir kömür kalıntısına sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca,

alev geciktirici formülasyonlarında artan DMMP miktarı ile kömür kalıntılarının daha kompakt yapıya sahip oldukları görülmektedir.

Tablo 3.17. ŞKpol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin konik kalorimetre test sonuçları

Örnek kodu	SPK	ŞPK50	ŞPK50/20E	ŞPK50/15E/5D	ŞPK50/10E/10D	ŞPK50/5E/15D	ŞPK50/20D
TTI (s)	6	4	4	3	4	5	6
pHRR ¹ (kW/m ²)	156,9	222,1	155,1	162,8	173,4	147,8	156,6
t-pHRR ¹ (s)	15	10	10	10	10	15	15
pHRR ² (kW/m ²)	60,6	203,6	-	-	102,7	121,2	134,1
t-pHRR ² (s)	160	60	-	-	95	115	50
THR (MJ/m ²)	12,4	21,2	15,7	14,2	16,7	12,2	11,2
TSR (m ² /m ²)	147,5	393,1	158,5	307,5	469,4	428,2	451,5
TSP (m ² /m ²)	1,3	3,5	1,4	2,7	4,1	3,8	4,0
Ortalama CO üretimi (kg/kg)	0,0298	0,0294	0,0391	0,0753	0,1048	0,0823	0,1108
Ortalama CO ₂ üretimi (kg/kg)	1,88	1,91	1,65	1,30	1,50	1,45	1,51



Şekil 3.34. ŞKpol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin konik kalorimetre testi sonrası dijital fotoğrafları

3.5. Sonuçlar

Bu çalışmada ŞK, katalizör SA'nın varlığında, PEG 400/G karışımında solvotermal sıvılaştırma yöntemiyle sıvılaştırılmıştır. Deneysel tasarımla sıvılaştırma süreçlerini optimize etmek için analitik bir teknik olarak YYY'nin 5 seviyeli bir MKT'si kullanılmıştır. Oluşturulan kuadratik modelin varyans analizi (ANOVA), sıvılaştırma verimin katalizör miktarı, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığından önemli ölçüde

etkilendiğini ortaya çıkarmıştır. Optimum deneysel koşullar, %4,25 katalizör varlığı, 70 dakikalık reaksiyon süresi ve 170°C'lik reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bu koşullar için SV değeri %95'tir. Deneysel sonuçlar ile tahmin edilen sonuçların uyum içerisinde olması, süreç optimizasyonu için oluşturulan ikinci dereceden polinomial modelin doğruluğunu göstermektedir. Oluşturulan modelin, korelasyon katsayısının 0,9904 gibi yüksek bir değer olması da modelin yüksek doğruluk ve güvenilirliğe sahip olduğuna işaret etmektedir. Elde edilen tüm biyopoliollerin sert poliüretan köpük sentezi için uygun fizikokimyasal özellikler gösterdiği görülmüş, optimum koşul biyopoliolünün hidroksil sayısı $299,8 \pm 3,6$ mg KOH/g, asit sayısı $29,9 \pm 1,1$ mg KOH/g, viskozitesi $643,8 \pm 23,7$ cP ve % su miktarı $\%2,1 \pm 0,5$ olarak belirlenmiştir. Hidroksil sayısı için katalizör miktarı ve reaksiyon sıcaklığının, asit sayısı için katalizör miktarının ve viskozite için sıcaklığın önemli reaksiyon parametreleri olduğu tespit edilmiştir. Termogravimetrik analiz sonuçları 600°C'deki kül kalıntı miktarlarının sıvılaştırma çözücüsü ve ŞKpol için sırasıyla %2,44 ve %8,53 olduğunu ortaya koymuştur.

Optimum koşullarda sentezlenen ŞKpol ile petrol temelli bir poliöl ile farklı oranlarda (20, 40, 60, 80 ve 100 php) harmanlanarak bir dizi biyoSPK sentezi gerçekleştirilmiş ve biyoSPK'ların performans özellikleri sistematik olarak incelenmiştir. BiyoSPK'ların ortalama hücre boyutlarının (OHB) 40 php ŞKpol oranına kadar düştüğü, daha da artan ŞKpol miktarı ile arttığı görülmüştür. Fakat tamamen ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'nın (ŞPK100) OHB değerinde yine düşüş gözlenmiştir. Ayrıca ŞPK100'ün azalan kapalı hücre oranı ile orantılı olarak ısıl iletkenlik değerinin de arttığı tespit edilmiştir. Artan ŞKpol içeriği ile açık hücre oranında da artış gösteren biyoköpüklerin daha fazla su emdikleri görülmüştür. Elde edilen biyoköpüklerin geniş bir sıcaklık aralığında (-20 ile 70°C) boyutsal olarak kararlı oldukları belirlenmiştir. LOI değerinde referans köpüğe göre ŞPK100 biyoköpüğünün %5,1'lik bir artış sergilediği tespit edilmiştir.

ŞKpol'e sahip biyoSPK'ların güç tutuşurluk performansları oldukça düşüktür ve bu performans biyoSPK'nın üretim aşamasında alev geciktirici katkı malzemelerin eklenmesiyle geliştirilebilir. Bu sebeple EG ve DMMP gibi katkı tipi alev geciktiriciler ile birlikte 50 php oranında poliollerin harmanlanmasıyla güç tutuşur özellikli biyoSPK'lar sentezlenmiştir. Tüm biyoSPK kompozitlerin hücre şekillerinin küresel ve polihedron olduğu, OHB değerlerinin birbirlerine yakın olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, artan alev geciktirici katkısı ile hücresel yapının korunduğu, morfolojide belirgin

değişikliklerin gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Artan alev geciktirici katkısı ile biyoSPK kompozitlerin ısı iletkenlik katsayıları da artmıştır. Basma mukavemet değerlerinin ise ŞPK50 köpüğüne göre yalnızca EG varlığında (ŞPK50/20E) arttığı, alev geciktirici harmanlarında ise artan DMMP katkısı ile düştüğü tespit edilmiştir. Hem ŞKpol'ün hem de alev geciktiricilerin katkılanmasıyla biyoSPK'ların ısı özelliklerinin iyileştiği belirlenmiştir. ŞPK50 köpüğünün LOI değeri %20,7 iken, ŞPK50/10E/10D köpüğü için bu değer yaklaşık %17'lik bir artışla %24,9'a yükselmiştir. Referans SPK ile karşılaştırıldığında ŞPK50 köpüğünün hem pHRR¹ hem de TSR değerlerinde sırasıyla %29 ve %62'lik bir artış gösterdiği tespit edilmiştir. Köpük yapısındaki biyopoliol içeriğinin hem ısı hem de duman salınımını arttırdığı belirlenmiştir. Artan EG ve DMMP katkıları ile birlikte köpük kompozitlerin pHRR¹ değerlerinde azalmalar sağlarken, alev geciktirici kombinasyonundaki DMMP miktarındaki artış ile TSR ve TSP değerlerinde artış tespit edilmiştir.

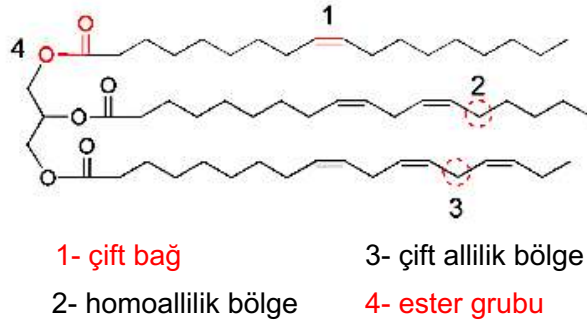
4. AYÇİÇEK YAĞINDAN (AY) SERT POLİÜRETAN KÖPÜĞE: SÜREÇ OPTİMİZASYONU, SENTEZ VE KARAKTERİZASYON

Çevre dostu PU köpük malzemeleri geliştirmek için biyopoliol üretiminde kullanılan diğer yenilenebilir kaynaklar ise birinci nesil biyokütlelerden elde edilen bitkisel yağlardır. Bitkisel yağlar; ağırlıklı olarak PU köpük üretimi için önemli bir hammadde olan trigliseritler ve uzun zincirli yağ asitlerinden oluşurlar (Zieleniewska vd., 2015). Bu yağların birçok avantajı vardır:

- (I) Çok yönlü bileşime ve yapıya sahiptirler.
- (II) Kimyasal modifikasyona uygundurlar.
- (III) Kolay parçalanabilirler.
- (IV) Çevre dostudurlar.
- (V) Birçok endüstriyel çözücü içerisinde çözünebildikleri için petrokimyasal temelli polioller ile karışabilirler.
- (VI) Ayrıca, bu yağlardan elde edilen köpükler, esneklik, mekanik mukavemet, aşınma direnci, tokluk, yapışma, kimyasal ve korozyon dirençleri açısından çoğunlukla yeterli performans sergilerler (Biermann vd., 2011; Karak, 2012; Noreen vd., 2016).

Yağlı bitki tohumlarının preslenmesiyle elde edilen bitkisel yağlar, poliöl üretiminde sıklıkla kullanılan hammaddelerdir. 2019 yılında küresel yağ üretimi 205 milyon tona ulaşmıştır. En çok kullanılan bitkisel yağlar ise 74 milyon ton ile palm yağı, 57 milyon ton ile soya yağı, 27 milyon ton ile kolza yağı ve 21 milyon ton ile ayçiçek yağıdır (Kirpluks vd., 2020). Kimyasal yapı bakımından yağlar; doymamış tekli, ikili ve üçlü gliseritler ve az miktarda doymuş yağ asitlerinden oluşmaktadır. Hint yağı ve “Brassicaceae” ailesinden bazı çiçekli bitkilerin yağları hariç, bitkisel yağlar izosiyanatlar ile reaksiyona girebilecek hidroksil gruplarını içermemektedirler. Buna karşın hint yağındaki hidroksil grubu sayısı ise (trigliserit başına 2,7 mg KOH/g) SPK elde etmek için yeterli değildir. Bu durumda hidroksil grubu eksikliğinden dolayı PU köpüğünü sentezlemek imkansızdır, çünkü polimerik köpüklerin sertliği poliöl üzerindeki hidroksil sayısı ile yakından ilişkilidir (Li vd., 2015). Bu yüzden bahsi geçen bitkisel yağlara birtakım kimyasal modifikasyonların yapılması ve HS değerlerinin artırılması gerekmektedir. Literatürde bezir yağının (keten tohumu yağı) reaktif olmayan doğal modifiye edici ajan olarak poliüretan köpüğün bileşimine eklendiği ve artan yağ miktarı ile fiziko-mekanik özelliklerdeki değişimin incelendiği bir çalışma da mevcuttur

(Czlonka vd., 2018). Bitkisel yağlardan monomerler veya polimerler üretmek için en önemli reaktif bölgeler; çift bağlar, allilik pozisyonlar (monoallilik ve bisallilik pozisyonlar), ester grupları gibi fonksiyonel gruplardır (Şekil 4.1) (Miao vd., 2014).



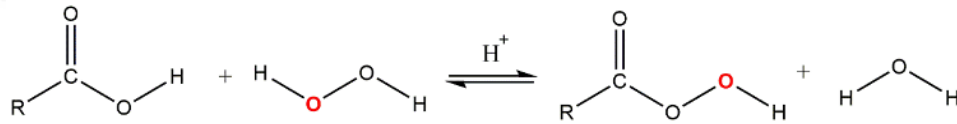
Şekil 4.1. Trigliserit yapısı ve reaktif gruplar

4.1. Bitkisel Yağ Epoksidasyonu

Epoksidasyon, karbon-karbon çift bağının fonksiyonelleştirilmesi için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir (Pan ve Webster, 2012; Miao vd., 2012). Bir bitkisel yağın epoksidasyonu, ilk defa 1949 yılında patentlenmiştir (Terry ve Wheeler, 1949). Epoksidasyon reaksiyonları kullanılarak soya fasulyesi, kolza tohumu, keten tohumu, zeytin, mısır, aspir, karanja, kavun tohumu ve pamuk tohumu yağları gibi birçok yağ türü ile biyopoliol üretimi gerçekleştirilmiştir (Karak, 2012). Bir alken ile bir peroksi asidin (perasit) kimyasal reaksiyonu (Prilezhaev reaksiyonu), epoksitleme için en yaygın metottur (Hilker vd., 2001). Endüstriyel uygulamalarda, epoksidasyon reaksiyonu asetik asit (CH_3COOH) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) ile hazırlanan parasetik asit ve bir katalizör yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Bu reaksiyonlarda asetik asit, karboksilik asit, formik asit gibi asitler oksijen taşıyıcı olarak görev alırken, hidrojen peroksit ise oksijen atomunun sağlayıcısı olarak görev almaktadır. Epoksidasyon genellikle hammadde tipine ve reaktantların oranına göre 30 ile 80 °C arasındaki bir sıcaklıkta ve 5-10 saat arasındaki reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilir (Kong vd., 2012). Optimize edilmiş koşullar altında, %90'dan daha yüksek dönüşüm verimleri elde edilebilir. Genelde kullanılan 4 temel epoksidasyon yöntemi vardır: (I) Geleneksel yöntem, (II) asidik iyon değiştirme reçinesi (AIER) yöntemi, (III) enzimatik yöntem ve (IV) metal kataliz yöntemi (Saurabh vd., 2011).

Geleneksel yöntem, ticari işletmelerin kullandığı büyük hacimlerde üretime izin veren bir proses olduğu için bitkisel yağların epoksidasyonunda kullanılan en yaygın yöntemdir. Bu tez çalışması kapsamında da yağ epoksidasyonu için bu yöntem kullanıldığından diğer yöntemlerden detaylı bahsedilmeyecektir. Geleneksel yöntemin diğerlerinden farkı, karboksilik asit ve hidrojen peroksit arasındaki reaksiyonu hızlandırmak için katalizör olarak HCl, H₂SO₄, HNO₃ ve H₃PO₄ gibi inorganik asitlerin kullanılmasıdır. Formik asit ve hidrojen peroksit kullanılarak elde edilen performik asit katalizör olmadan kolayca oluşturulabilmesine rağmen, yüksek kararlılığı ve epoksidasyon süreç seçiciliğinden dolayı katalizör kullanılarak oluşturulan perasetik asit (asetik asit ve hidrojen peroksit) epoksidasyon süreçlerinde daha fazla tercih edilmektedir (Cai vd., 2018).

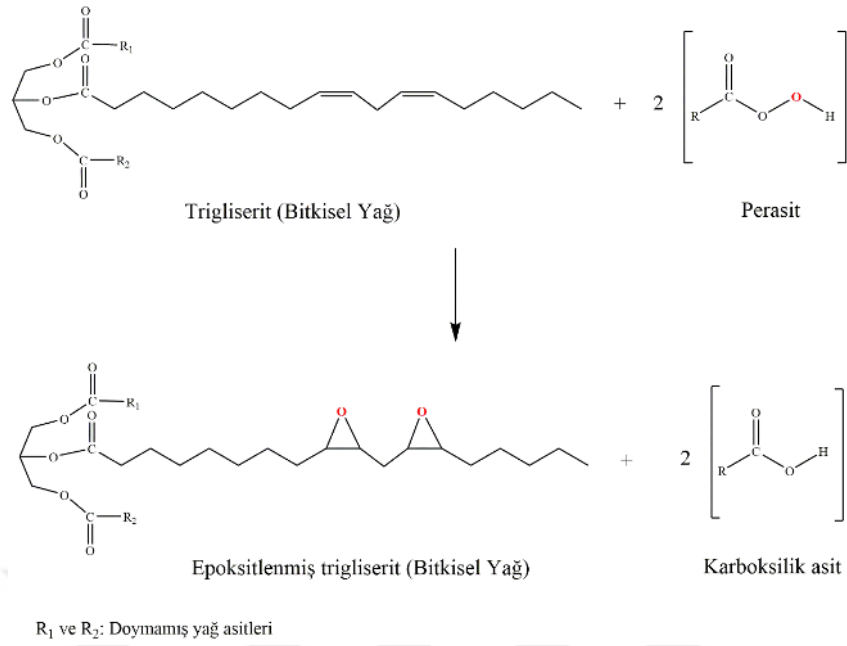
Epoksidasyon reaksiyonu, aralarında kütle transferinin gerçekleştiği iki fazlı su-yağ sisteminde gerçekleşir. Su fazı içerisinde, karboksilik asit ile hidrojen peroksit tarafından *in-situ* peraset (peroksi asit) oluşturulmaktadır (Şekil 4.2) ve bu basamak reaksiyonun hız belirleyen basamağıdır (Milchert vd., 2010). Organik perasetler *in-situ* olarak oluşturulmalıdır çünkü derişik perasetler kararsız ve patlayıcı olabilirler (Hickman, 2002).



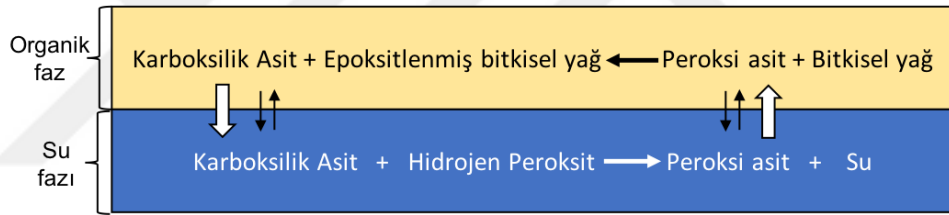
Şekil 4.2. Peroksi asit oluşum reaksiyonu

Daha sonrasında oluşturulan peraset, bitkisel yağın trigliseridi üzerindeki çift bağ ile reaksiyona girmek için organik faza (yağ fazına) geçer ve çift bağlar epoksit halkasına dönüşür (Şekil 4.3).

Elde edilen karboksilik asit daha sonra tekrar hidrojen peroksit tarafından oksitlenmek üzere sulu faza geri aktarılır. Reaksiyon, sulu fazda kademeli olarak hidrojen peroksit tüketen ve yağ fazında trigliseridin çift bağlarını tüketen bu dört adım (iki adım sulu ve organik faz arasındaki kütle transferi, iki adım ise her bir fazda gerçekleşen temel reaksiyonlar) arasında döner. Bu adımlar da Şekil 4.4'te şematize edilmiştir.

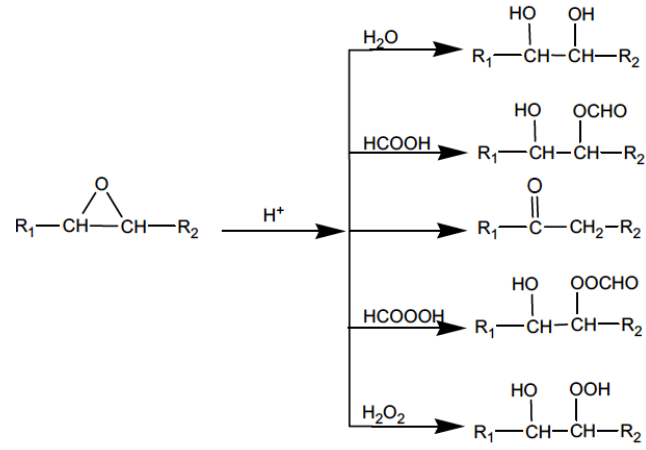


Şekil 4.3. Perasit ile yağın epoksidasyon reaksiyonu

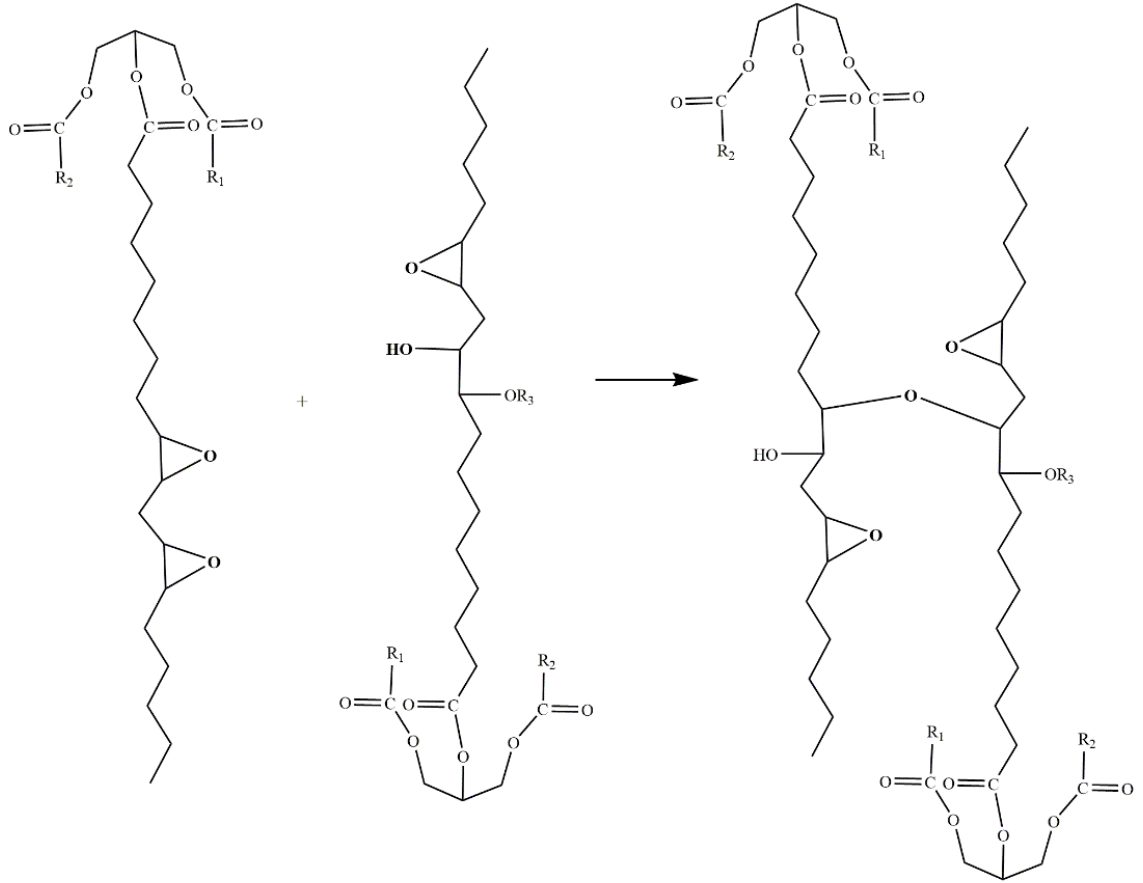


Şekil 4.4. İki fazlı model ve fazlar arasında kütle transferinin şeması

Reaksiyon ortamı, yan reaksiyonlar yoluyla epoksi halka açılmasına neden olabilecek su, katalizör ve organik asitler içermektedir (Şekil 4.5). Ayrıca halka içeren yağ molekülünün ortamda bulunabilecek epoksi halkası açılmış/hidroksil içeren diğer bir yağ molekülü ile reaksiyonu sonucu dimerleşme söz konusu olabilir (Şekil 4.6) (Petrović vd., 2002). Bu yüzden reaksiyon parametrelerinin seçimi epoksi gruplarının ayrışmasını önlemek için çok önemlidir.



Şekil 4.5. Epoksi grubunun gerçekleştirebileceği yan reaksiyonlar



R_1 ve R_2 : Doymamış yağ asitleri

R_3 : Alifatik bir molekül

Şekil 4.6. Dimerleşme reaksiyonunun şematik gösterimi

Dinda vd. (2008), pamuk yağını epoksitlemek için birtakım inorganik asitleri katalizör olarak kullandıkları bir çalışma gerçekleştirmişler ve H_2SO_4 'ün en etkili ve verimli inorganik asit olduğunu tespit etmişlerdir. Meyer vd. (2008), ayçiçek ve jatropa yağını geleneksel metot ile epoksitlemişler ve maksimum reaksiyon verimini (%83,3) 50 °C'de, yaklaşık 10 saat reaksiyon süresinde elde etmişlerdir. Yelwa ve Abdullahi (2019), H_2SO_4 katalizörlüğünde asetik asit ve formik asit karışımını oksijen taşıyıcı, hidrojen peroksiti de oksijen sağlayıcı olarak kullandıkları geleneksel yöntem ile ayçiçek yağını epoksitlemişlerdir. Reaksiyon veriminin artması için hidrojen peroksitin reaksiyon ortamına yavaş yavaş eklenmesinin önemli olduğunu özellikle belirtmişlerdir.

Asidik iyon değiştirme reçinesinin (boncuk şeklinde çözünmeyen jel formunda bir polimerik katalizör) katalizör olarak kullanıldığı bir diğer yöntemde ise; peroksi asit, jel katalizör gözeneklerine girer ve yağların epoksidasyonu bu ara yüzeyde gerçekleşir. Heterojen katalizör olarak kullanılan bu polimer jeller zamanla aktivitelerini bir miktar kaybetmelerine rağmen, tekrar kullanılabilirler (Mungroo vd., 2008). Yan reaksiyonların gerçekleşmesini önleyen ve daha çevre dostu olan enzimatik yöntem de ilgi çekici diğer bir yöntemdir. Lipaz gibi bir enzimin kademeli olarak reaksiyona eklenmesiyle gerçekleştirilen bu süreçle de oldukça seçici ve yüksek epoksitleme dönüşüm oranlarına ulaşılabilir (Warwel, 1999). Metal kataliz yöntemi ise son yıllardaki araştırmalar sırasında bulunan yeni yöntemlerden biridir. Bu yöntemde, mangan, titanyum, molibden, tungsten gibi çeşitli metal bileşikler katalizör olarak kullanılmaktadır (Satyarthi ve Srinivas, 2011; Chen vd., 2019).

Epoksidasyon reaksiyonlarında epoksidasyon verimi ve süreç seçiciliği, reaksiyon koşullarından önemli ölçüde etkilendiğinden, epoksidasyonda hangi karboksilik asit, katalizör veya bitkisel yağın kullanıldığına bakılmaksızın bu parametrelerin/koşulların optimizasyonunun yapılması gereklidir. Yapılan araştırmalarda, reaksiyon sıcaklığının, karboksilik asit ve hidrojen peroksidin mol oranlarının, bitkisel yağ doymamışlığının, katalizör miktarının ve karıştırma hızının epoksidasyon işlemi üzerinde önemli etkilere sahip olduğu belirlenmiştir. (Goud vd., 2007; Milchert ve Smagowicz, 2009; Monono vd., 2015; Janković vd., 2017).

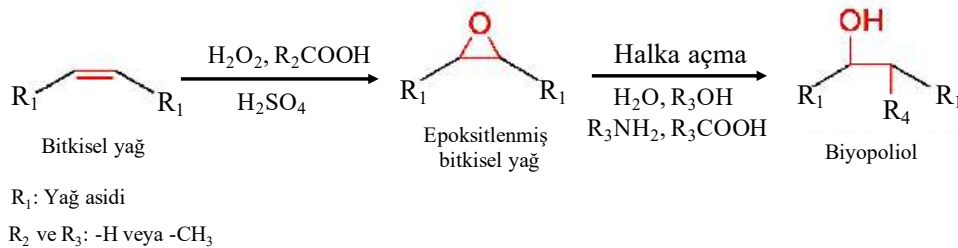
Klasik “tek seferde tek değişken” yöntemi uzun bir süredir reaksiyon koşullarının bitkisel yağların epoksidasyonu üzerindeki etkisini araştırmak için kullanılmaktadır. Son zamanlarda ise epoksidasyon işlem koşullarının etkilerini değerlendirmek ve optimize etmek için deneysel tasarımlar ve istatistiksel analizler kullanılmaya başlanmıştır. Yanıt

yüzey yöntemi (YYY) birçok bitkisel yağın epoksidasyonunu optimize etmek için sıklıkla kullanılmaktadır (Milchert vd., 2010; Arumugam vd., 2014; Govedarica vd., 2018). Bu istatistiksel yaklaşım sayesinde deneysel iş yükü azaltılmaktadır. Ayrıca en yüksek epoksitleme verimine ulaşmak için reaksiyon koşulları belirlenirken, aynı zamanda model için belirlenen reaksiyon koşullarının epoksidasyon verimi üzerindeki etkilerinin de tespit edilmesini sağlar.

4.2. Epoksitlenmiş Yağlardan Biyopoliol Eldesi

Bitkisel yağlar, biyopoliol üretimi için hammadde olarak kullanılmak istendiğinde, genellikle kimyasal olarak modifiye edilip yapılarına hidroksil gruplarını koymak gerekir. Karbon-karbon çift bağları ve ester bağları, bitkisel yağların yapılarında bulunan iki önemli fonksiyonel gruptur. Bitkisel yağ temelli polioli elde etmek için bu iki fonksiyonel grubun birinden başlayan birçok sentetik yöntem vardır: (I) Epoksidasyon sonrası oksiran halka açma, (II) hidroformilasyon sonrası hidrojenasyon, (III) ozonoliz, (IV) tiyol-en bağlanması, (V) transesterifikasyon ve (VI) amidasyon (Desroches vd., 2012).

Epoksidasyon sonrası halka açma yöntemi ile biyopoliol eldesi en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Epoksitlenmiş yağlar, çeşitli reaktiflerle reaksiyona sokularak halka açma reaksiyonları gerçekleştirilir ve böylece hidroksil gruplarına sahip biyopolioller sentezlenebilir. Şekil 4.7’de gösterildiği gibi polioller; amin, alkol, karboksilik asit, asit anhidrit ve tiyoeter bileşikleri ile gerçekleştirilen epoksi halka açma reaksiyonları ile sentezlenebilirler (Lee vd., 2008; Miao vd., 2014).



Şekil 4.7. Bitkisel yağ temelli biyopoliol sentezi

Su en ucuz halka açma reaktifidir (Harry-O'Kuru ve Carriere, 2002; Sharma vd., 2006). Epoksi halkaları; formik asit, asetik asit, sülfürik asit ve perklorik asit varlığında

su ile hidroliz edilebilir (Zhao vd., 2008). Bir epoksi grubu, bir molekül su ile halka açılacak şekilde reaksiyona girdiğinde teorik olarak iki hidroksil grubu oluşturacaktır. Epoksidasyon ve su ile halka açma reaksiyonu tek seferde yapılabilir. Bitkisel yağların epoksidasyon reaksiyonu tamamlandığında sıcaklığın artırılmasıyla epoksi gruplarının su ile hidrolizi gerçekleşecektir (Sharmin vd., 2007).

Epoksi gruplarının halka açma reaksiyonları tetrafloroborik asit, bor triflorür dietil eterat ve floroborik asit gibi güçlü asitler varlığında alkollerle de gerçekleştirilmektedir (Lozada vd., 2009; Kurańska vd., 2019; Polaczek vd., 2021). Epoksi gruplarını açmak için gliserol ve 1,2-propandiol gibi alkoller de kullanılabilir. Stokiyometrik olarak, bir gliserol, tek bir epoksi grubu ile reaksiyona girdiğinde üç hidroksil grubu oluşturabilirken 1,2-propanodiol, epoksi grubu başına iki hidroksil grubu oluşturabilir. Wang vd. (2009) yaptıkları araştırmada, epoksitlenmiş soya fasulyesi yağının halka açma reaksiyonu gliserol ile gerçekleştirildiklerinde hidroksil işlevselliği yaklaşık 4,2 olarak tespit ederken, 1,2-propanodiol ile gerçekleştirildiklerinde bu değeri yaklaşık 4,6 olarak belirlemişlerdir. Biyopoliolün hidroksil işlevselliği beklenildiği gibi tamamen halka açma reaktiflerinin yapısıyla ilişkilendirildiği bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Epoksitlenmiş bitkisel yağların halka açma reaksiyonu sırasında, epoksi gruplarının oligomerizasyonu gibi istenmeyen nihai hidroksil işlevselliğini etkileyen yan reaksiyonlar meydana gelebilir. Yüksek hidrofilik yapıya sahip gliserol kullanıldığında, hidrofobik olan epoksitlenmiş bitkisel yağlar ile daha az temas etmesi nedeniyle kendi kendine oligomerizasyon derecesi daha yüksek olabilir.

Hidroklorik asit, fosforik asit ve asetik asit gibi asitler, yaygın olarak kullanılan diğer halka açma reaktifleridir (Peyrton vd., 2020). Guo vd. (2007), epoksitlenmiş soya fasulyesi yağının halka açma reaksiyonunu fosforik asit ile gerçekleştirmişlerdir. Bu süreçte birçok yan reaksiyonun gerçekleşme ihtimali bulunmaktadır. Epoksi gruplarının bir kısmı fosforik asitte bulunan su ile açılabilirken, epoksi grubunun kendi kendine oligomerizasyonu da gerçekleşebilir. Ek olarak, epoksi grupları, mono-, di- ve tri-esterlerin bir karışımını oluşturmak için fosforik asit ile reaksiyona girebilir. Bu yan reaksiyonlardan dolayı elde edilen biyopoliolün hidroksil sayısının, teorik değer (495 mg KOH/g) yarısı civarında olduğu tespit edilmiştir.

4.3. Literatür Çalışmaları

4.3.1. Bitkisel yağların epoksidasyonu ile ilgili bazı çalışmalar

Epoksitleme reaksiyonları, ayçiçek yağının oksiran oksijen yüzdesi (OOY), reaksiyon koşulları ve kullanılan reaktantların türüne göre büyük değişiklikler göstermektedir. Ticari ürünlerde ise epoksitlenen bitkisel yağların OOY değerleri genellikle %5 ile %7 arasındadır. Benaniba vd. (2008), H₂SO₄ katalizörlüğünde asetik asit ile *in-situ* oluşturdukları perasetik asit yardımıyla 60°C’de ve toplamda 8 saatlik reaksiyon süresinde epoksitledikleri ayçiçek yağının OOY değerini %5 olarak tespit etmişlerdir.

Babanejad vd. (2017), katalizör kullanmadan formik asit ile *in-situ* oluşturdukları performik asit yardımıyla 60°C’de ve 6 saatlik reaksiyon süresinde ayçiçek yağının epoksitlemişler ve OOY değerini %6,88 olarak belirlemişlerdir.

Gómez-de-Miranda-Jiménez-de-Aberasturi ve Perez-Arce (2019) yaptıkları çalışmada, farklı fiziksel özelliklere sahip asidik iyon değiştiricilerin ayçiçek yağının epoksidasyonu üzerindeki etkileri incelemişlerdir. Asetik asit ile *in-situ* oluşturdukları perasetik asit yardımıyla 75°C’de ve ayçiçek yağının kütlesine göre %15 oranında Amberlyst 39 katalizörü ile 6 saat sonunda %6,54 OOY değerine ulaşmışlardır. Ayrıca Amberlyst 39’un epoksitleme için en çok tercih edilen Amberlite IR120’ye muadil olabileceğini belirtmişlerdir.

Arumugam vd. (2014), kolza yağının epoksidasyon reaksiyon koşullarını YYY’nin MKT’sini kullanılarak maksimum OOY değerine ulaşmak için optimize etmişlerdir. Reaksiyon süresini (2-6 saat) ve sıcaklığını (40-80°C) değiştirdikleri çalışmada H₂SO₄ katalizörlüğünde *in-situ* oluşturdukları performik asit miktarlarını sabit tutmuşlardır. Optimum reaksiyon parametleri, %5,67’lik bir OOY değerini verecek şekilde 70,74 °C reaksiyon sıcaklığı ve 3,23 saatlik reaksiyon süresi olarak tespit edilmiştir. 0,933’lük korelasyon katsayısı anlamlı bir regresyon modeli elde edilmiştir. Ayrıca doğrulama deneyleri yoluyla tahmin edilen OOY ile optimum koşullarda yapılan deneyler sonucunda elde edilen OOY değerlerinin birbirlerine çok yakın olduğunu tespit etmişlerdir.

Borugadda ve Goud (2015) yaptıkları çalışmada, hint yağından biyo temelli yağlayıcı elde etmek için epoksidasyon reaksiyon koşullarını YYY’nin MKT’sini kullanarak maksimum OOY değerine ulaşma amacıyla optimize etmişlerdir. Amberlite R120 katalizörlüğünde asetik asit ile *in-situ* oluşturdukları perasetik asit yardımıyla

reaksiyonları gerçekleştirmişlerdir. Maksimum OOY değerine ulaşmak için H_2O_2 ve katalizör miktarları ile reaksiyon sıcaklığı ve süresini bağımsız değişken olarak seçmişlerdir. Yaptıkları deneyler sonucunda, 1,65 mol H_2O_2 ve kütlece %15,14 katalizör ile 52,81 °C reaksiyon sıcaklığı ve 2,81 saatlik reaksiyon süresinde %3,85 OOY değerini optimum değer olarak ifade etmişlerdir. Elde ettikleri yüksek korelasyon katsayısı ($R^2=0,9996$), modelin istatistiksel açıdan anlamlı olduğunu göstermektedir.

Govedarica vd. (2018), keten tohumu yağının Amberlite IR120 katalizörü varlığındaki epoksidasyon sürecini YYY'nin Box-Behnken tasarımı ile optimize etmişlerdir. Çalışmada reaksiyon sıcaklığının (65–85°C), hidrojen peroksit-yag doymamışlık mol oranının (1,1:1–1,5:1), katalizör miktarının (kütlece %10–20) ve reaksiyon süresinin (5–13 saat) epoksitleme verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Optimum reaksiyon parametlerinin ise %8,27'lik bir OOY değerini verecek şekilde 1,5:1 hidrojen peroksit-yag doymamışlık mol oranı, kütlece %20 katalizör miktarı, 70,6 °C reaksiyon sıcaklığı ve 7 saatlik reaksiyon süresi olduğu tespit edilmiştir. ANOVA analizine göre geliştirilen modelin, %98,95'lik bir korelasyon katsayısı ile anlamlı olduğunu belirlemişlerdir. Yüksek epoksi oksijen içeriği ile elde edilen epoksitlenmiş keten tohumu yağının kimya ve polimer endüstrileri için arzu edilen seviyede olduğunu belirtmişlerdir.

4.3.2. Bitkisel yağ temelli biyopolioller kullanılarak elde edilen biyoSPK'lar ile ilgili bazı çalışmaları

Bitkisel yağların doymamışlık derecesi ne kadar fazlaysa, halka açma reaksiyonu sonrasında elde edilecek biyopoliolün hidroksil sayısı da o kadar fazla olur; bu da köpükte yüksek çapraz bağ yoğunluğu ve yüksek mekanik özellikler ile sonuçlanır. Jia vd. (2011), pamuk yağını epoksitledikten sonra, oksiran halka açma yöntemi ile biyopoliol elde etmişlerdir. Kızıl ötesi spektroskopisi ile 3008 cm^{-1} 'de görülen karbon-karbon çift bağının epoksitleme reaksiyonu sonucunda kaybolduğunu tespit etmişlerdir. Halka açma reaksiyonundan sonra, 843 cm^{-1} 'de görülen karakteristik epoksitlenmiş pamuk yağı piki oldukça zayıflamış ve 3467 cm^{-1} 'de görülen hidroksil piki belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır. Ayrıca, zamana bağlı olarak biyopoliolün hidroksil sayısını tespit etmişler ve 7. saatin sonunda bu değer 90,6 mg KOH/g'a ulaştığını belirlemişlerdir.

Prociak vd. (2018), kolza yağını kullanarak üç farklı biyopoliol sentezlemişlerdir. Birinci ve ikinci biyopolioller, sırasıyla transesterifikasyon (TRE) ve transamidasyon

(TRA) yöntemleri ile hazırlanırken, üçüncü biyopoliol ise epoksidasyon (EPO) sonrası halka açma reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Çalışmada biyopoliollerin kimyasal özelliklerinin elde edilen köpüklerin özellikleri üzerine etkileri incelemiş, TRA yöntemiyle elde edilen biyopoliolün diğerlerine kıyasla çok daha reaktif olduğu ve aynı zamanda elde edilen köpüğün ısı iletkenlik değerinin diğer köpüklerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. EPO yöntemi ile elde edilen biyopoliolden sentezlenen köpüğün ise hem basma mukavemeti hem de kapalı hücre oranı diğer iki köpükten daha fazla olmuştur. TRA ve TRE yöntemleriyle elde edilen biyopoliollerden sentezlenen köpükler için sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) değerleri referans köpüğünkine göre daha yüksek olmuştur. Çalışma değerlendirildiğinde, amin grupları içeren biyopoliollerin SPK üretimi için hidroksil grubu içerenlere kıyasla daha uygun olduğu ifade edilmiştir.

Czlonka vd. (2018), soya fasulyesi temelli biyopoliolü, petrol temelli polioller ile harmanlayarak ve reaktif dolgu maddesi olarak kullandıkları keratin tavuk tüyleriyle (CF) bir dizi SPK kompozit sentezlemişlerdir ve bunların fiziko-mekanik özelliklerini incelemişlerdir. FTIR sonuçlarına dayanarak CF'nin yapısındaki $-NH_2$ gruplarının izosiyanatlarla reaksiyona girdiğini ifade ettikleri çalışmalarında ayrıca, artan CF miktarıyla birlikte köpüğün kremleşme süresinin artmasının, CF tozlarının şişirici gazın hücresel yapıyı oluşturma sürecinde çekirdeklenme ajanı olarak davranmasından kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir. CF varlığının köpüklerin mikro yapısında bozulmalar ve düzensizlikler oluşturduğu SEM görüntülerinden belirlenmiştir. 175 kPa basma mukavemetine ve 0,030 W/m.K ısı iletkenlik katsayısına sahip referans köpük ile karşılaştırıldığında, kütlece %0,1 CF içeren SPK'nın basma mukavemetinin çok daha yüksek (220 kPa) ve ısı iletkenlik katsayısının ise daha düşük (0,027 W/m.K) olduğu tespit edilmiştir. 70 °C'de 48 saat tutulan köpüklerin neredeyse hiçbir boyutsal değişim göstermedikleri belirtilmiştir.

Zhou vd. (2019), çin yağını epoksitledikten sonra, fosfor ve silisyum içerikli bileşikler ile oksiran halka açma reaksiyonları gerçekleştirmişlerdir. FTIR ve NMR analizleri biyopoliollerin başarıyla sentezlendiklerini göstermiştir. Elde edilen biyopolioller ve bazı petrol temelli polioller harmanlanarak SPK'lar sentezlenmiş ve ısı kararlılıkları ile güç tutuşur özellikleri incelenmiştir. Referans köpüğün LOI değeri %19,0 iken, RPUF/P80 (fosfor içerikli) ve RPUF/Si80 (silisyum içerikli) kodlu köpükler için bu değer sırasıyla %24,0 ve %23,4 olmuştur. Konik kalorimetre test sonuçlarına göre maksimum ısı salma hızlarının (pHRR) artan fosfor ve silisyum içerikleriyle orantılı

olarak azaldığı tespit edilmiştir. SPK'ların basma mukavemet değerlerinde ise fosfor içerikli biyopoliol ile oluşturulan köpükler için azalış, silisyum içerikli biyopoliol ile oluşturulan köpükler de ise bir artış belirlenmiştir.

Fang vd. (2019), soya fasulyesi yağını mikro akış yöntemiyle ve geleneksel kesikli yöntemle epoksitledikten sonra oksiran halka açma reaksiyonuyla yeni bir biyopoliol sentezlemişlerdir. Biyopoliolün mikro akış düzeneğinin içerisinde bulunma süresi, sıcaklığı ve KOH miktarı için optimizasyon çalışmaları yapılmış, akış düzeneğinde bulunma süresi için 8 dakika, KOH miktarı için kütlece %1,8 ve sıcaklık için 75 °C optimum koşul olarak ifade edilmiştir. Bu koşullarda elde edilen biyopoliolün hidroksil sayısı 315 mg KOH/g, asit sayısı 1,37 mg KOH/g ve viskozitesi 7048 mPa.s olarak tespit edilmiştir. Geleneksel kesikli yöntemle elde edilen biyopoliolün hidroksil ve asit sayısı benzer olmasına rağmen, viskozitesi 23054 mPa.s olarak bulunmuş, bunun nedeninin ise mikro akış reaksiyonuyla daha az oligomerizasyonun gerçekleşmesi olduğu ifade edilmiştir. Elde edilen biyopoliol kullanılarak üretilen SPK'nın basma mukavemeti 199 kPa, yoğunluğu 34,1 kg/m³ ve ısıl iletkenlik katsayısı da 20,2 mW/m.K olarak belirlenmiş, daha homojen ve küçük ortalama hücre boyutuna sahip olan bir biyoSPK elde edilmiştir.

Kurańska vd. (2020), oksipropilasyon yöntemiyle elde edilen lignin temelli ve epoksidasyon sonrası halka açma reaksiyonlarıyla elde edilen kolza yağı temelli biyopolioller sentezlemişlerdir. Ardından bunları, petrol temelli polioli ile farklı oranlarda harmanlayarak biyoSPK'lar elde etmişlerdir. Referans köpüğe kıyasla; reaksiyon hızı, lignin temelli biyopoliol (%30) içeren köpük için artarken, kolza yağı temelli biyopoliol (%30) içeren köpük için neredeyse değişmemiştir. Her iki köpük için de yoğunluk ve basma mukavemeti formülasyonda artan biyopoliol içeriğiyle azalırken, kapalı hücre oranı ve ısıl iletkenlik katsayısı değerlerinde referans köpüğe kıyasla önemli değişimler gözlenmemiştir.

Sittinun vd. (2020), gliserol ile transesterleştirdikleri palm yağını *in-situ* oluşturdukları perasetik asit yardımıyla epoksitlemişler ve daha sonrasında halka açma reaksiyonunu etilen glikol ile gerçekleştirerek biyopoliol elde etmişlerdir. Bu biyopoliol ile farklı oranlarda (kütlece %25, %50 ve %75) petrol temelli polioliü harmanlayarak bir dizi biyoSPK sentezlemişlerdir. Biyopoliol miktarındaki artışın daha düşük polimerleşme oranına sebep olmasından dolayı biyoSPK'ların hücre boyutlarının arttığını tespit etmişlerdir. Ayrıca, biyopoliol miktarındaki artış köpüklerin yoğunluklarını da

azaltmıştır. Elde edilen biyoSPK'ların motor yağını sorpsiyon kapasiteleri değerlendirilmiştir. Tüm biyoSPK'lar, ilk 5 dakikada yüksek oranda motor yağını absorplarken, 20. saatte sorpsiyon dengesine ulaşılmıştır. Ayrıca biyopoliol varlığı motor yağı sorpsiyonunu referans köpüğe göre 2-4 kat artırmıştır.

Acuña vd. (2021), dietanolamin ile gerçekleştirdikleri transamidasyon reaksiyonu sonrasında hint yağını, Amberlite IR120 katalizörlüğünde in-situ oluşturdıkları perasetik asit yardımıyla epoksitlemişler ve güç tutuşur özellik kazandırmak için halka açma reaksiyonunu fenil fosfonik asit ile gerçekleştirerek biyopoliol (hidroksil sayısı 324 mg KOH/g, asit sayısı 259 mg KOH/g, viskozite 20850 mPa.s) elde etmişlerdir. Hem güç tutuşurluğa hem de fiziko-mekanik özelliklere etkisini incelemek için genişleyebilir grafit (EG) ve grafen oksit (GO) gibi karbon temelli katkıları biyoSPK'lara katkılanmışlardır. Yalnızca biyopoliol ile sentezlenen biyoSPK'nın ısı iletkenlik değeri, EG ve GO katkılı biyoSPK'ya göre daha düşükken basma mukavemet değerinin daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. BiyoSPK için LOI değeri %24 ve maksimum ısı salım hızı (pHRR) 330 kW/m² iken, EG ve GO katkılı biyoSPK için bu değerler sırasıyla %27,2 (%13,3 artış) ve 178 kW/m² (%46 azalış) olmuştur. Bu çalışma ile yangın güvenliği artırılmış biyo temelli ısı yalıtım malzemeleri için yeni bir strateji geliştirildiği vurgulanmıştır.

Zemła vd. (2022), epoksidasyon sonrası 1,6-hekzandiol ile halka açma reaksiyonu gerçekleştirerek kolza yağı temelli biyopoliol elde etmişler ve bu biyopoliolün 40 php oranında petrol temelli poliol ile harmanlanmasıyla biyoSPK'lar sentezlemişlerdir. Ayrıca biyoSPK'lara, 20 php oranında trietil fosfat (TEP), dimetil propan fosfat (DMPP) ve siklik fosfanat gibi farklı katkı tipli alev geciktiriciler katkılanmışlardır. 1,6-hekzandiol ile sentezlenen biyoSPK'nın ısı iletkenlik değerinin petrol temelli poliol ile elde edilen referans SPK'ya göre arttığını, fakat basma mukavemet değerinin küçük bir miktar düştüğünü tespit etmişlerdir. Alev geciktirici katkılanmış biyoSPK'lar için de basma mukavemet değerlerinin düştüğü tespit edilmiştir. Referans SPK, biyoSPK ve DMPP katkılı biyoSPK için LOI değerleri sırasıyla %19,4, %19,1 ve %22,2 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, referans SPK, biyoSPK ve DMPP katkılı biyoSPK için pHRR değerleri sırasıyla 206,4, 278,3 ve 173,2 kW/m² olmuştur.

4.4. Deneysel Çalışmalar

4.4.1. Materyal

Bu çalışmada yenilenebilir biyopoliol kaynağı olarak %60'ı çoklu doymamış yağ asidi, %29'u tekli doymamış yağ asidi ve %11'i de doymuş yağ asidi olan ayçiçek yağı (Orkide marka) kullanılmıştır. Epoksidasyon ve karakterizasyon süreçleri için; %30'luk hidrojen peroksit (TK.060171, TEKKİM Kimya), glasiyal asetik asit (ACS grade, Merck), sülfürik asit (SA, H₂SO₄, %95-97, ACS reagent, Merck), sodyum sülfat (ACS grade, %99, Sigma-Aldrich), rafine tuz (Billur Tuz) Wijs çözeltisi (0,1 M, Merck), potasyum iyodür (ACS grade, Merck), nişasta (ACS reagent, Sigma-Aldrich), potasyum hidrojen ftalat (%99,9, Merck), potasyum dikromat (%99,9, Sigma-Aldrich), sodyum tiyosülfat pentahidrat (ACS reagent, Merck), hidroklorik asit (ACS grade, %37, Sigma-Aldrich), kloroform (ACS reagent, Sigma-Aldrich), tetraetil amonyum bromür (ACS grade, %98, Sigma-Aldrich), kristal violet (ACS grade, susuz, Merck), perklorik asit (ACS reagent, %70-72, Merck), diklorometan (%99,8, susuz, Sigma-Aldrich) satın alma yolu ile temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan saf su ise laboratuvarımızda üretilmiştir.

Halka açma reaksiyonu için 1,4-bütandiol (BDO, %99,8, Sigma-Aldrich), bor triflorür eterat (BF₃·OEt₂, >%46 BF₃ basis, Merck), kloroform (ACS reagent, Sigma-Aldrich) ve Atherton-Todd reaksiyonu için difenil fosfit (DPP, <%15 fenol, Sigma-Aldrich), trietilamin (%99,5, Sigma-Aldrich), karbon tetraklorür (susuz, >%99,5, Merck), diklorometan (%99,8, susuz, Sigma-Aldrich) satın alma yolu ile temin edilmiştir.

SPK sentezi için başlık 3.3.1'de belirtilenler ile aynı kimyasallar kullanılmıştır. İlave olarak siklopentan da (%98, Merck) satın alma yolu ile temin edilmiştir.

4.4.2. Metot

4.4.2.1. Ayçiçek yağının karakterizasyonu

Ayçiçek yağının ve epoksitleme reaksiyonu sonrası yağın iyot indeks değerleri ASTM D 5554 test standardına göre belirlenmiştir. Bu yöntemle göre; ilk olarak 0,24-0,26 g yağ örneği, 20 mL kloroform içerisinde çözülmüş, üzerine 25 mL Wijs çözeltisi ilave edilip karıştırıldıktan sonra yarım saat oda sıcaklığında karanlık ortamda bekletilmiştir. Süre dolduktan sonra erlene 20 mL kütlece %15'lik KI çözeltisi eklenip karıştırılmış ve üzerine 100 mL saf su ilave edilmiştir. Sarı renk kayboluncaya kadar önceden ayarlanmış 0,1 N'lik soydum tiyosülfat çözeltisiyle titre edilmiştir. Ardından üzerine 1-2 mL nişasta indikatörü eklenmiş ve oluşan mavi renk kayboluncaya kadar yavaşça tiyosülfat çözeltisi

eklenmeye devam edilmiştir. Aynı işlemler kör örnek için de yapılmış, yağın iyot sayısı Denklem 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{İyot sayısı (IN)} \left(\frac{\text{g I}_2}{100 \text{ g}} \right) = \frac{(V_{\text{kör}} - V_{\text{örnek}}) \times N \times 12,69}{\text{örneğin kütlesi}} \quad (4.1)$$

Burada; $V_{\text{kör}}$ kör numune için harcanan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hacmi (mL), $V_{\text{örnek}}$ yağ numunesi için harcanan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hacmi (mL), N ise $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisinin kesin derişimidir.

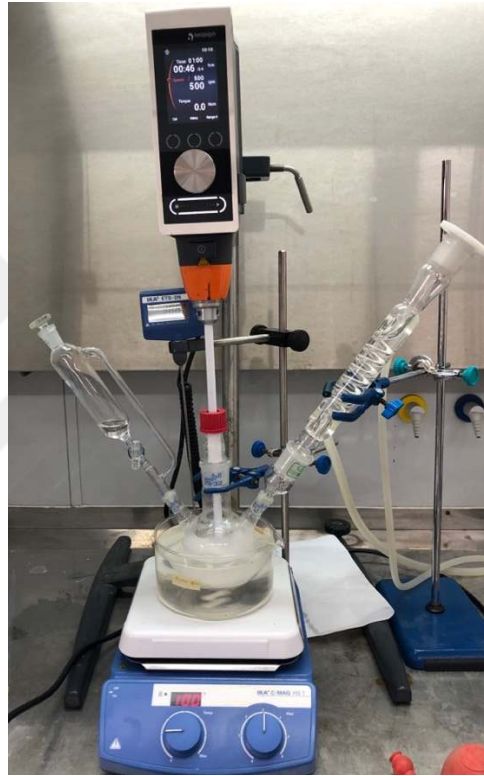
4.4.2.2. Ayçiçek yağının epoksidasyon reaksiyonu

Epoksitleme reaksiyonları; yağ banyosuna yerleştirilmiş üç boyunlu 250 mL'lik bir balon içerisinde, geri soğutucu altında ve mekanik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.8). Belirlenen miktarlarda ayçiçek yağı, glasiyal asetik asit ve sülfürik asit balonda karıştırıldıktan sonra reaksiyonun gerçekleştirileceği sıcaklığa ayarlanmış yağ banyosu içerisinde 5 dk boyunca ısı dengeye ulaşana kadar mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Glasiyal asetik asit miktarı tüm deneyler için yağın mol C=C oranına göre molce 1 (bir) olacak şekilde sabitlenirken, katalizör miktarı (H_2SO_4) da sulu fazın kütlesinin %1,5'i olacak şekilde ayarlanmıştır. %30'luk hidrojen peroksit çözeltisi, mekanik karıştırıcı ile 500 rpm'de karışan bu çözeltiliye damlatma hunisi yardımıyla 20 dakikada damla damla eklenmiştir. Hidrojen peroksit ilavesinin bitişi reaksiyonun başlangıcı olarak kabul edilmiş, deneysel model ile belirlene süre boyunca reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra balon yağ banyosundan çıkarılıp, reaksiyonun sonlanması için bir süre soğuk su banyosunda bekletilmiştir. Soğuyan reaksiyon karışımı ayırma hunisine alınıp faz ayrımının daha belirgin olması için 25 mL dietil eter eklenmiş ve su fazı ayrılmıştır. Çözeltini pH'sı 6-7 arasına gelinceye kadar doymuş tuzlu suyla yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra organik faz (yağ fazı), susuz sodyum sülfat katısıyla karıştırılarak, eser miktarda da olsa bulunabilecek sudan arındırılmıştır. Sodyum sülfat, adi süzgeç kâğıdı ile süzülüp eter uçurulduktan sonra epoksitlenmiş ayçiçek yağı (EAY) elde edilmiştir (Şekil 4.9a).

4.4.2.3. Deneysel tasarım

Bu çalışmada, Minitab®19 istatistiksel yazılımı kullanılarak (Minitab Inc., Pennsylvania, USA) bitkisel yağdan epoksitlenmiş yağ eldesine ilişkin süreç parametrelerini optimize etmek için 3 değişkenli ve 5 seviyeli bir deneysel tasarım gerçekleştirilmiştir. Mevcut literatür bilgisi doğrultusunda değişkenler; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}=\text{C}$ mol

oranı (P/D oranı, A), reaksiyon süresi (B) ve reaksiyon sıcaklığı (C) olarak seçilmiştir (Wai vd., 2019). Değişkenlerin deneysel aralığı ve seviyeleri Tablo 4.1’de açıklanmış, deneysel tasarım ve deney sıralaması ise Tablo 4.2’de verilmiştir. Bu tasarım, 8 faktöriyel nokta, 6 yıldız nokta ve 3 tekrarlı bir merkez nokta olmak üzere toplamda 17 adet deneyden oluşmaktadır. Burada merkez noktalar sayesinde oluşturulan modelin eğriliği tespit edilirken faktöriyel noktalar sayesinde deneysel hatalar ve uyum eksikliği (lack of fit) tespit edilmektedir.



Şekil 4.8. Epoksidasyon düzeneği

Elde edilen deneysel veriler, Minitab 19 yazılımı ile %95 güven düzeyinde varyans analizi (ANOVA) ile incelenmiştir. Oluşturulan modelin uygunluğu, belirlilik katsayısı (R^2), düzeltilmiş R^2 ve uyum eksikliği değerlendirilerek belirlenmiştir. Yanıt değişkeni için 3 boyutlu yüzey ve kontur grafikleri aynı yazılım kullanılarak görselleştirilmiştir. α değeri 3 faktörlü bir deney tasarımı için Denklem 1.3’e göre 1,68 olarak hesaplanmıştır. Fakat epoksidasyon sürecinin daha geniş aralıklarda nasıl değiştiğini tespit etmek için α değeri bu tasarımda 2 olarak sabitlenmiştir.

Tablo 4.1. Deney aralıkları ve bağımsız değişken seviyeleri

Bağımsız Değişkenler	Sembol	Aralık ve Seviyeler				
		-2 (α)	-1	0	1	2 (α)
P/D oranı	A	1	1,25	1,5	1,75	2
Süre (sa)	B	3	4	5	6	7
Sıcaklık (°C)	C	40	50	60	70	80

Tablo 4.2. Epoksitleme reaksiyonu için MKT matrisi ve oksiran oksijen yüzdesi (OOY) sonuçları

Deney No	Bağımsız değişkenler (Gerçek değerler)			Bağımsız değişkenler (Kodlanmış değerler)			Yanıt Deneysel	Yanıt Teorik
	A	B	C	A	B	C	OOY (%)	OOY (%)
E1	1,25	4	50	-1	-1	-1	3,57	3,59
E2	1,75	4	50	1	-1	-1	4,93	4,90
E3	1,25	6	50	-1	1	-1	4,73	4,73
E4	1,75	6	50	1	1	-1	5,36	5,51
E5	1,25	4	70	-1	-1	1	4,58	4,48
E6	1,75	4	70	1	-1	1	4,99	5,03
E7	1,25	6	70	-1	1	1	4,28	4,36
E8	1,75	6	70	1	1	1	4,35	4,38
E9	1,50	5	60	0	0	0	5,52	5,63
E10	1,50	5	60	0	0	0	5,71	5,63
E11	1,00	5	60	-2	0	0	4,64	4,67
E12	2,00	5	60	2	0	0	6,06	5,99
E13	1,50	3	60	0	-2	0	5,06	5,11
E14	1,50	7	60	0	2	0	5,70	5,59
E15	1,50	5	40	0	0	-2	2,35	2,30
E16 ^a	1,50	5	80	0	0	2	0,06	-
E17	1,50	5	60	0	0	0	5,69	5,63

^aDaha anlamlı bir model elde etmek için bu değer sapkın değer olarak kabul edilmiştir.

4.4.2.4. EAY karakterizasyonu

Epoksitlenmiş yağın OOY ASTM D 1652 test standartına göre belirlenmiştir. Yaklaşık 0,5 g epoksitlenmiş yağ örneği 10-15 mL diklorometan içerisinde çözülmüş, üzerine glasiyal asetik asit içerisinde çözülmüş 10 mL %25'lik (m/V) tetraetilen amonyum bromür reaktifi ve 6-8 damla kristal violet indikatörü eklenmiştir. Karışım 0,1 N'lik HClO₄ (glasiyal asetik asit içinde, potasyum hidrojen ftalat primer standardına göre ayarlanmış) ile titre edilmiş ve harcanan (rengin maviden yeşile dönmesi için) HClO₄ miktarı kaydedilmiştir. OOY değeri ise kütlece yüzde olarak Denklem 4.3'e göre hesaplanmıştır.

$$E \text{ (epoksit yüzdece ağırlık)} = \frac{4,3 \times V_{\text{HClO}_4} \times N_{\text{HClO}_4}}{m_{\text{epoksitlenmiş yağ}}} \quad (4.2)$$

$$\text{OOY} = \frac{16}{43} \times E \quad (4.3)$$

Burada; V_{HClO_4} örneği titre etmek için harcanan perklorik asit çözelti hacmi, N_{HClO_4} perklorik asit çözeltisinin normalitesi, $m_{\text{epoksitlenmiş yağ}}$ epoksitlenmiş yağın kütlesidir.

Epoksitleme sürecinin verimliliği; göreceli epoksi verimi (Y, %), çift bağ dönüşümü (X, %) ve epoksidasyon süreç seçiciliği (S, %) üzerinden hesaplanmıştır.

Göreceli epoksi verimi (Y, %), Denklem 4.4'e göre hesaplanmıştır:

$$Y = \frac{OOY_d}{OOY_t} \times 100 \quad (4.4)$$

Burada; OOY_d (% wt) epoksitlenmiş yağın deneysel oksiran oksijen yüzdesini ifade ederken, OOY_t (% wt) teorik olarak ayçiçek yağının maksimum oksiran oksijen yüzdesini ifade etmektedir. OOY_t değeri Denklem 4.5'e göre hesaplanmıştır.

$$OOY_t = \frac{\frac{IN_{ilk}}{2A_I}}{100 + \left(A_O \times \frac{IN_{ilk}}{2A_I}\right)} \times A_O \times 100 \quad (4.5)$$

Burada; IN_{ilk} (g iyot/100 g yağ), ayçiçek yağının başlangıç iyot sayısı, A_O ve A_I sırasıyla oksijen ve iyodun mol kütlelerini ifade etmektedir. Ayçiçek yağının başlangıçtaki iyot sayısı 129 g I_2 /100 g yağ (0,508 C=C mol) olarak belirlenirken teorik olarak ayçiçek yağının maksimum oksiran oksijen yüzdesi ise kütlece %7,52 olarak belirlenmiştir.

Çift bağ dönüşümü (X, %) aşağıdaki Denklem 4.6'ya göre hesaplanmıştır.

$$X = \frac{IN_{ilk} - IN_{son}}{IN_{ilk}} \times 100 \quad (4.6)$$

Burada; IN_{son} (g iyot/100 g yağ), epoksidasyon reaksiyonu sonucunda ayçiçek yağının deneysel olarak ölçülen iyot sayısını ifade etmektedir.

Epoksidasyon süreç seçiciliği (S, %) ise Denklem 4.7'ye göre hesaplanmıştır (Janković vd., 2020).

$$S = \frac{Y}{X} \times 100 \quad (4.7)$$

4.4.2.5. EAY için 1,4-bütandiol ile halka açma ve biyopoliol eldesi

Biyopoliol eldesi reaksiyonu 1000 mL'lik iki boyunlu bir balon içerisinde mekanik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 36,56 mL BDO (0,413 mol) 100 mL klorofom içerisinde çözülmüş ve üzerine katalizör olarak 485 μ L $BF_3 \cdot OEt_2$ (%1,5wt BDO kütlesine

göre) eklenmiştir. 10 dk boyunca 25°C’de 500 rpm’de karıştırılan bu çözeltiye, 200 mL kloroform içinde çözünmüş 100 g EAY (0,375 mol epoksit) çözeltisi, damlatma hunisi yardımıyla 60 dakikada eklenmiştir. Reaksiyon, 25°C’de 24 saat boyunca aynı hızda karıştırılarak sürdürülmüştür. Daha sonra karışım, reaksiyona girmeyen BDO’yu uzaklaştırmak için 1000 mL’lik ayırma hunisine alınıp 2 defa 100 mL’lik saf su ile yıkanmıştır. Ardından organik faz (yağ fazı), içerisindeki sudan arındırılmak için susuz sodyum sülfat katısı ile karıştırılmıştır. Karışım kaba filtre kağıdından süzülerek sodyum sülfat ayrılmış, çözücü döner buharlaştırıcı yardımıyla uçurulduktan sonra 14BD-pol olarak kodlanan biyopoliol elde edilmiştir (Şekil 4.9b)

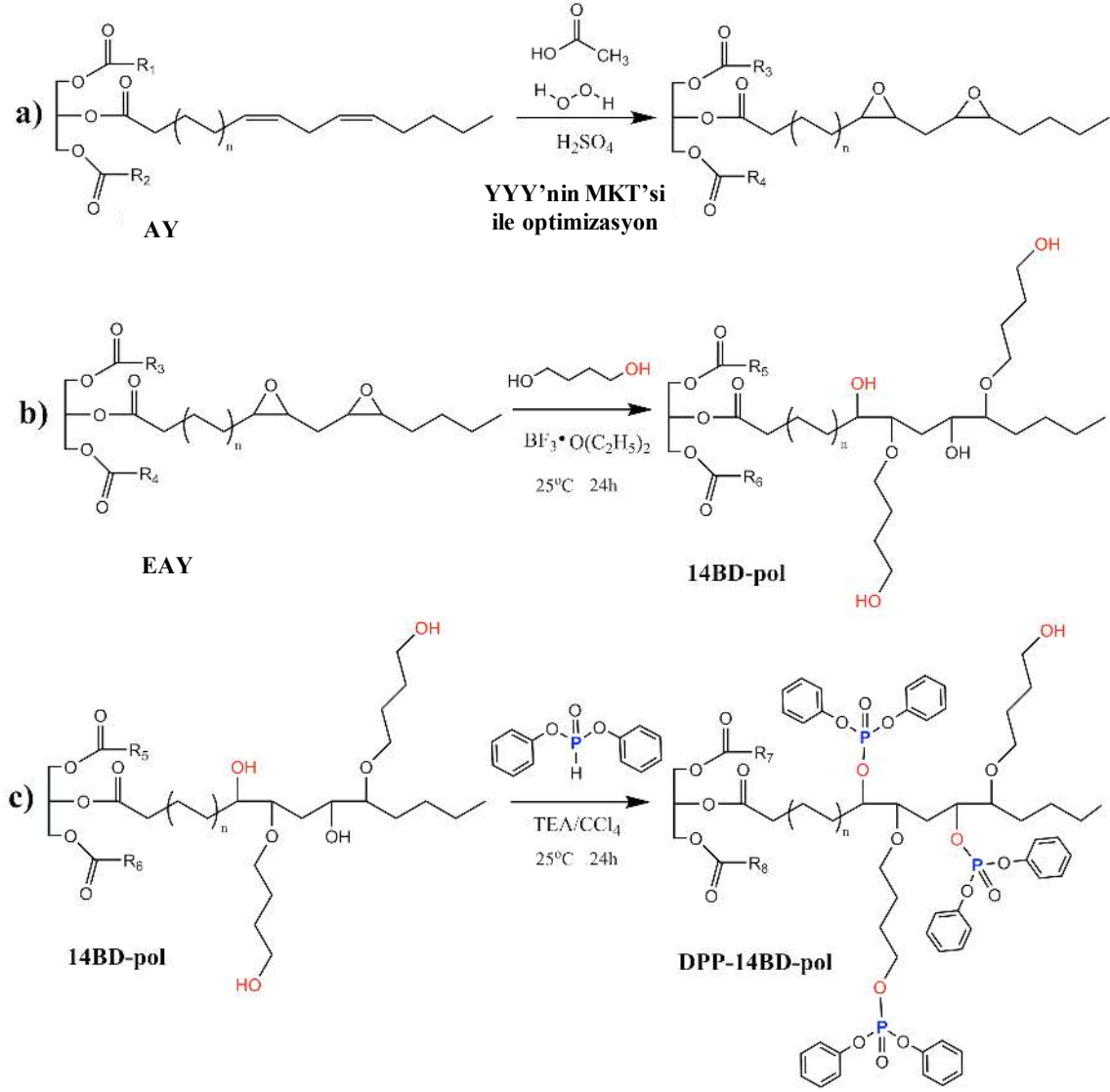
4.4.2.6. EAY’dan güç tutuşur özellikli reaktif biyopoliol (DPP-14BD-pol) eldesi

Fosfor içerikli 14BD-pol (DPP-14BD-pol) eldesi reaksiyonu, 1000 mL’lik iki boyunlu bir balon içerisinde mekanik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 150 g 14BD-pol (0,582 mol OH), 51,2 mL DPP (0,267 mol) ve 44,72 mL TEA (0,321 mol) 200 mL diklorometan içerisinde çözülmüştür. 20 dk boyunca 25°C’de 500 rpm’de mekanik olarak karıştırılan bu çözeltiye, 31 mL karbon tetraklorür (CCl₄, 0,321 mol) damlatma hunisi yardımıyla 60 dakikada eklenmiştir. Karışımın sıcaklığı CCl₄ ekleme süresince kontrol edilmiş ve 25°C’nin üzerine çıkması engellenmiştir. Reaksiyon oda koşullarında 24 saat boyunca aynı hızda karıştırılarak devam ettirilmiştir. Reaksiyon bittikten sonra karışım sinterli gooch hunisinden süzülüş, trietilamin hidroklorür tuzu ayrılmıştır. Daha sonra süzüntü, reaksiyona girmeyen reaktantları uzaklaştırmak için 1000 mL’lik ayırma hunisine alınıp 2 defa 100 mL’lik saf su ile yıkanmıştır. Ardında organik faz, susuz sodyum sülfat katısı kullanılarak sudan arındırılmıştır. Sodyum sülfat katısı, kaba filtre kağıdı kullanılarak karışımdan ayrılmış, süzüntüdeki çözücü, döner buharlaştırıcı yardımıyla uçurulduktan sonra DPP-14BD-pol olarak kodlanan fosfor içerikli biyopoliol elde edilmiştir. Gerçekleştirilen reaksiyon Şekil 4.9c’de şematize edilmiştir.

4.4.2.7. 14BD-pol ve DPP-14BD-pol’ün karakterizasyonu

AY, EAY, 14BD-pol ve DPP-14BD-pol bileşiklerinin ortalama moleköl ağırlıkları, kırılma indisi detektörü ve silika jel kolonundan (TSK jel superHM-M) oluşan bir jel geçirgenlik kromatografisi (GPC, TOSOH ECOSEC HLC8320, Ravago Petrokimya) sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler hareketli faz olarak tetrahidrofuranın kullanıldığı 35°C’de 0,5 mL/dk’lık bir akış hızındaki bir sistemde gerçekleştirilmiştir.

Ortalama molekül ağırlıklarının (M_n ve M_w) hesaplanabilmesi için monodispers polistiren çözeltileri kullanılarak cihaz kalibre edilmiştir.



Şekil 4.9. AY'den DPP-14BD-pol'e giden sentez yolu a) AY'nin epoksidasyon reaksiyonu, b) EAY'nin BDO ile halka açma reaksiyonu ve c) 14BD-pol'ün fosforilasyon reaksiyonu

Biyopoliollerin hidroksil sayıları ASTM D 4274-99 standardının A test metoduna göre belirlenmiştir. Bu yöntemle göre; 1-3 gram (biyopoliollerin tahmini hidroksil sayısına göre) biyopoliol, 20 mL asetilasyon reaktifi (127 mL asetik anhidrit ve 1000 mL piridin ile oluşturulmuştur) ile 100 mL'lik vida kapaklı borosilikat cam içerisinde çözüldükten sonra 100°C'de 2 saat boyunca karıştırma yapılmaksızın tutularak biyopolioldeki hidroksil gruplarının esterleşmesi sağlanmıştır. Çözelti etüvden çıkarılıp 4-5 dakika oda sıcaklığında soğutulduktan sonra üzerine 10 mL saf su eklenmiş ve daha

önceden potasyum hidrojen ftalat primer standardına göre ayarlanmış 0,5 N'lik NaOH çözeltisine karşı titre edilmiştir. Dönüm noktası cam elektrotlu pH metre (Mettler Toledo S220-K SevenCompact) kullanılarak potansiyometrik titrasyon ile belirlenmiştir. Hidroksil sayısı ise mg KOH/g biyopoliol olarak Denklem 4.8'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Hidroksil sayısı} \left(\frac{\text{mg KOH}}{\text{g biyopoliol}} \right) = \frac{(B_{\text{boş}} - A_{\text{örnek}}) \times N_{\text{NaOH}} \times 56,1}{m_{\text{biyopoliol}}} \quad (4.8)$$

Burada; $A_{\text{örnek}}$ sıvılaştırılmış biyopoliol için harcanan titrant hacmi, $B_{\text{boş}}$ standart çözelti için harcanan titrant hacmi, N_{NaOH} sodyum hidroksit çözeltisinin derişimi, $m_{\text{biyopoliol}}$ tartılan biyopoliol kütlesidir.

^1H , ^{13}C ve ^{31}P nükleer manyetik rezonans (NMR) analizleri, döteryumlu kloroform (DCCl_3) çözücüsü ile Agilent marka 400 MHz sıvı NMR spektrometre cihazı ile yapılmıştır. Asit sayısı, %su miktarı ve viskozite ölçümleri ile ATR-FTIR analizleri başlık 3.3.2.4'te belirtildiği gibi gerçekleştirilmiştir.

4.4.2.8. DPP-14BD-pol ile biyoSPK sentezi

BiyoSPK'lar başlık 3.3.2.5'te anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Kimyasal şişirici ajan yanı sıra fiziksel şişirici ajan siklopentanın da kullanıldığı bir adet biyoSPK (APK-50c) sentezi daha gerçekleştirilmiş, böylelikle düşen reaksiyon ortamı viskozitesinin ve siklopentan varlığının biyoSPK'nin performans özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

Tablo 4.3. DPP-14BD-pol ile sentezlenen biyoSPK formülasyonları

Bileşenler		Köpük kodu				
		SPK	APK10	APK25	APK50	APK50c
Poliol (php)	GL-400	100	90	75	50	50
	DPP-14BD-pol	-	10	25	50	50
Şişirici ajan (php)	Su	3	3	3	3	3
	Siklopentan	-	-	-	-	10
Katalizör (php)	TEMED	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	DBTDL	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
YAM (php)	Tegostab B 8476	2	2	2	2	2
$R_{\text{NCO/OH}}$	Ongronat 2100	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Yenilenebilir malzeme içeriği (%)		1,2	3,4	7,1	13,8	13,2

Toplam polioli miktarı 50 g olacak şekilde sabitlenmiştir.

4.4.2.9. DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozit sentezi

BiyoSPK'lar başlık 3.3.2.5'te anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Biyopoliol olarak DDP-14BD-pol yanı sıra 14BD-pol'de kullanılmıştır. Güç tutuşur özellik kazandırmak için katkı tipli alev geciktiriciler olarak genişleyebilir grafit (EG) ve/veya dimetil metilfosfanat (DMMP) polioliol karışımına eklenmiştir.

Tablo 4.4. DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK formülasyonları

Bileşenler (php)		Köpük kodu						
		SPK	APKb	APK 50	APK50 /10E	APK50 /10D	APK50 /5E/10D	APK50 /10E/10D
Poliol	GL-400	100	50	50	50	50	50	50
	14BD-pol	-	50	-	-	-	-	-
	DPP-14BD-pol	-	-	50	50	50	50	50
Alev geciktirici	EG	-	-	-	10	-	5	10
	DMMP	-	-	-	-	10	10	10
Şişirici ajan	Su	3	3	3	3	3	3	3
Katalizör	TEMED	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	DBTDL	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
YAM	Tegostab B8476	2	2	2	2	2	2	2
R _{NCO} /OH	Ongronat 2100	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Yenilenebilir malzeme içeriği (%)		1,2	18,9	13,8	13,2	13,2	12,9	12,7

Toplam polioliol miktarı 50 g olacak şekilde sabitlenmiştir.

4.4.2.10. BiyoSPK karakterizasyonu

BiyoSPK'ların karakterizasyonları başlık 3.3.2.7'de belirtildiği gibi gerçekleştirilmiştir.

4.5. Bulgular ve Tartışma

4.5.1. AY karakterizasyonu

Yüksek oranda doymamışlığa sahip olan AY, trigliseritlerin çift bağlarının epoksidasyonu gibi kimyasal dönüşümleri kolaylıkla gerçekleştirebilecek değerli bir hammaddedir. Ayçiçek yağının iyot indeksi ASTM D 5554 test standardına göre belirlenmiştir. Kimyasal bir işlem uygulanmadan önce AY'nin iyot indeksi 129 g iyot/100 g yağ olarak tespit edilmiştir ki bu da 100 g yağın 0,508 mol C=C çift bağı taşıdığı anlamına gelmektedir. Ayrıca Denklem 4.5'e göre teorik olarak AY için

maksimum OÖY'nin %7,52 olabileceği hesaplanmıştır. Bu çalışmada kullanılan AY'nin iyot indeks değeri ile daha önce literatürde belirtilen değerlerin yaklaşık aynı olduğu görülmektedir (Benaniba vd., 2008; Gómez-de-Miranda-Jiménez-de-Aberasturi ve Perez-Arce, 2019).

4.5.2. Epoksidasyon reaksiyonu için istatistiksel analizler

4.5.2.1. Modelin uygunluğu

Bitkisel yağın epoksidasyonu için oluşturulan reaksiyon koşulları ve yanıt değeri (oksiran oksijen yüzdesi, OÖY) Tablo 4.2'de sunulmuştur. OÖY'nin oldukça yüksek olduğu ve epoksitleme reaksiyon koşullarına göre %0,06 ile %6,06 arasında değiştiği belirlenmiştir. En yüksek OÖY değerinin 60°C'de, 5 saat reaksiyon süresinde ve P/D=2 oranında gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu yüksek OÖY değeri, yağdan epoksit eldesinin etkili ve uygulanabilir bir yöntem olduğunu kanıtlamaktadır.

Bu tez çalışmasında, önceki çalışmalardan farklı olarak AY'nin epoksidasyon reaksiyonu için ilk defa bir istatistiksel/matematiksel model oluşturulmuş ve oluşturulan bu model kullanılarak epoksidasyon reaksiyonundaki parametrelerin önem derecesi belirlenmiştir.

OÖY ile epoksidasyon reaksiyon koşullarını arasındaki ilişkiyi gösteren kodlu değerlerin kullanılarak türetildiği ikinci dereceden polinomiyal formdaki regresyon denklemi, Denklem 4.9'da gösterilmektedir.

$$y_{OÖY} = 5,626 + 0,331A + 0,120B - 0,059C - 0,074A^2 - 0,068B^2 - 0,861C^2 - 0,133AB - 0,189AC - 0,316BC \quad (4.9)$$

Bu denklemde; $y_{OÖY}$ epoksitlenmiş yağın oksiran oksijen yüzdesini, A P/D oranını, B reaksiyon süresini ve C ise reaksiyon sıcaklığını temsil etmektedir. Denklemdaki değişkenlerin pozitif katsayıları, çalışılan aralıkta OÖY'yi arttırırken negatif katsayılar ise azaltmaktadır.

Elde edilen polinomiyal modelin anlamlı olup olmadığını belirlemek için varyans analizi (ANOVA) yapılmış, Tablo 4.5'te sunulmuştur. E16 deneyinde, yüksek reaksiyon sıcaklığıyla birlikte ortamdaki reaktanlar, reaksiyonda oluşan epoksit halkalarının açılmasına sebep olmuş ve OÖY değerini sıfıra yaklaştırmıştır. Bu da modelin anlamsız olmasına sebep olduğu için bu deney verisi sapkın değer olarak düşünülmüş, modelden çıkarılmıştır.

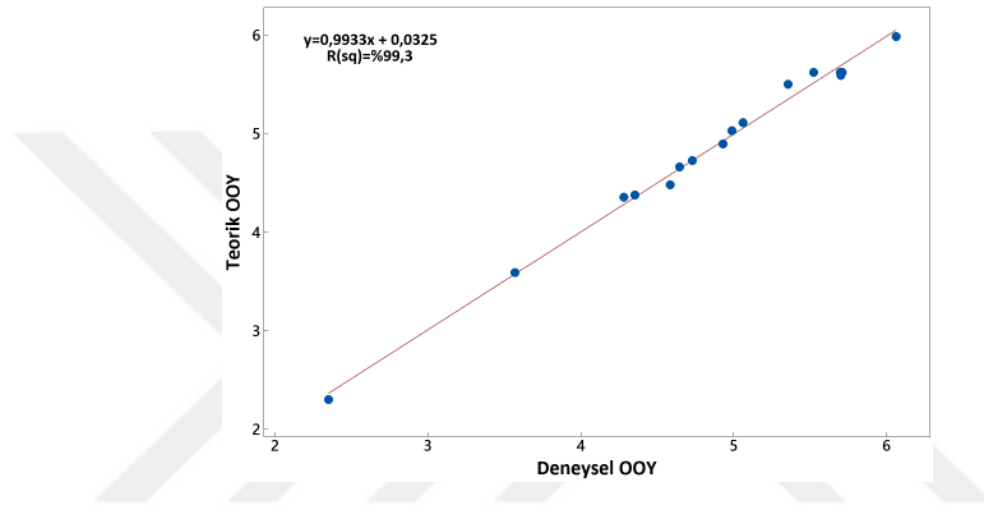
P-değeri, her katsayının anlamını belirlemek için bir araç olarak kullanılmaktadır ve bir modelde p-değeri %95 güven seviyesi için 0,05'ten büyük olan değerler genellikle model için önemsizdir (Borugadda ve Goud, 2016b). Tablo 4.5'den görüldüğü gibi epoksidasyon reaksiyonu için P/D oranının (A) doğrusal katsayısı, reaksiyon sıcaklığının karesel katsayısı (C^2) ve reaksiyon süresi ile reaksiyon sıcaklığının etkileşim katsayılarının (BC) çok önemliken, reaksiyon süresinin doğrusal katsayısı (B) hariç diğer tüm katsayıların ise önemli oldukları tespit edilmiştir. Uyum eksikliği, oluşturulan model ile verilerin arasındaki uyumun bir ölçüsüdür. Modelin uyum eksikliğine ilişkin p-değeri (0,438), uyum eksikliğinin istatistiksel açıdan önemsiz olduğunu göstermiştir. Bu sonuç ise oluşturulan modelin deneysel sonuçlara uyduğunun ve bağımsız değişkenlerin OOY üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunun bir kanıtıdır (Hong vd., 2021).

Modelin kesinlik derecesi, korelasyon katsayısı (R^2) ile değerlendirilmiştir. Bağımsız değişkenlerin, regresyon modeli ile bağımlı değişken olan OOY'yi açıklayabilme yüzdesinin ölçütü olan belirtme katsayısının iyi bir istatistiksel model için 1'e yakın olması istenir. Model için R^2 değeri 0,9933 olarak tespit edilmiştir. Yani bu değer ile model davranışının %99,33'ü yorumlanabilirken tam varyansın sadece %0,67'si model tarafından açıklanamamaktadır. Bu da elde edilen modelin tahmin yeteneğinin ve doğruluğunun oldukça iyi olduğunu gösterir. Tahmin edilen- R^2 değeri ise deneysel veriler ile model tarafından tahmin edilen veriler arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Tahmin edilen- R^2 değerinin 0,9409 olması da modelin tahmin edilebilirliğinin yüksek olduğunu göstermektedir (Borugadda ve Goud, 2016b).

Tablo 4.5. OOY'nin regresyon modeli için varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F-değeri	P-değeri	Önemi
Model	9	12,9327	1,43697	98,80	<0,001	Çok önemli
A	1	1,7550	1,75499	120,67	<0,001	Çok önemli
B	1	0,0315	0,03150	2,17	0,192	Önemsiz
C	1	0,2316	0,23161	15,93	0,007	Önemli
A^2	1	0,1070	0,10703	7,36	0,035	Önemli
B^2	1	0,0883	0,08835	6,07	0,049	Önemli
C^2	1	7,6483	7,64825	525,88	<0,001	Çok önemli
AB	1	0,1413	0,14126	9,71	0,021	Önemli
AC	1	0,2856	0,28560	19,64	0,004	Önemli
BC	1	0,7994	0,79941	54,97	<0,001	Çok önemli
Hata	6	0,0873	0,01454			
Uyum eksikliği	4	0,0654	0,01635	1,50	0,438	Önemsiz
Saf hata	2	0,0218	0,01092			
Toplam	15	13,0200				
$R^2=0,9933$, Düzeltilmiş- $R^2=0,9832$						
Tahmin edilen- $R^2=0,9409$, STD=0,1206						

Elde edilen deneysel OOY sonuçları ile Eşitlik 4.9'deki denklemden elde edilen tahmini OOY sonuçları Şekil 4.10'da karşılaştırılmaktadır. Genel olarak veri noktalarının regresyon çizgisine yakın olduğu görülmektedir ve bu da deneysel ile tahmini veriler arasında iyi bir ilişki olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca grafiğin yüksek bir korelasyon katsayısına ($R^2=0,9933$) sahip olması, yüksek güvenirlilikte tahmin yapılabileceğini göstermektedir (Sidik vd., 2013).



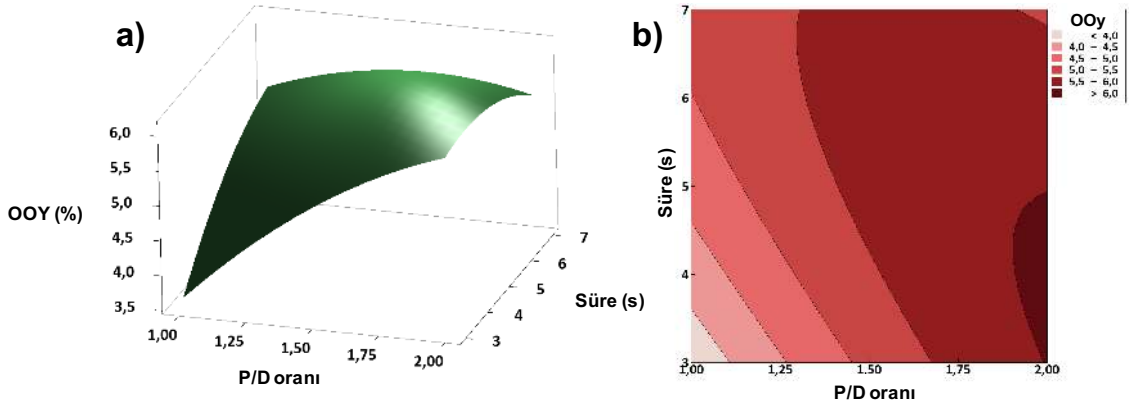
Şekil 4.10. Deneysel ve oluşturulan modele göre tahmin edilen OOY'lerin karşılaştırılması

4.5.2.2. OOY'nin optimizasyonu

Epoksidasyon reaksiyon koşulları arasındaki ilişkinin incelenmesi için 3 boyutlu yanıt yüzey ve kontur grafikleri Minitab programının arayüzü kullanılarak oluşturulmuş ve bu grafikler Şekil 4.11, 4.12 ve 4.13'te sunulmuştur. Bu şekillerde bağımsız değişkenlerden birisi merkez noktada sabit tutulurken diğer iki değişkenin yanıt (OOY) üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen tüm grafiklerdeki eğri şekilleri, incelenen aralıkta OOY için maksimum bir yanıt olduğunu gösterecek şekilde aşağıya doğru iç bükeydir.

Şekil 4.11a ve b, epoksitlerdeki oksijen miktarının yüzdesi üzerine P/D oranı (A) ile reaksiyon süresinin (B) kombine etkisini göstermektedir. P/D oranının OOY'yi arttırmadaki öneminin reaksiyon süresinden çok fazla olduğu Şekil 4.11a grafiğinden açıkça görülmektedir. Artan hidrojen peroksit oranı ile epoksitleme reaksiyonu hızlanmaktadır. P/D oranının 1,75'ten büyük ve reaksiyon süresinin de 4-5 saat civarlarında olması durumunda OOY en yüksek değerlerine ulaşmaktadır. Grafiklerden

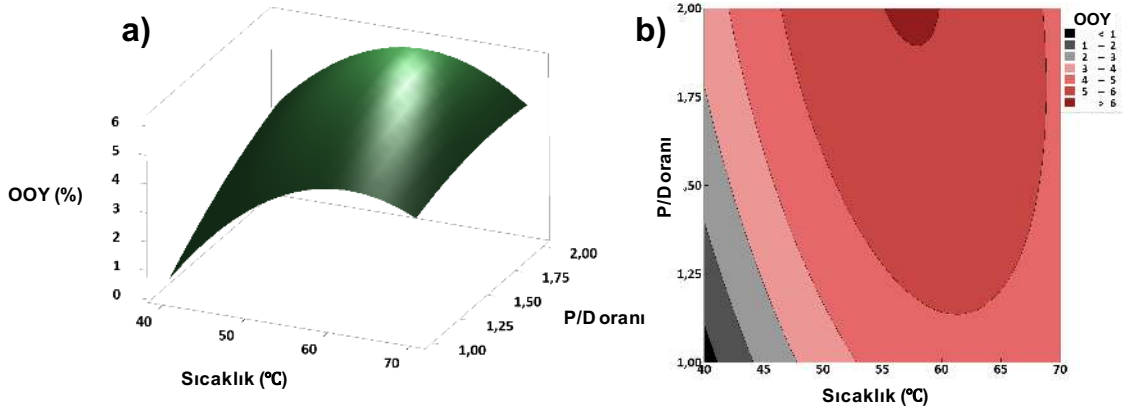
açıkça görülmektedir ki reaksiyon süresindeki artış ile OOY değerleri genellikle artmakla birlikte, grafiklerin bazı bölgelerinde tersi bir durum söz konusudur (P/D oranının yaklaşık 2 olduğu bölgeler). Bunun temel sebebi ise oluşan epoksit halkalarının artan reaksiyon süresinde ortamdaki reaktantlardan (su, katalizör ve organik asit molekülleri) dolayı açılmaya başlamasıdır (Borugadda ve Goud, 2016a).



Şekil 4.11. *OOY'nin P/D oranı ve reaksiyon süresine bağlılığını gösteren 3 boyutlu yüzey yanıt (a) ve kontur (b) grafikleri*

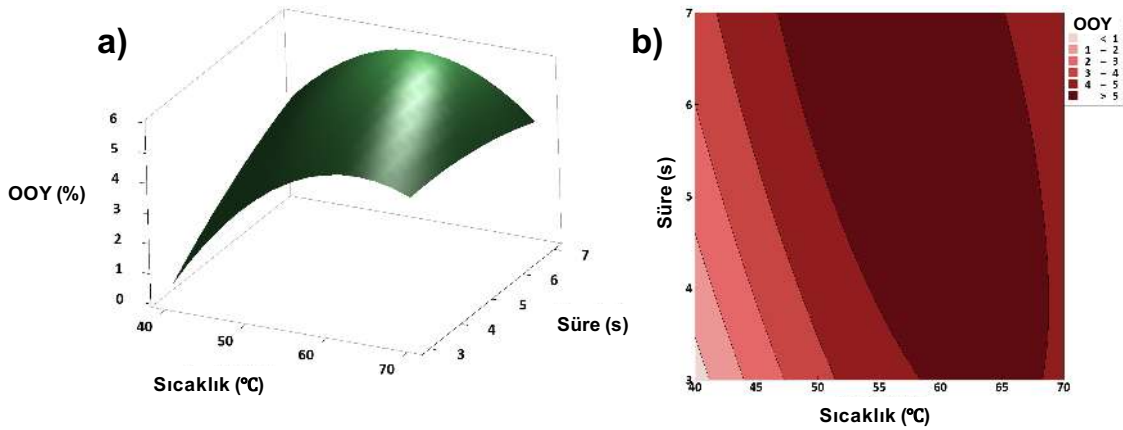
P/D oranı (A) ve reaksiyon sıcaklığının (C) OOY üzerine etkisi Şekil 4.12a ve b'de gösterilmektedir. Reaksiyon sıcaklığının OOY üzerine etkisini anlamak için sıcaklık 40°C ile 80°C arasında 10°C'lik artışlar olacak şekilde değiştirilmiştir. Belirli bir noktaya kadar sıcaklıktaki artışın OOY'yi arttırdığı, ancak sıcaklığın daha da artmasıyla OOY'nin düşmeye başladığı tespit edilmiştir. Örneğin, P/D oranı ve reaksiyon süresi merkez noktada sabit tutulup, sıcaklık 55°C'den 75°C'ye çıkarıldığında OOY değerinin %5,44'ten %3,59'a düştüğü modelin polinomial regresyon denkleminde (Denklem 4.9) tespit edilebilir. Ayrıca 80°C'de yağ üzerinde epoksit halkası bulunmadığı, epoksit halkalarının hızlı bir şekilde açıldığı belirlenmiştir. E16 kodlu reaksiyon sonucunda elde edilen yağın FTIR spektrumunda (Şekil 4.17), 843 cm⁻¹'de epoksit gruplarının absorpsiyon bantları görülmezken 3417 cm⁻¹'de OH gruplarının gerilme titreşimlerine ait pik görülmektedir. Ayrıca bu yağın hidroksil sayısı ölçülmüş ve 160 mg KOH/g olarak belirlenmiştir. Yağdaki tüm epoksit halkalarının (%6 OOY) yan reaksiyon olmadan OH gruplarına dönüşmesi durumunda yağın teorik hidroksil sayısının 421 mg KOH/g olacağı dikkate alındığında, yüksek sıcaklıklarda hidroksil oluşumunun dışında yoğunlukla dimerleşme gibi yan reaksiyonların meydana geldiği düşünülmektedir. Bazı

araştırmacılar da bu çalışmadaki sonuçlara paralel olarak yüksek sıcaklıklarda epoksit halka açılma reaksiyonlarının baskın hale geldiğini ortaya koymuşlardır (Mungroo vd., 2011; Borugadda ve Goud, 2016b).



Şekil 4.12. OYY'nin P/D oranı ve reaksiyon sıcaklığına bağlılığını gösteren 3 boyutlu yüzey yanıt (a) ve kontur (b) grafikleri

OOY üzerine reaksiyon süresi (B) ve sıcaklığının (C) etkisi Şekil 4.13a ve b'de gösterilmektedir. 60°C'ye kadar artan reaksiyon sıcaklığının OOOY üzerindeki olumlu etkisi çok açıktır ve reaksiyon sıcaklığının 60°C, reaksiyon süresinin de 5 saat olduğu durumda OOOY en yüksek seviyelere ulaşmaktadır. Reaksiyon süresi 5 saatte ve P/D oranı 1,5'te sabit tutulup reaksiyon sıcaklığı 40°C'den 60°C'ye çıkarıldığında ise OOOY değeri %2,3'ten %5,62'ye kadar yükselmektedir.



Şekil 4.13. OYY'nin reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığına bağlılığını gösteren 3 boyutlu yüzey yanıt (a) ve kontur (b) grafikleri

Modelden en yüksek OÖY değerini elde etmek için Minitab yazılımı üzerinden gerçekleştirilen optimizasyondan; P/D oranının 2, reaksiyon süresinin 4,13 saat ve reaksiyon sıcaklığının 60°C olduğu reaksiyon parametrelerinin optimum koşullar olduğu sonucu ortaya çıkmıştır.

4.5.2.3. Modele ilişkin doğrulama çalışmaları

Geliştirilen modelin doğruluğunu test etmek için belirlenen optimum süreç koşullarında (P/D oranının 2, reaksiyon süresinin 4,13 saat ve reaksiyon sıcaklığının 60°C olduğu koşullar) 3 tekrarlı olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 4.6'da paylaşılmıştır. Doğrulama deneyleri sonucunda OÖY değeri $5,95 \pm 0,08$ olarak tespit edilmiştir. YYY'nin MKT'si kullanılarak elde edilen matematiksel model yanıtı ile karşılaştırıldığında aradaki farkın küçük ve deneysel hatanın %1,96 olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, modelin yeterli ve uygulanabilir olduğunu kanıtlamaktadır (Zhu vd., 2018). Govedarica vd. (2018), keten tohumu yağının epoksidasyonu için gerçekleştirdikleri optimizasyon çalışmasında ortalama deneysel hatanın %2,7 olduğunu belirtmişlerdir. Neticede elde edilen sonuç, yanıt yüzey yönteminin AY'nin epoksidasyon reaksiyon parametrelerinin optimize edilmesi için kullanılabilecek güçlü bir araç olduğunu ortaya koymaktadır.

Tablo 4.6. OÖY için optimizasyon ve doğrulama deney sonuçları

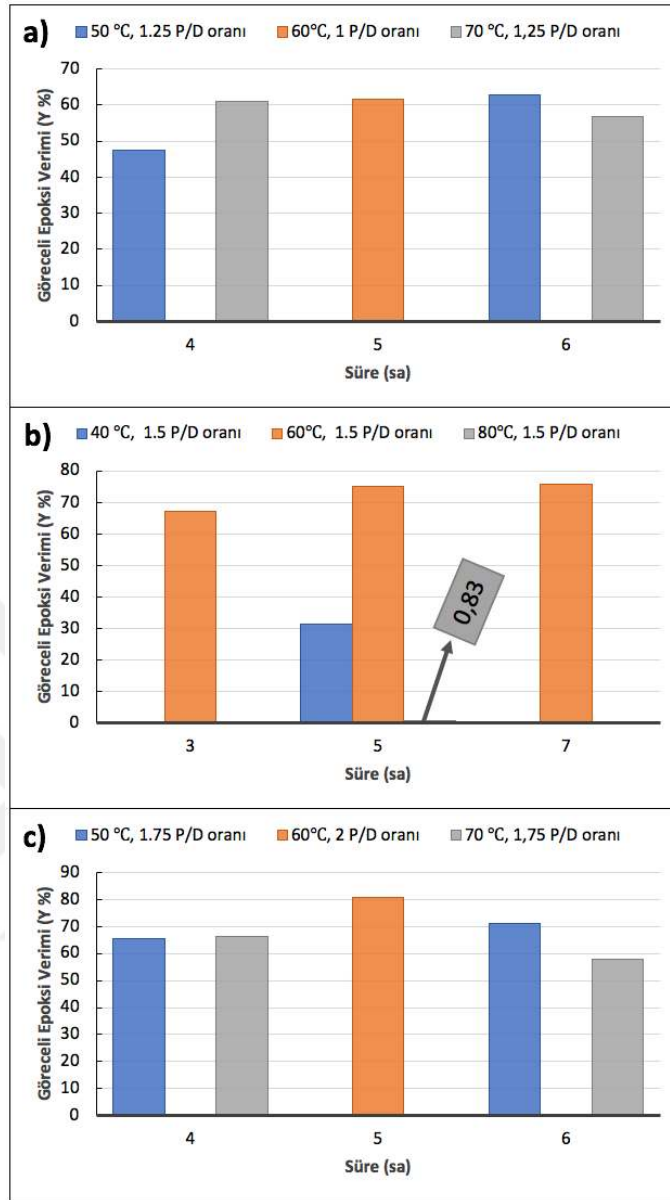
Deney	P/D oranı	Süre (sa)	Sıcaklık (°C)	OÖY (%)	Hata (%)
Model				6,07	
Doğrulama	2,0	4,13	60	$5,95 \pm 0,08$	1,96

4.5.2.4. Epoksidasyon süreç analizi

Bu çalışmada katalizör olarak kullanılan H_2SO_4 'ün epoksidasyon üzerine etkisini belirlemek için merkez noktada (P/D oranının 1,5, reaksiyon süresinin 5 saat ve reaksiyon sıcaklığının 60°C olduğu) katalizör kullanmadan reaksiyon gerçekleştirilmiş ve bu deney "kontrol deneyi" olarak isimlendirilmiştir. Kontrol deneyi sonucunda OÖY değerinin %0,79 olduğu belirlenirken, katalizör kullanılarak yapılan merkez nokta deneylerinde ise (E9, E10 ve E17) OÖY değeri $\%5,64 \pm 0,1$ olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan beklendiği üzere katalizörün reaksiyonu büyük oranda hızlandırdığı sonucuna varılmaktadır.

Şekil 4.14, Denklem 4.4'e göre hesaplanan göreceli epoksit verimi üzerine reaksiyon parametrelerinin etkilerini göstermektedir. Kontrol deneyinin göreceli epoksit verimi %10,5 olarak belirlenirken, optimum koşullarda elde edilen epoksitlenmiş yağ için aynı değer $79,13 \pm 1,39$ olmuştur. $P/D=1,25$ ve reaksiyon süresinin 4 saat olduğu durumda sıcaklığın 50°C 'den 70°C 'ye çıkması verimi arttırırken, aynı P/D oranında ve 6 saatlik reaksiyonda sıcaklıktaki bu artış, verimi azaltmıştır (Şekil 4.14a). Bunun sebebinin ise -daha önce de belirtildiği gibi- artan reaksiyon süresi ile epoksit halkalarının açılması olduğu düşünülmektedir. 60°C ve $P/D=1,5$ koşulunda, reaksiyon süresinin 3 saatten 7 saate çıkması verimin de $67,3$ 'ten $75,8$ 'e çıkmasını sağlamıştır (Şekil 4.14b). Ayrıca P/D 'nin 1,5 olduğu 5 saat'lik reaksiyon için sıcaklığın 40°C 'den 60°C 'ye artması verimi arttırmış, fakat sıcaklığın 80°C 'ye yükseltilmesiyle ortamda epoksit halkası kalmamıştır. $P/D=1,75$ ve 4 saat'lik reaksiyon koşullarında sıcaklığın 50°C 'den 70°C 'ye çıkması verimi bir miktar arttırırken, reaksiyon süresinin 6 saate çıkması durumunda sıcaklıktaki artış göreceli epoksit veriminin azalmasına neden olmuştur (Şekil 4.14c).

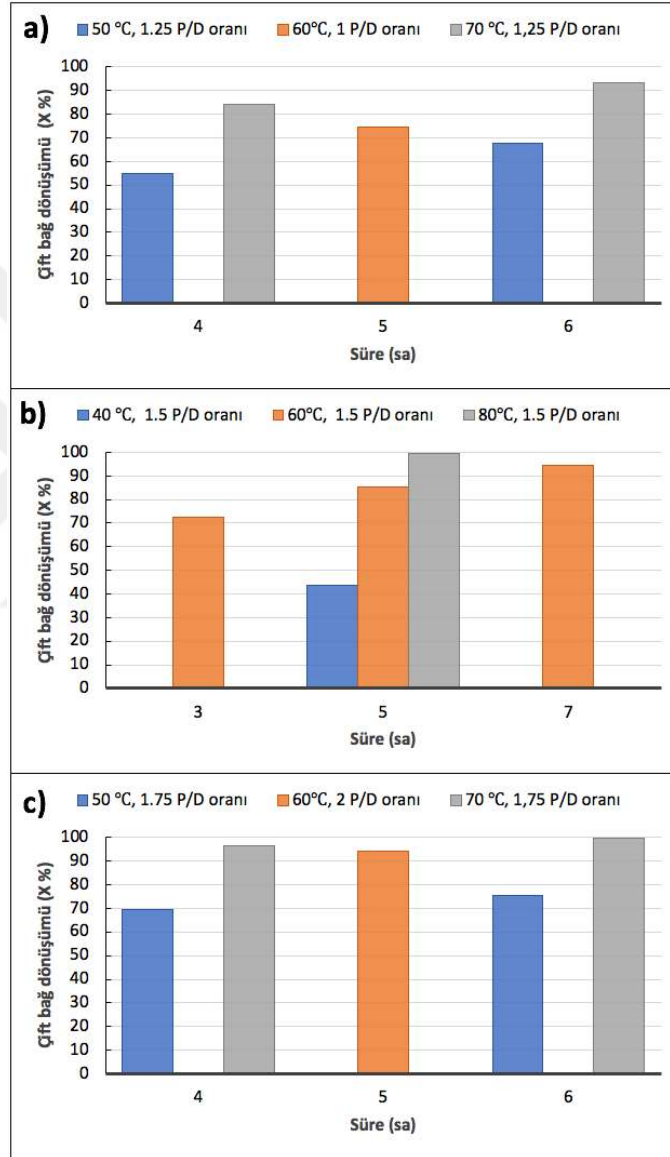
Şekil 4.15, çift bağ dönüşümü üzerine reaksiyon parametrelerinin etkilerini göstermektedir. Kontrol deneyi için çift bağ dönüşümü %11,97 olarak belirlenirken, optimum koşullarda elde edilen epoksitlenmiş yağ için çift bağ dönüşümü $85,56 \pm 0,99$ olarak hesaplanmıştır. $P/D=1,25$ koşulunda, hem 4 saat hem de 6 saatlik reaksiyonlar için sıcaklığın 50°C 'den 70°C 'ye çıkması çift bağ dönüşümü arttırmıştır (Şekil 4.15a). P/D 'nin 1,5 ve sıcaklığın 60°C olduğu durumda, reaksiyon süresinin 3 saatten 7 saate çıkması çift bağ dönüşümünün $72,71$ 'den $94,55$ 'e çıkmasını sağlamıştır (Şekil 4.15b). Ayrıca P/D 'nin 1,5 olduğu 5 saat'lik reaksiyonda, sıcaklığın 40, 60 ve 80°C 'ye artması da bağ dönüşümünde yine kademeli bir artışa neden olmuştur (sırasıyla $43,53$, $83,2$ $99,71$ 'e). $P/D=1,75$ koşulunda, hem 4 saat hem de 6 saatlik reaksiyon süreleri için sıcaklığın 50°C 'den 70°C 'ye çıkması çift bağ dönüşümünü belirgin ölçüde arttırmıştır (Şekil 4.15c). Bunlara ek olarak Şekil 4.14a ile Şekil 4.14c birlikte değerlendirildiğinde, aynı reaksiyon süreleri için artan P/D oranının beklendiği üzere, yağın çift bağlarının tüketilmesinde önemli bir rol oynadığı da görülmektedir.



Şekil 4.14. Reaksiyon parametrelerinin göreceli epoksit verimine etkisi

Süreç seçiciliği, reaksiyon süresince C=C çift bağının ne kadar verimle epoksit halkasına dönüştüğünün bir göstergesidir. Şekil 4.16, Eşitlik 3.7'ye göre hesaplanan epoksidasyon süreç seçiciliği üzerine reaksiyon parametrelerinin etkilerini göstermektedir. Kontrol deneyi için süreç seçiciliği %87,70 olarak belirlenirken, optimum koşullarda elde edilen epoksitlenmiş yağ için süreç seçiciliği $92,50 \pm 2,24$ olarak bulunmuştur. P/D=1,25 ve P/D=1,75 koşulları için hem 4 hem de 6 saatlik reaksiyonlarda, sıcaklığın 50°C'den 70°C'ye çıkması süreç seçiciliğini belirgin bir miktarda azaltmıştır (Şekil 4.16a ve c). Sıcaklığı 60°C ve P/D'nin 1,5 olduğu durumda,

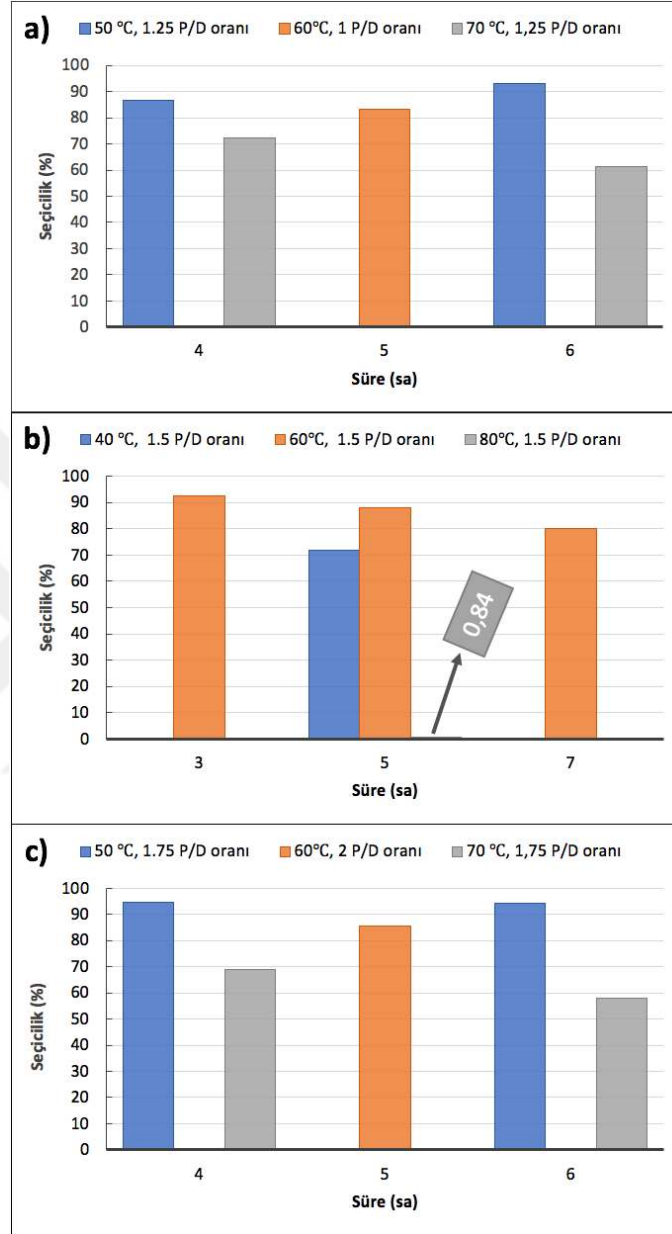
reaksiyon süresinin 3 saatten 7 saate çıkması süreç seçiciliğinin %92,56'dan %80,16'ya kadar düşmesine neden olmuştur (Şekil 4.15b). Ayrıca P/D'nin 1,5 olduğu ve 5 saatlik reaksiyonda, sıcaklığın 40°C'den 60°C'ye artması süreç seçiciliğini %71,77'den %87,84'e kadar artmasını sağlarken, sıcaklığın 80°C'ye çıkması oldukça keskin bir düşüşe neden olmuş ve seçicilik %0,84'e kadar düşmüştür.



Şekil 4.15. Reaksiyon parametrelerinin çift bağ dönüşümüne etkisi

Sonuç olarak; yüksek reaksiyon süresi ve sıcaklığının AY'nin epoksidasyonunu olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir. Ayrıca optimum koşullardaki epoksidasyonun

yüksek seçicilik ve yüksek göreceli epoksit verimiyle gerçekleşmesi, model ile belirlenen reaksiyon koşullarının deneysel olarak da en iyi koşullar olduğunu kanıtlamaktadır.

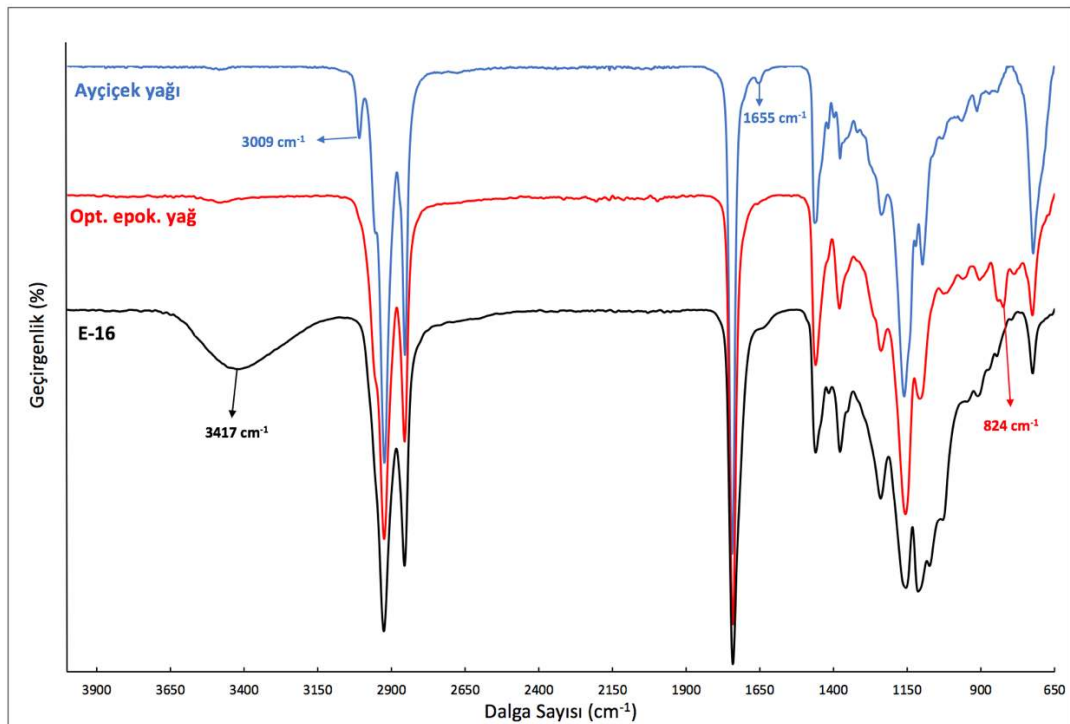


Şekil 4.16. Reaksiyon parametrelerinin süreç seçiciliğine etkisi

4.5.2.5. Epoksitlenmiş yağın FTIR analizi

Şekil 4.17’de AY, optimum koşullarda epoksitlenmiş yağ ve E-16 kodlu epoksitlenmiş yağ için IR spektrumları verilmiştir. Literatür incelendiğinde bitkisel yağların (ayçiçek, soya, mısır vb.) tamamının alkenil hidrojen gerilmesi (C=C-H), alkil hidrojen gerilmesi (C-H), karbonil gerilmesi (C=O) ve alkenil karbon karbon çift bağ

gerilme (C=C) absorpsiyon bantlarını verdikleri görülmektedir. Çalışmada kullanılan AY için de bu temel absorpsiyon bantları spektrumunda görülmüştür. Optimum koşullarda elde edilen epoksitlenmiş yağda, ayçiçek yağında 3009 cm^{-1} 'de görülen C=C-H absorpsiyon bandının kaybolmasının yanında 824 cm^{-1} 'de karakteristik epoksit grubunun absorpsiyon bandı da görülmektedir. Bu da epoksidasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca optimum koşullardaki epoksitleme reaksiyonunda yukarıda bahsedilenler dışında farklı bir absorpsiyon band oluşumu/değişimi gözlenmemiş olması, gerçekleştirilen reaksiyonda istenmeyen ikincil/yan reaksiyonların gerçekleşmediğini ve sürecin yüksek seçicilikle gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer yanda, E-16'da 3417 cm^{-1} 'de görülen geniş absorpsiyon bandı yapıda ikincil hidroksil grupları oluştuğuna, yaklaşık 1100 cm^{-1} 'de görülen C-O-C bandının ise ikincil hidroksil gruplarının epoksit halkalarının açılmasına neden olarak polimerizasyona sebep olduğuna işaret eder. Optimum koşullarda elde edilen epoksitlenmiş yağda ise böyle bir bant görülmemektedir. Bunun yanında yağın doymamış C=C gerilmesine ait 1655 cm^{-1} 'de görülen bandının kaybolması, yağdaki çift bağların epoksit halkası oluşturmak için reaksiyona girdiğini göstermektedir (Hazmi vd., 2013; Babanejad vd., 2017; Gómez-de-Miranda-Jiménez-de-Aberasturi ve Perez-Arce, 2019). Diğer önemli absorpsiyon bantları ise karşılık geldikleri fonksiyonel gruplar ile birlikte Tablo 4.7'te verilmiştir.



Şekil 4.17. AY, optimum koşullarda epoksitlenmiş yağ ve E-16 kodlu yağların FTIR spektrumu

Tablo 4.7. Yağlara ilişkin absorpsiyon pikleri ve karşılık geldikleri fonksiyonel gruplar

Absorpsiyon bandı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel grup
3417	O-H gerilme titreşimi
3009	C=C-H gerilme titreşimi
2923	Asimetrik C-H gerilme titreşimi
2854	Simetrik C-H gerilme titreşimi
1743	C=O gerilme titreşimi
1655	C=C gerilme titreşimi
1464	CH ₂ makaslama
1160	C=C-C-O
824	Epoksit grubu
722	CH ₂ sallanma

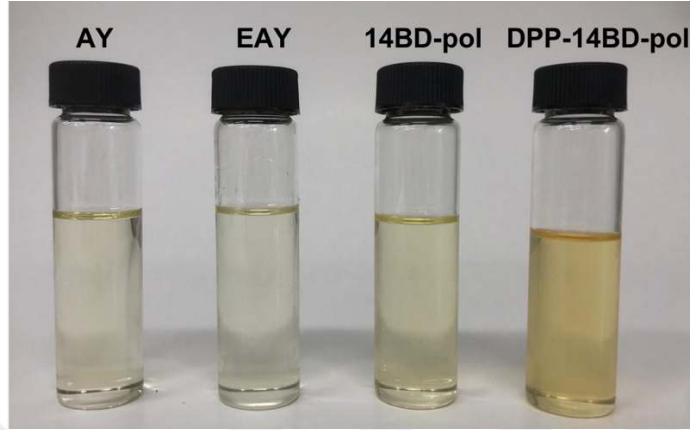
4.5.3. Halka açma reaksiyonu ile elde edilen biyopoliolün karakterizasyonu

4.5.3.1. İyot sayısı, oksiran oksijen miktarı, asit sayısı, hidroksil sayısı

Bu çalışmada, fosfor içerikli biyopolioller elde etmek için –PH grubuna sahip moleküller ile hidroksil grubuna sahip biyopolioller arasında hızlı bir reaksiyon sağlayan Atherton-Todd yöntemi seçilmiştir (Corre vd., 2014). BDO ile halka açma ve Atherton-Todd yöntemiyle fosfor içeren biyopoliol elde etme reaksiyonlarının oldukça kolay olması ve oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi çok önemlidir, çünkü böylelikle yüksek ölçekli üretimlerde maliyet ve enerji kazancı sağlanabilir. Atherton-Todd yönteminin bir diğer avantajı da hidroksil sayısına bağlı olarak biyopoliolde istenilen stokiyometrik oranda fosfor içerikli molekül yüklenebilmesidir. Bu da nihai ürünün güç tutuşurluk özelliklerinin diğer performans özelliklerini de göz önünde bulundurarak şekillendirilebilmesini sağlar. BDO ile halka açma reaksiyonuyla epoksit grubu başına bir ikincil ve bir de birincil hidroksil grubu oluşur ve böylelikle biyopoliolde yüksek sayıda hidroksil fonksiyonelliği oluşturmak mümkün olabilmektedir. AY, EAY, 14BD-pol ve DPP-14BD-pol için görsel Şekil 4.18’de sunulmuştur.

Optimum koşullarda (P/D oranının 2, reaksiyon süresinin 4,5 saat ve reaksiyon sıcaklığının 60°C) sentezlenen epoksitlenmiş ayçiçek yağı (EAY) için oksiran oksijen yüzdesi %6,01 (0,376 mol epoksit/100g) olarak belirlenirken, epoksidasyonla birlikte iyot indeksinin de 129 g iyot/100 g yağ’dan 17,3 g iyot/100 g yağ değerine düştüğü (%86,5’lik azalışla) tespit edilmiştir. Elde edilen biyopoliolün hidroksil sayısı, titrasyon metodu ile (asetilasyon reaktifi kullanılarak), 218,5 mg KOH/g (3,895 mmol OH/g) olarak belirlenmiştir. DPP, 100 mg KOH/g’lık (1,782 mmol OH/g) hidroksil grupları ile reaksiyona girebilecek stokiyomerik oranda kullanılmıştır. Atherton-Todd reaksiyonu ile

elde edilen DPP-14BD-pol'ün hidroksil sayısının 127,8 mg KOH/g olması, DPP ile 14BD-pol arasındaki reaksiyonun başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.18. AY, EAY, 14BD-pol ve DPP-14BD-pol'ün dijital fotoğrafları

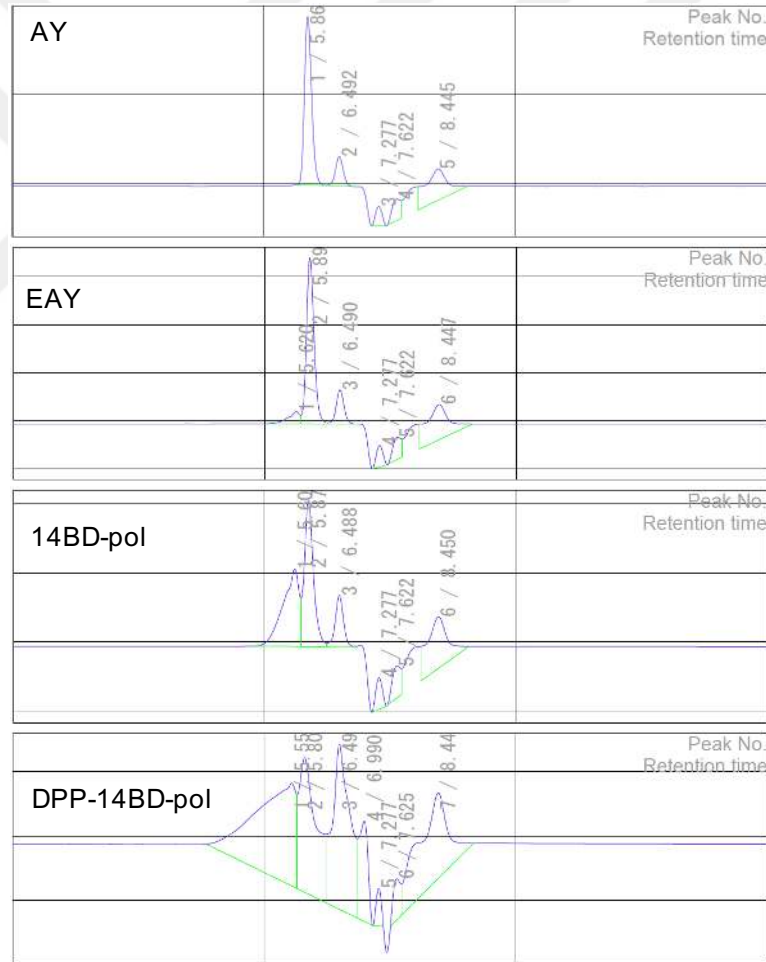
Tablo 4.8. AY, EAY ve biyopoliollerin özellikleri

Özellik	AY	EAY	14BD-pol	DPP-14BD-pol
İyot sayısı(g I ₂ /100g)	129	17,3	-	-
Oksiran oksijen yüzdesi (%)	-	6,01	-	-
Hidroksil sayısı(mg KOH/g)	-	-	218,5	127,8
Asit sayısı(mg KOH/g)	0,12	-	3,9	14,1
Su oranı (%)	-	-	0,134	0,140
Viskozite(cP, 20°C)	-	623,8	26400	114300
Yenilenebilir malzeme içeriği (%)	100	94,3	78,5	55,4

4.5.3.2. Ortalama molekül ağırlığı analizi

İlgili türler için ortalama molekül ağırlık analizleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) sistemiyle gerçekleştirilmiştir. GPC kromatogramları Şekil 4.19'da, ilgili veriler ise Tablo 4.9'da verilmiştir. Seçilen pik noktalarının yüzdelik alanı, pik alanlarının toplam pik alanına oranlanmasıyla belirlenmiştir. AY için trigliseritin çeşitli molekül ağırlıklarına sahip farklı pik noktaları tespit edilmiştir. AY'deki daha uzun alıkonma süresine sahip olan pik 3, serbest yağ asidinden kaynaklanmaktadır. AY'nin epoksidasyonundan sonra H₂SO₄ katalizörü varlığında istenmeyen oksiran halka açılma reaksiyonları meydana geldiğinden %8,2 alana sahip yeni bir pik (pik 1) ortaya çıkmıştır. Bu durumu, Petrović vd. (2002) yapmış oldukları çalışmada da tespit edilmiştir. 14BD-pol ile halka açma reaksiyonu sonrasında pik 1'in alanı artmıştır. Bu da oksiran halka açma reaksiyonunun BDO dışında serbest yağ asitleri, diğer epoksitlenmiş AY veya

biyopolioller gibi moleküllerle de meydana geldiğini göstermektedir (Polaczek vd., 2021). 14BD-pol'ün fosforillenmesinden sonra DPP-14BD-pol'ün hem 1 hem de 3 numaralı piklerinin alanları artmış olması, sırasıyla oligomerizasyon ve oksidatif bozunma reaksiyonlarına işaret eder (Kurańska vd., 2019). Ayrıca DPP-14BD-pol'ün viskozitesindeki artışın da nedeni muhtemelen oligomerizasyon reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Yüksek viskoziteli biyopolioller, PU köpük sentezi sırasında bileşenlerin homojen olarak karıştırılmasını zorlaştırır. Fakat bu sorun biyopoliolün belli oranlarda petrol temelli bir poliöl ile harmanlanmasıyla çözülebilir. Ayrıca PU köpüğün, genleşme reaksiyonu sırasında sistemin sıcaklığı 100°C'nin üzerine çıkarak, viskozitenin düşmesini sağlar. Böylece PU bileşenleri, daha homojen bir şekilde karışır (Li vd., 2022).



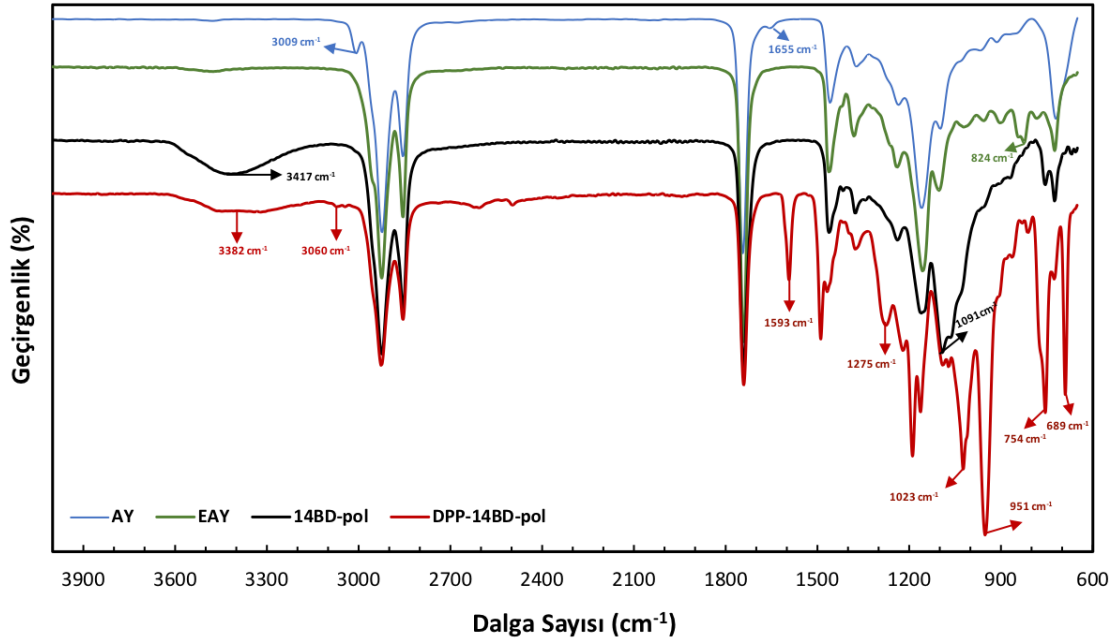
Şekil 4.19. AY, EAY, 14BD-pol ve DPP-14BD-pol için GPC kromatogramları

Tablo 4.9. AY, EAY ve biyopoliollerin seçilen pikleri için GPC sonuçları

Örnek kodu		Pikler		
		1	2	3
AY	M _n	-	1223	200
	M _w	-	1275	209
	PDI (M _w /M _n)	-	1,042	1,049
	Alan (%)	-	84,1	15,9
EAY	M _n	3244	1119	200
	M _w	3725	1178	211
	PDI (M _w /M _n)	1,148	1,053	1,053
	Alan (%)	8,2	75,8	16,0
14BD-pol	M _n	3652	1149	204
	M _w	4648	1236	216
	PDI (M _w /M _n)	1,273	1,076	1,059
	Alan (%)	41,4	44,8	13,8
DPP-14BD-pol	M _n	7669	1034	159
	M _w	28332	1282	197
	PDI (M _w /M _n)	3,693	1,240	1,241
	Alan (%)	42,9	25,5	31,6

4.5.3.3. FTIR analizi

Şekil 4.20’de ise AY, EAY ve 14BD-pol ve DPP-14BD-pol için IR spektrumları verilmiştir. AY’de 3009 cm⁻¹’de görülen C=C-H absorpsiyon bandı epoksidasyon ile kaybolmuş, bununla EAY’de 824 cm⁻¹’de karakteristik epoksit absorpsiyon bandı ortaya çıkmıştır. Ayrıca AY’nin 1655 cm⁻¹ dalga sayısında görülen C=C absorpsiyon bandının da EAY’de olmadığı görülmektedir. Tüm bunlar epoksidasyon reaksiyonun verimli bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Gómez-de-Miranda-Jiménez-de-Aberasturi ve Perez-Arce, 2019). BDO ile halka açma reaksiyonu sonucunda (14BD-pol’ün oluşumuyla) epoksit grubunun absorpsiyon bandının tamamen kaybolduğu görülmüş ve 3417 cm⁻¹’de yapıdaki hidroksil gruplarından kaynaklanan bir absorpsiyon bandı oluşmuştur. Ayrıca 1091 cm⁻¹’de ikincil hidroksil hidrojen atomlarının titreşim absorpsiyon bandı görülmektedir (Marcovich vd., 2017). DPP-14BD-pol’ün spektrumu incelendiğinde ise, 3382 cm⁻¹ civarında geniş bir OH gerilme titreşimi (14BD-pol’deki benzerine kıyasla şiddeti azalmış olarak) görülmektedir. Buradan DPP’nin yapıya -OH grupları üzerinden bağlandığı anlaşılmaktadır. Bunun dışında; 3060 cm⁻¹’de benzen halkasındaki -H gerilme titreşimleri, 1593 cm⁻¹’de benzen halkası C-C gerilme titreşimleri, 1275 cm⁻¹’de P=O gerilme titreşimleri, 1023 ve 951 cm⁻¹’de P-O-C gerilme titreşimleriyle 754 ve 689 cm⁻¹’deki aromatik halka C-H bükülme titreşimlerine ilişkin piklerin varlığı da DPP’nin yapıya bağlandığı desteklemektedir (Zhang vd., 2014; Rao vd., 2018; Zhou vd., 2019).

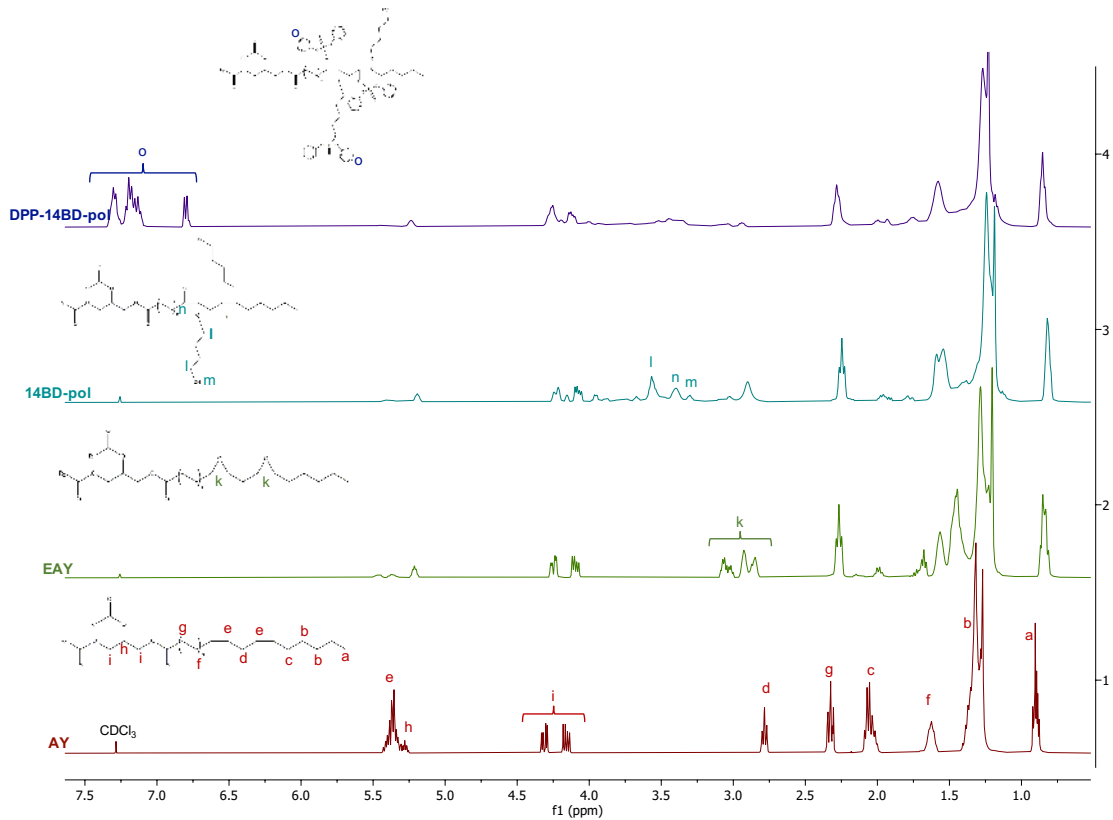


Şekil 4.20. AY, EAY ve biyopoliollerin IR spektrumları

4.5.3.4. ^1H , ^{13}C ve ^{31}P NMR analizleri

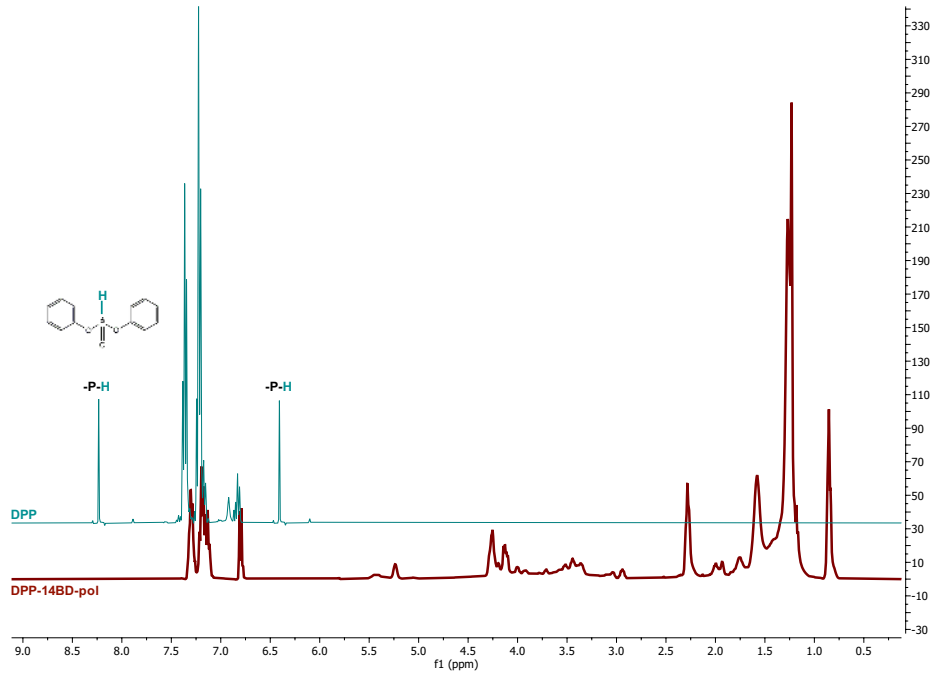
AY, EAY ve 14BD-pol ve DPP-14BD-pol için H-NMR spektrumları Şekil 4.21’de verilmiştir. AY’nin NMR spektrumunda trigliserit molekülüne ilişkin pikleri açıkça gösterilmektedir. Temel olarak; 0,89 ppm’de uç metil protonları ($-\text{CH}_3$, a), 1,18-1,44 ppm arasında metilen protonları ($-\text{CH}_2-$, b), 4,08-4,37 ppm (i) aralığında birincil gliserol protonları, 5,24-5,31 ppm (h) aralığında ikincil gliserol protonları ve 5,31-5,44 ppm aralığında olefinik protonlar (e, metin protonları) ortaya çıkmıştır (Zeke ve Ayana, 2017). Epoksidasyon sonrasında, 2,78-3,12 ppm (k) arasında epoksi halkasının $-\text{CH}-$ protonları ve 1,51-1,62 ppm arasında epoksi halkasının alfa karbonlarına bağlı protonlar ortaya çıkmıştır. Ayrıca 5,31-5,44 ppm aralığındaki metin protonlarının yoğunluklarının azalması da epoksitleme reaksiyonun başarıyla gerçekleştiğini göstermekte, bununla birlikte bu protonların tamamen kaybolmaması da reaksiyonun sonlanmadığına işaret etmektedir (Karadeniz vd., 2015). Epoksidasyon süresi artırılıp daha yüksek OXY değerleri elde edilebilir. Ancak, bu çalışma asit (H_2SO_4) katalizli olarak yürütüldüğü için artan reaksiyon süresiyle, ortalama bir sıcaklıkta dahi istenmeyen halka açılma reaksiyonları gerçekleşebilmekte ve OXY değeri hızla düşmektedir (Petrović vd., 2002). BDO ile halka açma reaksiyonu sonrasında 3,24 ile 3,62 ppm (l, m ve n) arasında ortaya

çıkan yeni pikler halka açma reaksiyonun başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir. 14BD-pol'ün spektrumundaki 3,56 ppm (l) değerinde görülen pik O-CH₂- protonları ile ilişkilendirilebilirken, 3,29 ppm'deki pik O-H (m) protonlarına aittir. DPP-14BD-pol'ün spektrumu incelendiğinde ise 6,74-7,37 ppm aralığında fenil protonlarına ait yeni piklerin olduğu görülmektedir. Oluşan yeni piklerden DPP'nin yapıya kovalent bağlarla bağlandığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.21. AY, EAY ve biyopoliollerin NMR spektrumları

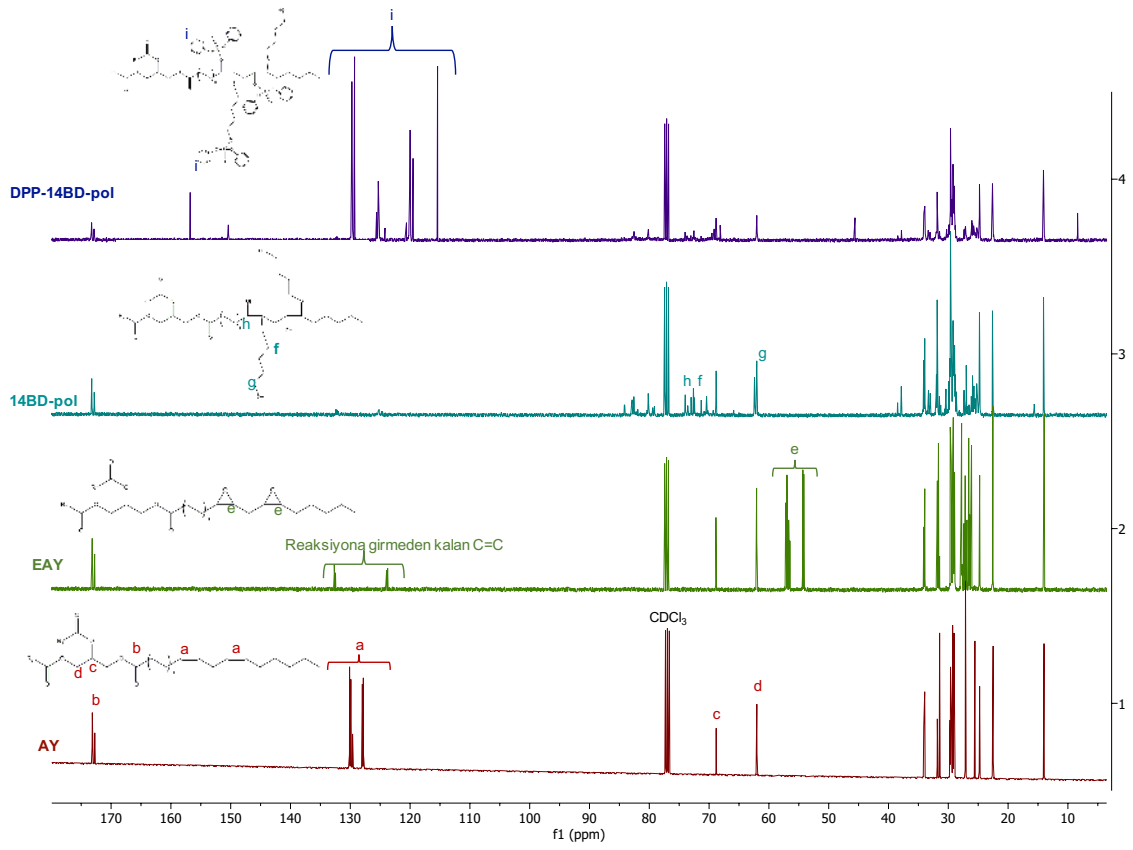
Tüm bunlara ek olarak Şekil 4.22'de DPP ve DPP-14BD-pol'ün H-NMR spektrumları karşılaştırılmıştır. DPP'nin 6,41 ppm ve 8,23 ppm değerlerinde fosfordan dolayı ikiye yarılmış şekilde görülen -P-H protonlarının, DPP-14BD-pol spektrumda tamamen kaybolmasından reaksiyonun fosfor grupları üzerinden gerçekleştiği anlaşılmaktadır.



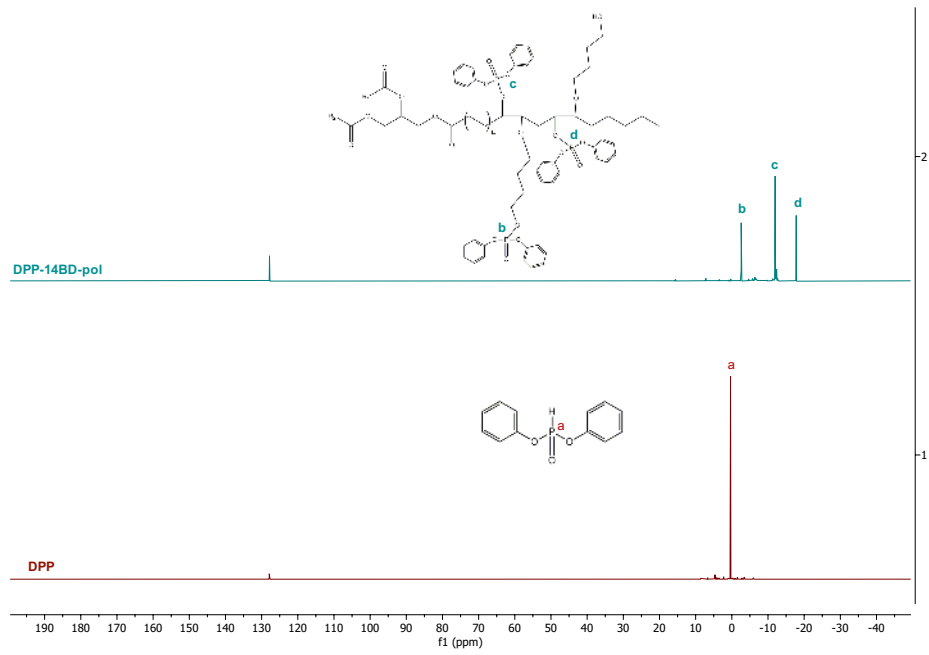
Şekil 4.22. DPP ve DPP-14BD-pol için ^1H -NMR spektrumları

Şekil 4.23’de ise AY, EAY ve 14BD-pol ve DPP-14BD-pol için C-NMR spektrumları verilmiştir. EAY için 54,23 ppm ile 56,26-57,40 ppm aralığında ortaya çıkan yeni pikler epoksidasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. BDO ile halka açma reaksiyonu sonucunda bu piklerin kaybolup 62 ppm ve 72 ppm’de yeni piklerin oluşması reaksiyonun başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir. Ayrıca, DPP-14BD-pol’ün C-NMR spektrumunda ortaya çıkan ve benzen halkasının varlığına işaret eden pikler DPP’nin yapıya katıldığına kanıttır.

DPP ve DPP-14BD-pol için P-NMR spektrumları (Şekil 4.24) incelendiğinde, DPP’nin beklendiği gibi 0,36 ppm’de tek sinyallik bir pik verdiği, 14BD-pol üzerindeki hidroksil grupları ile reaksiyona girdikten sonra bu pikin kaybolup yerine -2,6 ppm (b), -11,99 ppm (c) ve -17,82 ppm (d) değerlerinde 3 adet yeni pikin oluştuğu görülmektedir. DPP molekülüne bağlanan hidroksil gruplarındaki ilk karbon atomu üzerindeki hidrojen sayısı azaldıkça ve molekülün sterik engeli arttıkça fosfor atomunun NMR piki de daha yüksek alana kaymaktadır (Quin ve Williams, 2004).



Şekil 4.23. DPP ve DPP-14BD-pol için C-NMR spektrumları

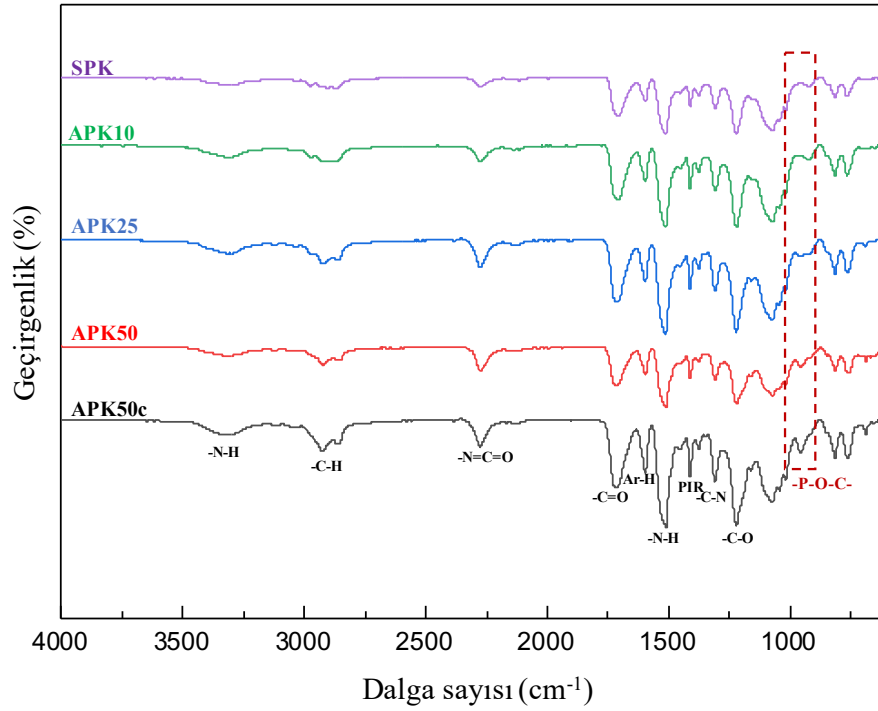


Şekil 4.24. DPP ve DPP-14BD-pol için P-NMR spektrumları

4.5.4. DPP-14BD-pol ile sentezlenen biyoSPK'lar için karakterizasyon çalışmaları

4.5.4.1. FTIR analizi

DPP-14BD-pol ile sentezlenen biyoSPK'ların kimyasal yapılarının aydınlatılması için ATR-FTIR spektrometresi kullanılmıştır. Petrol temelli poliol ile DPP-14BD-pol'ün 10 php, 25 php ve 50 php oranlarında harmanlanmasıyla elde edilen biyoSPK'lar sırasıyla; APK10, APK25, APK50 olarak kodlanırken, 50 php DPP-14BD-pol'ün kullanıldığı ve fiziksel şişirici ajan olarak siklopentan ile şişirilen biyoköpük ise APK50c olarak kodlanmıştır. Köpüklerin FTIR spektrumları Şekil 4.25'de verilmiş, sinyal kaymalarını ilişkin veriler Tablo 4.10'da ayrıntılı olarak paylaşılmıştır. Üretan bağlarının oluşumunu gösteren $3300-3312\text{ cm}^{-1}$ 'deki karakteristik pikler, -N-H bağlarının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine atfedilirken, 1510 cm^{-1} civarındaki pikler ise -N-H bağlarının eğilme titreşiminden kaynaklanır (Septevani vd., 2015). $2925-2865\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki karakteristik pikler, -CH₂- gruplarındaki -C-H bağlarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilebilir. 1710 cm^{-1} civarında görülen pikler, üretan gruplarındaki -C=O bağlarının gerilme titreşimini işaret eder. 2275 cm^{-1} civarında görülen pikler ise reaksiyona girmeyen -N=C=O gruplarının gerilme titreşimine aittir. Reaksiyona girmemiş -N=C=O varlığı, izosiyanat indeksinin 1,1 olmasıyla ilişkilendirilebilir (Zieleniewska vd., 2015; Zhang vd., 2018; Członka vd., 2018). Biyopoliol oranı arttıkça -N=C=O yapısına ait pikin şiddetinin de az miktarda arttığı görülmektedir. Bunun sebebinin ise; DPP-14BD-pol moleküllerindeki sterik kalabalıklığın (DPP birimlerinden kaynaklı), -N=C=O ile -OH gruplarının reaksiyonunu kısmen de olsa engellemesi olduğu düşünülmektedir. Ayrıca artan DPP-14BD-pol oranıyla $955-965\text{ cm}^{-1}$ aralığında daha belirgin biçimde oluşan pikler, -P-O-C gerilme titreşimleriyle ilişkilendirilebilir (Wang vd., 2021; Guo vd., 2021). Elde edilen bu sonuçlardan DPP-14BD-pol'ün köpük yapısına etkin bir biçimde katıldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.25. DPP-14BD-pol ile sentezlenen biyoSPK'ların FTIR spektrumları

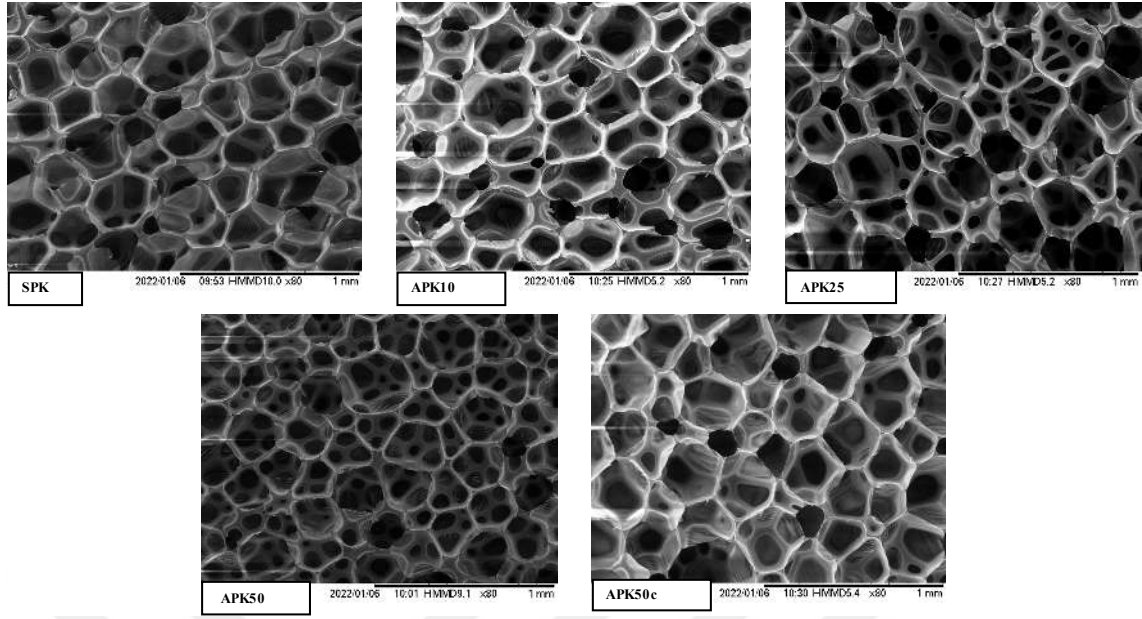
Tablo 4.10. DPP-14BD-pol ile sentezlenen biyoSPK'ların FTIR spektrumlarındaki sinyal değişimleri

Dalga sayısı (cm ⁻¹)					Fonksiyonel grup titreşimi
SPK	APK10	APK25	APK50	APK50c	
3306	3312	3299	3315	3308	-N-H gerilme titreşimi
2920	2975	2923	2923	2925	Asimetrik -C-H gerilme titreşimi
2872	2885	2865	2856	2862	Simetrik -C-H gerilme titreşimi
2275	2275	2275	2275	2276	-N=C=O gerilme titreşimi
1707	1709	1711	1713	1714	-C=O gerilme titreşimi
1596	1595	1596	1595	1596	-Ar-H gerilme titreşimi
1513	1513	1513	1512	1512	-N-H eğilme titreşimi
1463	1462	1463	1455	1455	-C-H makaslama titreşimi
1411	1411	1413	1411	1411	PIR deformasyonu
1221	1221	1221	1220	1221	-C-N gerilme titreşimi
1073	1074	1074	1072	1073	-C-O gerilme titreşimi
—	963	960	957	957	-P-O-C- gerilme titreşimi

4.5.4.2. Morfolojik karakterizasyon

BiyoSPK'ların SEM fotoğraflarından (Şekil 4.26) görüldüğü gibi hücreler çok yüzölçümlü formdadır, ayrıca hücre boyut dağılımlarının da oldukça homojen olduğu görülmektedir. DPP-14BD-pol miktarındaki artışın belirgin bir değişime neden olmadığı görülmektedir. SPK'ların hücre boyutları; polimerizasyon hızı, yumuşak/sert segmentlerin ayrımı, çapraz bağlanma yoğunluğu gibi birçok parametrenin etkisinde

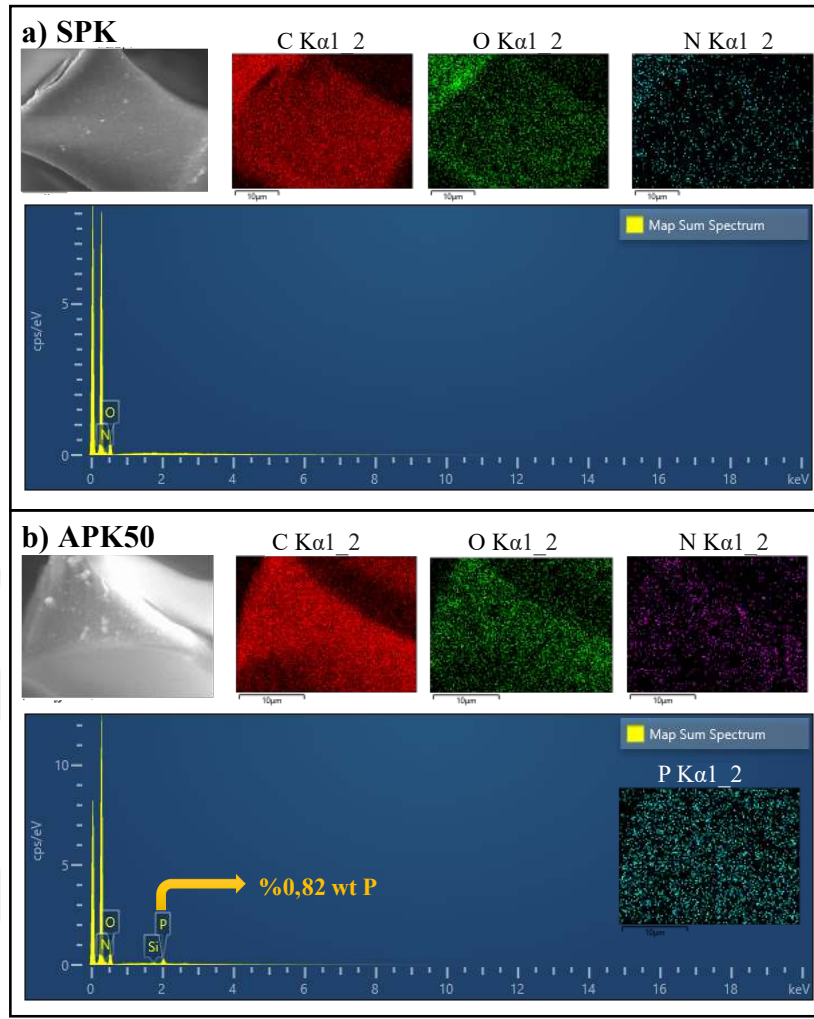
şekillenir (Lee vd., 2021). Bu tez çalışmasında petrol temelli poliolden sentezlenen SPK'nın ortalama hücre boyutu 260 μm olarak ölçülmüştür. 25 php oranına kadar artan DPP-14BD-pol miktarı ile biyoSPK'ların hücre boyutları da artmış (280 μm 'ye kadar), 50 php biyopoliol miktarında ise yaklaşık %13'lük bir düşüş belirlenmiştir (225 μm). Biyopoliollerin sahip oldukları hidrofilik ester ve hidroksil grupları ile hidrofobik hidrokarbon zincileri sayesinde yüzey aktif madde gibi davranarak OHB değerini düşürdüğünü ifade eden çalışmalara literatürde rastlanmaktadır (Zemla vd., 2022). Buna karşın biyopoliol miktarı-OHB ilişkisi bakımından tam ters bir değişim trendinin ortaya konduğu çalışmalar da bulunmaktadır. Örneğin, Paciorek-Sadowska vd. (2018), eşekotu (*Oenothera biennis*) yağından elde ettikleri biyopoliolü artan oranlarda petrol temelli poliolden ile karıştırarak bir dizi biyoSPK elde etmişlerdir. Biyopoliol oranının artmasıyla, uzun düz zincirli yağ asitlerinin (yağ asidi gliseridleri) etkisinden dolayı biyoSPK'ların hücre boyutlarının da arttığını belirtmişlerdir. Biyopoliol yapısının yüksek molekül esnekliği ve düşük çapraz bağ yapabilme becerisi (düşük hidroksil sayısından dolayı) şişirici ajanın daha yüksek oranda difüzyonuna izin vermiş, bu da OHB değerinin artmasının yanında yoğunluğun ve basma mukavemetinin azalmasına neden olmuştur. Bu tez çalışmasında ise biyopoliol varlığı 25 php oranına kadar OHB'yi artırmış, miktar 50 php'ye çıkınca hücre boyutu düşmüştür. Kuşkusuz bu duruma DPP varlığının da etkisi bulunmakta, DPP reaksiyon kinetiğini (dolayısıyla da ürün özelliklerini) yüksek olasılıkla önemli oranda etkilemektedir. Bu noktada DPP moleküllerindeki fenil grupları ile polimerik izosiyanatlar üzerindeki fenil grupları arasındaki olası ikincil etkileşimlerin viskoziteyi/reaksiyon kinetiğini etkileyeceğini ifade etmek yanlış olmayacaktır. 50 php biyopoliol miktarında fiziksel şişirici ajan olarak siklopentanin da ilave edilmesiyle (APK50c) hücre boyutunda (290 μm) standart SPK'ya göre yaklaşık %13'lük bir artış belirlemiştir. Bu durumun da temel sebebi olarak siklopentan ilavesiyle düşen poliolden viskozitesi (ki böylelikle çekirdeklenme sürecinde hücreler bir araya gelerek büyüyecek, coalescence) gösterilebilir. Biyopoliol varlığının köpük yoğunluğunu artırdığı görülmüştür. Yüksek viskoziteli DPP-14BD-pol, poliolden karışımının da viskozitesini arttırmış, buna bağlı olarak polimerleşme reaksiyonunun hızı düşmüş, köpük daha az şişmiş/genişlemiştir. Tüm bunlar ise daha yüksek yoğunluğu beraberinde getirmiştir (Zhang vd., 2018).



Şekil 4.26. DPP-14BD-pol ile sentezlenen biyoSPK'ların SEM görüntüleri

BiyoSPK'ların içerisindeki fosfor atomu varlığını kanıtlamak için SPK ve APK50 örnekleri için spektroskopik enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX) gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.27, SPK ve APK50 örneklerdeki hücrelerin kolon kısımlarından alınan SEM-EDX görüntüleri ve spektrumları elementel haritalama ile birlikte gösterilmektedir. SPK örneğinde fosfor piki görülmezken, APK50 örneğinde kütlece %0,82 oranında fosfor elementinin olduğu görülmektedir.

Polimerik köpüklerde, hücrelere ilişkin anizotropi oranları (AR), fiziko-mekanik özellikleri büyük ölçüde etkilemektedir (Bernardo vd., 2017). DPP-14BD-pol'ün SPK formülasyonunda artan miktarı ile AR oranının düştüğü tespit edilmiştir (Tablo 4.11). Petrol temelli polirole kıyasla biyopoliolün daha düşük hidroksil sayısına sahip olması, polimerleşme reaksiyon hızını yavaşlatarak şişme sürecinde oluşan hücrelerin yeniden düzenlenmesine olanak sağlar ve böylece AR düşer (Estravis vd., 2016). BiyoSPK'ların kapalı hücre oranlarına bakıldığında APK50c dışında büyük değişimlerin olmadığı görülmektedir. APK50c'nin kapalı hücre oranındaki bu düşüş ise yüksek olasılıkla hücrelerin içindeki fazla miktarda gazdan dolayı oluşan yüksek basınç ve uzayan jelleşme süresiyle birlikte hücre duvarlarının yırtılmasından kaynaklanmaktadır (Obi, 2018b).



Şekil 4.27. SPK (a) ve APK50 (b) için SEM-EDX görüntüleri

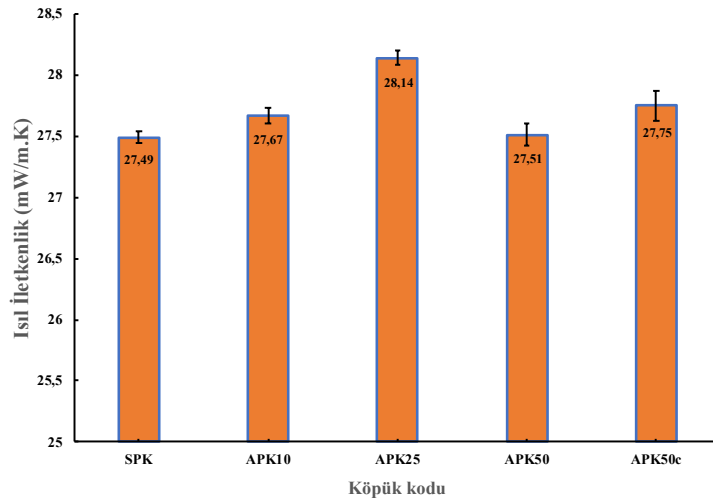
Tablo 4.11. DPP-14BD-pol ile sentezlenen biyoSPK'ların hücresel yapı özellikleri

Örnek Kodu	OHB (μm)	Anizotropi oranı (AR) (m/n)	Kapalı hücre oranı (%)	Görünür yoğunluk (kg/m^3)
SPK	260 $\pm$ 50	1,33 $\pm$ 0,18	90,6 $\pm$ 0,7	43,1 $\pm$ 2,0
APK10	270 $\pm$ 50	1,29 $\pm$ 0,19	92,7 $\pm$ 1,7	44,3 $\pm$ 1,7
APK25	280 $\pm$ 60	1,25 $\pm$ 0,17	89,9 $\pm$ 1,3	45,3 $\pm$ 1,9
APK50	245 $\pm$ 40	1,22 $\pm$ 0,17	91,8 $\pm$ 0,7	46,7 $\pm$ 1,2
APK50c	290 $\pm$ 60	1,23 $\pm$ 0,14	85,0 $\pm$ 2,0	33,8 $\pm$ 1,1

4.5.4.3. Isıl iletkenlik

Şekil 4.28'de biyoSPK'ların ısı iletkenlik değerleri gösterilmektedir. SPK için 27,49 mW/m.K olan ısı iletkenlik değeri biyoSPK'lar için 27,67 ile 28,14 mW/m.K aralığında değişmiştir. Bu değerler, uygun bir fiziksel şişirici ajan ile şişirilmiş sert poliüretan köpüklerin iletkenlik değerlerinden (20-24 mW/m.K) yüksek olmasına rağmen genişletilmiş polistiren köpükten (yaklaşık 40 mW/m.K), polivinil klorür köpükten (35-

40 mW/m.K), polipropilen köpükten (yaklaşık 39 mW/m.K) çok daha azdır (Yang, 2007). Isıl iletkenliğin poliol karışımındaki DPP-14BD-pol miktarı ile ilişkisi, OHB'nin ilişkisine benzer olmuş; 25 php'ye kadar artan iletkenlik, daha yüksek miktarda DPP-14BD-pol varlığında düşmüştür. Bu durum, literatüre paralel olarak, OHB-ısı iletkenlik ilişkisinin net bir kanıtıdır (Członka vd., 2018). Diğer yandan, APK50c kodlu biyoSPK'nın göreceli olarak yüksek ısı iletkenliğinin, artan OHB ile birlikte azalan kapalı hücre oranıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir.



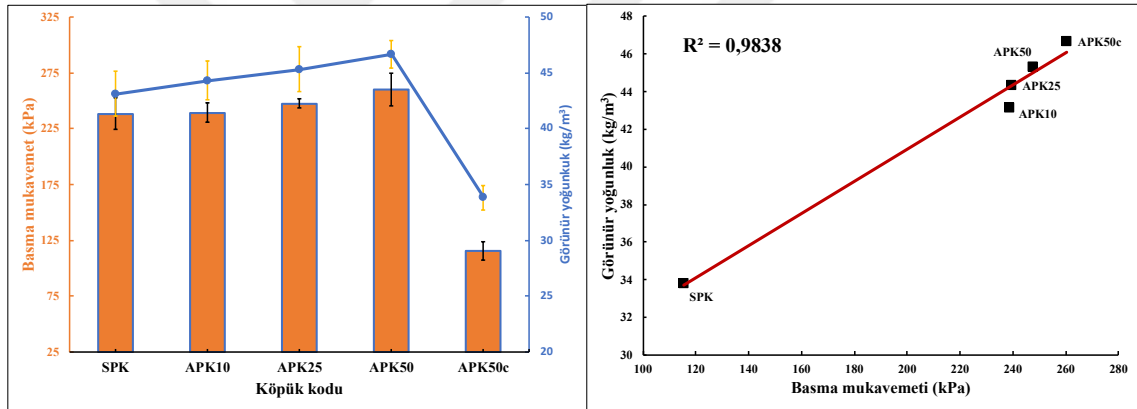
Şekil 4.28. DPP-14BD-pol ile sentezlenen biyoSPK'ların ısı iletkenlik değerleri

4.5.4.4. Basma mukavemeti ve görünür yoğunluk

SPK'ların kullanım alanları daha çok mekanik özelliklerine göre belirlendiğinden, köpüklerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi ısı yalıtım özelliklerinin belirlenmesi kadar önemlidir. SPK'ların mekanik özellikleri ile yoğunlukları arasında çok güçlü bir ilişki vardır (Mosiewicki vd., 2009). Şekil 4.29'da biyoSPK'ların basma mukavemet ile görünür yoğunluk değerleri arasındaki ilişki gösterilmiştir. Petrol temelli poliol ile elde edilen SPK'nın, yükselme yönüne paralel olarak ölçülen basma mukavemet değeri 238,7 kPa olarak belirlenmiştir. Diğer yandan, artan biyopoliol oranı ile biyoSPK'ların basma mukavemet değerlerinin yükseldiği tespit edilmiştir. Bu durum, yoğunluklardaki artışa paraleldir. Septevani vd. (2015), yapmış oldukları çalışmada palm çekirdek yağı temelli biyopoliol ile petrol temelli bir poliolü harmanlayarak bir seri biyoSPK sentezlemişlerdir. Petrol türevi SPK için 190 kPa olan basma mukavemeti değeri 20 php biyopoliol varlığında 220 kPa'a yükselmiş, biyopoliolün 50 php'ye çıkmasıyla %21'lik bir azalma

ile 150 kPa değerine düşmüştür. Grup; bu düşüşü, biyoköpüklerin yoğunlukları ile ilişkilendirilmiştir. Zemla vd. (2022), yaptıkları çalışmada 1,6-hekzandiol ile halka açma reaksiyonunu gerçekleştirdikleri kolza yağı temelli biyopoliolü kullanarak bir dizi biyoSPK sentezlemiş, petrol türevi SPK'nın basma mukavemeti 221,7 kPa iken, 40 php biyopoliol varlığında bu değer 210,3 kPa olmuştur. Bu tez çalışmasında ise artan biyopoliol miktarıyla basma mukavemet değerlerinde artış gözlenmesinin diğer bir sebebinin -yoğunluğa ek olarak- de biyopoliolün molekül yapısındaki fenil halkaları ile pMDI üzerindeki fenil halkaları arasındaki güçlü moleküller arası etkileşimler olduğu düşünülmektedir.

Diğer yandan APK50c köpüğü için basma mukavemet değerinde SPK'ya kıyasla ortaya çıkan, yaklaşık %57'lik düşüş (115,3 kPa), siklopentan ilavesiyle düşen köpük yoğunluğundan kaynaklanmaktadır (Zhang vd., 2018) .

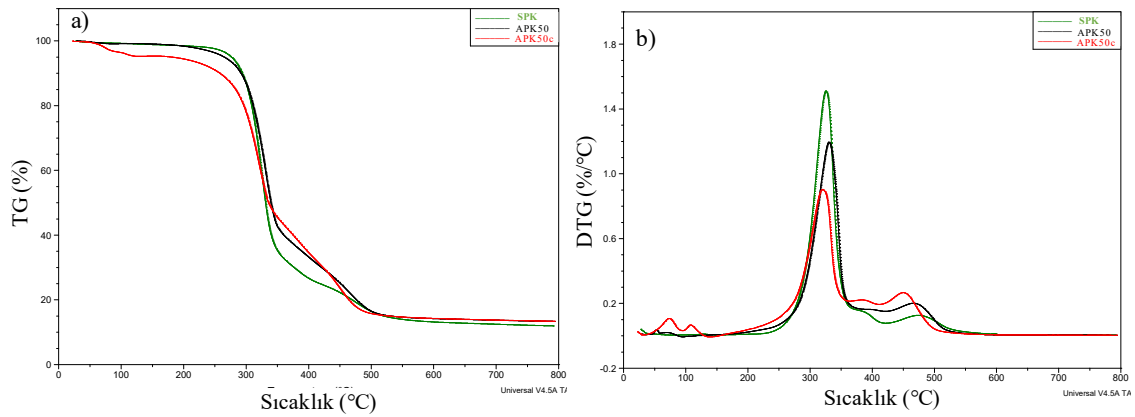


Şekil 4.29. DPP-14BD-pol ile sentezlenen biyoSPK'ların basma mukavemeti ve görünür yoğunluk değerleri arasındaki ilişki

4.5.4.5. Isıl bozunma

BiyoSPK'ların ısı kararlılıkları, azot atmosferi altında termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile incelenmiştir. Şekil 4.30'da köpüklerin TGA ve DTG eğrileri görülmekteyken, ayrıntılı veriler Tablo 4.12'de verilmiştir. Tüm SPK'lar literatürde yer alan diğer biyoSPK'lar ile benzer parçalanma davranışları sergilemektedir (Yang vd., 2012; Xu ve Wang, 2015; Li vd., 2016; Jaratrotkamjorn ve Tanrattanakul, 2020). Şekil 4.30a'dan görüldüğü gibi APK50c'nin %5'lik kütle kaybına uğradığı sıcaklık ($T_{5\%}$), diğer köpüklerinkine kıyasla çok daha düşüktür. Bu durumun, diğer köpüklerden farklı olarak APK50c'nin içerisinde yer alan fazladan fiziksel şişirici gazın hücre dışına çıkmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. APK50 köpüğünün $T_{5\%}$ değerinin SPK'ninkinden bir

miktar düşük olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.30b’den köpüklerin iki maksimum ayrışma sıcaklığına sahip oldukları görülmektedir. Tablo 4.12’den DPP-14BD-pol’e sahip (APK50 ve APK50c) köpüklerin %50’lik kütle kaybına uğradığı bozunma sıcaklığının (T_{50}) standart SPK’ya kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca DPP-14BD-pol içeren köpüklerin 800°C’deki kül kalıntısı standart SPK’ya göre artış göstermiştir. Kül miktarındaki artış DPP varlığında kaynaklanmaktadır (Zhang vd., 2014).



Şekil 4.30. SPK, APK50 ve APK50c köpüklerinin a) TGA ve b) DTG eğrileri

Tablo 4.12. SPK, APK50 ve APK50c köpüklerine ilişkin TGA ve DTG sonuçları

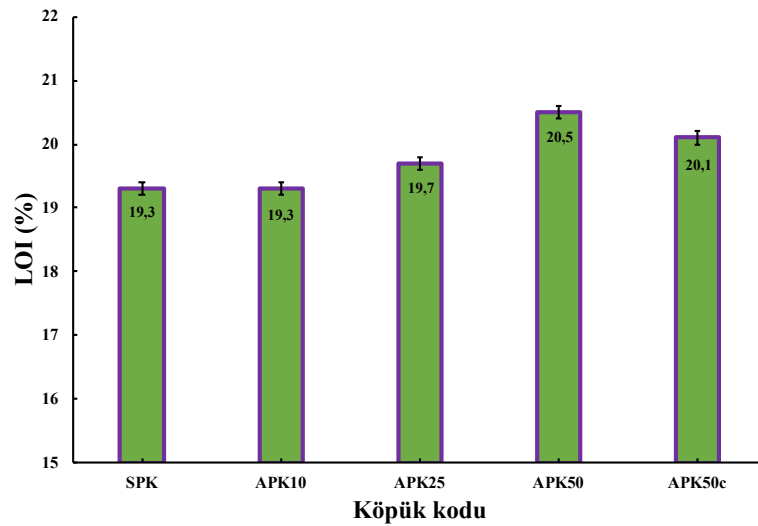
Köpük kodu	Isıl Bozunma Sıcaklıkları (°C)				800°C’deki kül kalıntısı (%)	DTG pik sıcaklıkları (°C)	
	T _{5%}	T _{10%}	T _{30%}	T _{50%}		T _{1max}	T _{2max}
APK	276,5	293,7	317,4	330,9	11,96	325,7	473,3
APK50	265,1	291,7	322,1	339,6	13,35	330,4	466,3
APK50-c	181,3	257,9	311,5	335,8	13,37	320,3	449,7

*T_{5%}, T_{10%}, T_{30%} ve T_{50%} değerleri sırasıyla %5, %10, %30 ve %50’lik kütle kaybına uğradığı bozunma sıcaklıklarını ifade ederken, T_{1max} ve T_{2max} ise maksimum bozunma sıcaklıklarını ifade etmektedir.

4.5.4.6. Sınırlayıcı oksijen indeksi testi

Şekil 4.31’de biyoSPK’ların LOI test sonuçları gösterilmektedir. 10 php DPP-14BD-pol varlığı dışında, artan DPP-14BD-pol miktarıyla LOI değerlerinin de arttığı görülmüştür. SPK’nın LOI değeri %19,3 olarak belirlenirken, APK50 için bu değer %6,2’lik artışla %20,5 olmuştur. Yanma sürecinde DPP kaynaklı fosfinik/fosforik asit oluşumu, daha yüksek miktarda, daha rijit ve geçirgenliği düşük bir kömür tabakasının oluşumuna neden olmakta ve fosforca zengin bu tabaka oksijen ve ısı geçişi engelleyerek biyoSPK’ların daha güç tutuşmasını sağlamaktadır (Zhang vd., 2014; Akdoğan vd.,

2020a). APK50c'nin LOI değeri, APK50'ninkine kıyasla yaklaşık %2'lik düşüşle %20,1'e gerilemiştir. APK50c köpüğünün yanıcı bir gaz olan siklopentan ile şişirilmiş olması buna neden olmuştur. Literatür incelendiğinde biyo temelli polioller ile sentezlenen SPK'ların güç tutuşurluk özelliklerinin genellikle azaldığı görülmektedir. Örneğin Zemla vd. (2022), 1,6-hekzandiol temelli biyopoliolü, petrol temelli polioller ile 40 phr oranında harmanlayarak elde ettikleri biyoSPK'ların güç tutuşurluk özelliklerini incelemişlerdir. Petrol temelli poliolden elde ettikleri SPK'nın LOI değeri %19,4 olmuş, 40 phr biyopolioller içeren biyoSPK için bu değer %19,1'e düşmüştür. Dzulkipli vd. (2022), polietilen glikol (PEG) ve hurma yağı temelli polioller (POP) ile iki adet SPK sentezlemişlerdir. PEG-PU köpüğün LOI değeri %20,1 olarak tespit edilirken, POP-PU köpüğün LOI değeri %17,1 olmuştur.



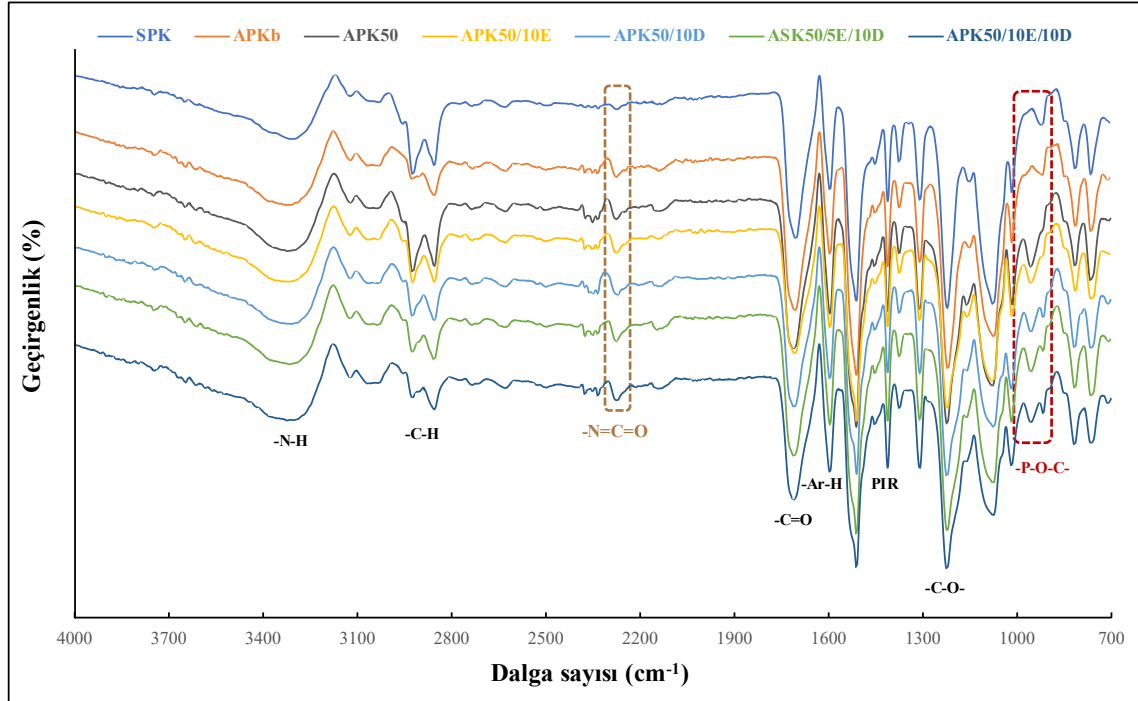
Şekil 4.31. DPP-14BD-pol ile sentezlenen biyoSPK'ların LOI sonuçları

4.5.5. DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin karakterizasyonu

4.5.5.1. FTIR analizi

DPP-14BD-pol temelli güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK'ların FTIR spektrumları Şekil 4.32'de verilmiş, sinyal kaymalarına ilişkin veriler Tablo 4.13'te ayrıntılı olarak sunulmuştur. FTIR verileri beklenildiği gibi başlık 4.5.4.1'deki veriler ile benzer olmuştur. Farklı olarak hem DMMP hem de DPP-14BD-pol varlığıyla 956 ve 917

cm^{-1} aralığında gözlenen yeni pikler, -P-O-C gerilme titreşimleriyle ilişkilendirilebilir (Wang vd., 2021; Guo vd., 2021).



Şekil 4.32. DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin FTIR spektrumları

Tablo 4.13. DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin FTIR spektrumlarındaki sinyal değişimleri

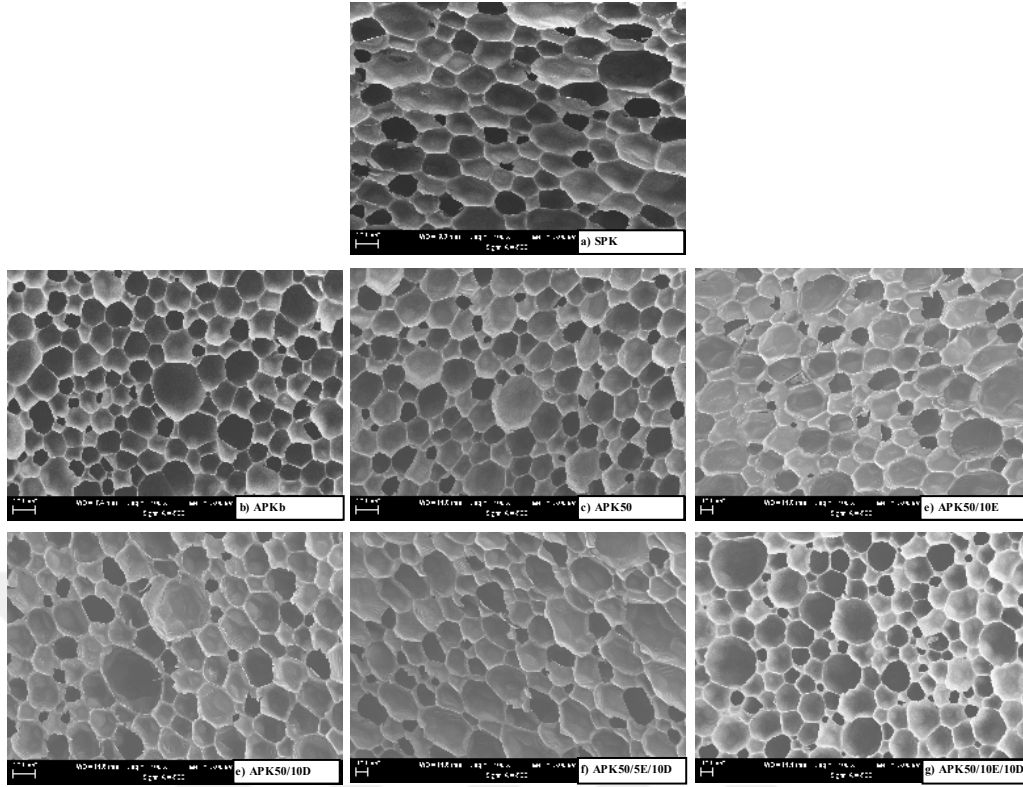
Dalga sayısı (cm^{-1})							Fonksiyonel grup titreşimi
SPK	APKb	APK50	APK50/10E	APK50/10D	APK50/5E/15D	APK50/10E/10D	
3312	3321	3323	3322	3309	3314	3323	-N-H gerilme titreşimi
2923	2926	2923	2921	2924	2924	2925	Asimetrik -C-H gerilme titreşimi
2855	2856	2855	2867	2855	2856	2855	Simetrik -C-H gerilme titreşimi
2274	2276	2276	2276	2271	2277	2273	-N=C=O gerilme titreşimi
1704	1706	1709	1707	1710	1711	1712	-C=O gerilme titreşimi
1596	1596	1596	1596	1596	1596	1596	-Ar-H gerilme titreşimi
1512	1511	1512	1510	1511	1511	1511	-N-H eğilme titreşimi
1452	1452	1453	1453	1452	1453	1452	-C-H makaslama titreşimi
1412	1412	1412	1412	1412	1412	1412	PIR deformasyonu
1223	1220	1223	1222	1223	1222	1223	-C-N gerilme titreşimi
1077	1074	1072	1071	1075	1077	1076	-C-O gerilme titreşimi
—	—	956	956	956	956	956	-P-O-C- gerilme titreşimi
—	—	—	—	917	917	917	

4.5.5.2. Morfolojik karakterizasyon

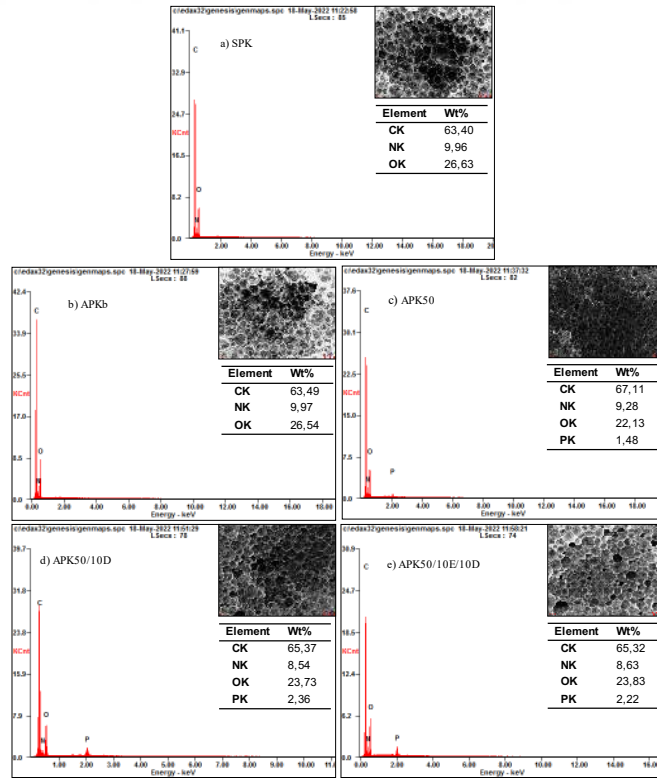
Alev geciktirici katkılanmasıyla elde edilen biyoSPK kompozitlerin, hücre morfolojilerindeki değişim Şekil 4.33’da gösterilmektedir. Tüm biyoSPK kompozitlerin hücre şekillerinin küresel ve polihedron olduğu, OHB değerlerinin birbirlerine yakın olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, artan alev geciktirici miktarı, hücre yapılarında herhangi bir bozulmaya neden olmamıştır. Fakat hücre boyut dağılımlarının net bir şekilde değiştiği, daha heterojen olan bir boyutsal dağılımın ortaya çıktığı görülmüştür. Referans SPK’nın OHB değeri 310 ± 90 μm olarak belirlenmiştir. APKb ve APK50 köpüklerinin OHB değerleri referans köpüğünden daha düşükken, alev geciktiricilerin tek başlarına kullanıldıkları kompozitlerde (APK50/10E ve APK50/10D) OHB değerlerinin arttığı (sırasıyla 267 ± 88 ve 308 ± 87 μm , Tablo 4.14) görülmektedir. DMMP sıvı bir alev geciktiricidir ve DMMP ilavesi formülasyonun viskozitesinin azalmasına, dolayısıyla daha önceden ifade edildiği gibi hücre boyutunda artışa neden olur. Tarafımızdan yapılan bir başka çalışmada da (Akdogan vd., 2020a) benzer sonuçlar elde edilmiştir. Köpük formülasyonuna sıvı trifenil fosfat (TPhP) alev geciktiricisi artan oranlarda katkılanmış ve TPhP miktar artışına paralel şekilde hücre boyutlarında da artışlar tespit edilmiştir.

EDX analizleri ile köpük yapılarındaki fosfor varlığı ortaya konmuştur (Şekil 4.34). SPK ve APKb köpüklerinde fosfor piki görülmezken, APK50, APK50/10D ve APK50/10E/10D köpüklerinde sırasıyla %1,48, %2,38 ve %2,22 oranında fosfor elementinin olduğu görülmektedir.

Köpüklerin kapalı hücre oranları arasında büyük farkların olmadığı, güç tutuşur özellikli biyoSPK kompozitlerde alev geciktirici katkı miktarının artmasıyla görünür yoğunlukların da artış gösterdiği görülmektedir. EG ve DMMP’nin yoğunluklarının sırasıyla 2200 kg/m^3 ve 1145 kg/m^3 olduğu dikkate alınırsa bu durum kolaylıkla anlaşılır (Akdogan vd., 2020b). EG’nin yoğunluğunun DMMP’den daha fazla olmasından dolayı 10 php oranında EG’nin katkılандığı APK50/10E köpüğünün ($40,1 \pm 0,7$) yoğunluğunun daha fazla olması beklenirken, APK50/10D köpüğünün ($41,5 \pm 0,6$) yoğunluğu bir miktar daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum, katı ve sıvı alev geciktiricilerin köpüğün şişme mekanizmasını farklı şekilde etkiliyor olmasıyla ilişkilendirilebilir.



Şekil 4.33. DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşurluk kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin SEM görüntüleri



Şekil 4.34. a) SPK, b) APKb, c) APK50, d) APK50/10D ve e) APK50/10E/10D köpüklerinin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları

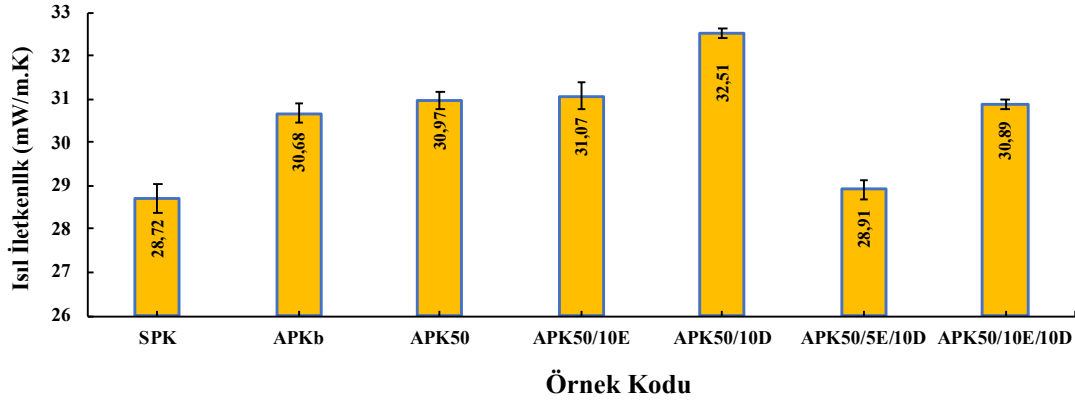
Tablo 4.14. DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin hücresel yapı özellikleri

Örnek Kodu	OHB (μm)	Hücre yoğunluğu (N_f) ($\times 10^{10}$ hücre/ cm^2)	Kapalı hücre oranı (%)	Görünür yoğunluk (kg/m^3)
SPK	310 $\pm$ 90	5,4	88,9 $\pm$ 2,0	39,0 $\pm$ 1,1
APKb	207 $\pm$ 70	9,8	90,9 $\pm$ 0,3	35,7 $\pm$ 0,4
APK50	235 $\pm$ 66	8,2	91,3 $\pm$ 0,4	37,8 $\pm$ 0,8
APK50/10E	267 $\pm$ 88	6,1	89,2 $\pm$ 1,1	40,1 $\pm$ 0,7
APK50/10D	308 $\pm$ 87	5,2	88,6 $\pm$ 0,9	41,5 $\pm$ 0,6
APK50/5E/10D	286 $\pm$ 85	7,7	87,7 $\pm$ 1,3	43,2 $\pm$ 1,6
APK50/10E/10D	245 $\pm$ 80	6,5	89,2 $\pm$ 0,7	44,5 $\pm$ 1,3

4.5.5.3. Isıl İletkenlik

SPK'ların ana kullanımı ısı yalıtım uygulamaları olduğundan bu değerin mümkün olduğunca düşük tutmak önemlidir. Köpüğün ısı iletkenliği, büyük ölçüde katı fazın iletkenliği ve kapalı hücrelerin içinde hapsolmuş gazın (CO_2) iletkenliğinden etkilenirken, hücreler arasında ışıma ile de ısı iletimi sağlanmaktadır (Akdogan ve Erdem, 2021). Sepevani vd. (2015) göre köpüklerin ısı iletkenlikleri, ortalama hücre boyutu arttıkça artar, fakat kapalı hücre oranı arttıkça azalır, çünkü açık hücreler daha fazla ısı iletimine neden olur, hatta açık hücreler CO_2 'den (15,3 mW/m.K) çok daha fazla ısı iletkenliğe sahip olan havanın (24,9 mW/m.K) köpüğün içeriye girmesine izin vermesiyle de bu sürece katkı sağlarlar. Tan vd. (2011), ısı iletkenlik değerinin köpüğün yoğunluğu ve hücre morfolojisi ile de ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Hejna vd. (2017) ise OHB'deki artışın, ışıma yoluyla ısı iletkenlik mekanizmasına katkı sağladığını belirtmişlerdir. Sonuçta köpüğün düşük ısı iletkenliğe sahip olması için düşük köpük yoğunluğu, küçük OHB ve yüksek kapalı hücre oranına sahip olması gerekmektedir. DPP-14BD-pol ile sentezlenen biyoSPK kompozitlerin ısı iletkenlik değerleri Şekil 4.35'de verilmiştir. Referans SPK ile APKb ve APK50 köpükleri karşılaştırıldığında yukarıda ifade edilen bulgular ile çelişen sonuçların ortaya çıktığı görülmektedir, yani APKb ve APK50 köpüklerinin hücre boyutlarının azalmasına rağmen termal iletkenlik değerleri artmaktadır. Bu sonuçlar, yağların uzun düz zincirlerinin ısı yayılımını artırdığının ifade edildiği Peyrton ve Avérous (2021) tarafından gerçekleştirilen çalışmanın sonuçları ile benzerlik göstermektedir. APK50/10E ve APK50/10D için OHB değerleri APK50'ye kıyasla artmış, paralel olarak ısı iletkenlik değerleri de artmıştır. APK50/5E/10D için ise ısı iletkenlik değerinde APK50/10D köpüğüne göre büyük düşüş gözlenmiştir. Bu durum, poliüretan matrisinin daha kompakt bir yapıya ulaşmış olmasından kaynaklanıyor olabilir (Borowicz vd., 2019). Daha da artan EG katkısıyla

(APK50/10E/10D) ise ısı iletkenlik değeri de tekrar bir artış gözlenmiştir. Isı iletkenliği hem polimer matrise hem de şişirici gaza kıyasla daha yüksek olan EG'nin artan miktarının köpüğün ısı iletkenliğinin artmasındaki baskın etken olabileceği düşünülmektedir (Akdogan vd., 2020b).



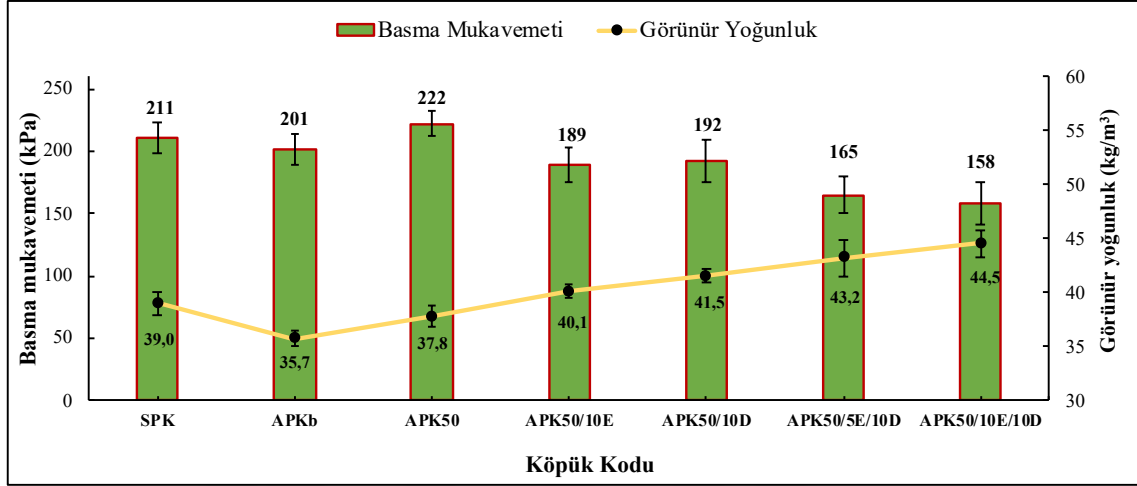
Şekil 4.35. DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin ısı iletkenlik değeri

4.5.5.4. Basma mukavemeti ve görünür yoğunluk

Şekil 4.36'da AY temelli biyoSPK'ların basma mukavemeti ve görünür yoğunluk değeri gösterilmektedir. SPK'ların basma mukavemetleri ile yoğunlukları arasında genellikle doğrusal bir ilişki olduğu, yani artan görünür yoğunluk ile köpüklerin basma mukavemet değeri de yoğunlukla arttığı görülmektedir. Literatürde 50-50 php oranlarına kadar petrol temelli polioliol-biyopolioliol ile hazırlanan köpüklerde basma mukavemet değeri genellikle düşüşler gözlenmekte, bu düşüşler ise araştırmacılar tarafından azalan köpük yoğunlukları ile açıklanmaktadır (Septevani vd., 2015; Zemla vd., 2022). Artan alev geciktirici katkı miktarı ile biyoSPK'ların basma mukavemet değeri, yoğunluk artışına rağmen düşüşler gözlenmiştir. Bu durum, polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağ yoğunluğunun alev geciktirici katkı varlığı nedeniyle azalmasından kaynaklanabilir (Xu vd., 2007; Lorenzetti vd., 2010; Akdogan vd., 2020b).

50 php oranında DPP-14BD-pol ile sentezlenen biyoSPK'nın (APK50) basma mukavemetinin diğerlerinden yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunun, DPP-14BD-pol epoksitlenmiş ayçiçek yağı ile halka açma reaksiyonunda meydana gelen oligomerik eter bağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir (GPC analizine göre %41,4 oranında oligomerik yapı bulunmuştur). Benzer bir sonuç Fan vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada da bulunmuş ve soya yağı temelli biyopolioliolün halka açma reaksiyonu

sırasında oluşan oligomerik eterlerin poliüretan ağını mekanik olarak desteklediği ifade edilmiştir. Oligomerik eter bağlarının yanında biyopoliolün molekül yapısındaki fenil halkaları/aromatik yapılar ile pMDI üzerindeki fenil halkaları arasındaki olası ikincil etkileşimlerin de mukavemet değerlerini artırmış olabileceği düşünülmektedir.

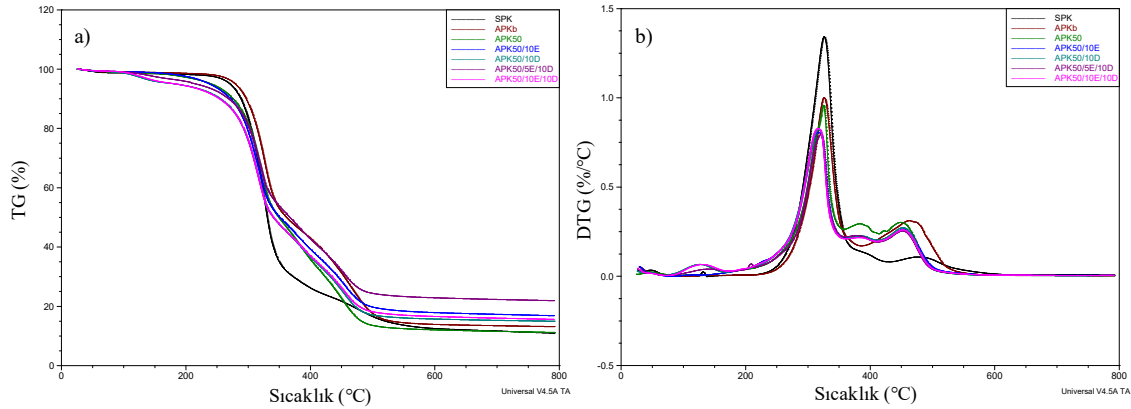


Şekil 4.36. DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK'ların basma mukavemeti ve görünür yoğunluk değerleri

4.5.5.5. Isıl bozunma

Güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK'ların azot atmosferi altında gerçekleştirilen TGA termogramları Şekil 4.37'de sunulmuş, ayrıntılı veriler ise Tablo 4.15'te verilmiştir. Genel olarak, köpüklerin ısıl bozunma davranışlarının benzerlik göstermelerine rağmen bozunma sıcaklıkları ve 800°C'deki kül miktarlarında farklılıklar olduğu tespit edilmiştir. DMMP'nin katkılандığı köpüklerde T_{5%} değerinin düştüğü ve 124-136°C aralıklarında yeni bir maksimum bozunma sıcaklığının oluştuğu (T_{1max}) görülmektedir. Bunun nedeni ise düşük kaynama noktasına sahip olan DMMP'nin (181°C) kolayca buharlaşmasıdır (Liu vd., 2015). DMMP ve/veya EG'nin katkılanmasıyla köpüklerin 800°C'deki kül kalıntılarının arttığı görülmektedir. Beklenilenin aksine, APK50/10E/10D köpüğünün kül miktarının APK50/5E/10D'den daha az olduğu görülmektedir. EG'nin nispeten büyük partikül boyutuna sahip olması (300µm) PU köpük matrisinde homojen dağılma problemi yaratabilir. Bu nedenle APK50/10E/10D köpüğünün kömür kalıntısındaki azalma kabul edilebilir (Feng ve Qian, 2014). Şekil 4.37b'deki DTG eğrisinden DMMP ve/veya EG içeren biyoSPK'ların bozunma hızlarının SPK, APKb ve APK50 köpüklerine göre çok daha yavaş olduğu

görülmektedir. Bu durum DMMP'nin ayrışması sonucunda oluşan serbest fosfor oksit radikallerinden ($\text{PO}\cdot$) kaynaklanmaktadır (Liang vd., 2015). Gaz fazından önemli bir rol oynayan bu radikaller yanıcı türleri poliüretan matrisinden uzak tutar ve matrisin ayrışma hızını düşürür.



Şekil 4.37. DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin TGA ve DTG eğrileri

Tablo 4.15. DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin ısıl bozunmalarına ilişkin TGA ve DTG verileri

Köpük kodu	Isıl Bozunma Sıcaklıkları (°C)				Kül kalıntısı (800°C, %)	DTG pik sıcaklıkları (°C)			
	T _{5%}	T _{10%}	T _{30%}	T _{50%}		T _{1max}	T _{2max}	T _{3max}	T _{4max}
SPK	270,9	288,3	314,9	330,6	11,0	-	326,9	-	483,9
APKb	279,4	296,9	325,3	361,7	13,2	-	326,1	-	473,8
APK50	241,1	275,9	316,7	349,3	11,2	-	324,9	384,9	454,7
APK50/10E	237,9	271,7	312,4	351,1	16,8	-	316,1	388,8	458,0
APK50/10D	182,9	255,6	308,4	340,3	14,9	124,9	316,7	387,4	456,1
APK50/5E/10D	215,9	268,6	316,4	367,1	21,9	135,7	320,5	383,7	456,2
APK50/10E/10D	183,8	253,9	308,3	340,4	15,6	127,6	315,4	385,9	456,3

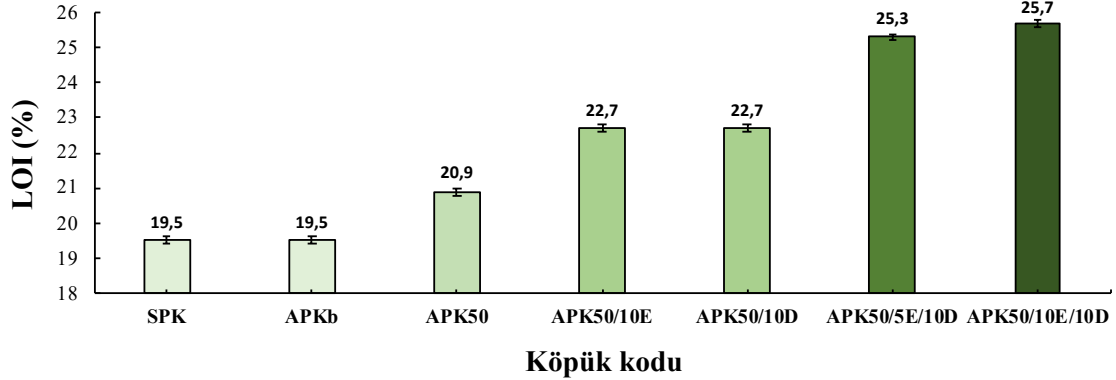
*T_{5%}, T_{10%}, T_{30%} ve T_{50%} değerleri sırasıyla %5, %10, %30 ve %50'lik kütle kaybına uğradığı bozunma sıcaklıklarını ifade ederken, T_{1max}, T_{2max}, T_{3max} ve T_{4max} ise maksimum bozunma sıcaklıklarını ifade etmektedir.

4.5.5.6. Güç tutuşurluk

LOI testi

Şekil 4.38'de ayçiçek yağı temelli biyoSPK ve güç tutuşur özellikli biyoSPK kompozitlerin LOI sonuçları gösterilmektedir. Standart SPK ve APKb köpüklerinin LOI değerleri %19,5 olarak belirlenmiş, fosfor bileşiği ile fonksiyonelleştirilmiş yağdan elde edilen biyoSPK'nın (APK50) LOI değeri %20,9'a yükselmiştir. APK50 formülasyonuna

her iki alev geciktiricinin, ayrı ayrı 10 php oranında ilavesi aynı etkiye sebep olmuş, hem APK50/10E hem de APK50/10D için LOI değeri %22,7'ye yükselmiştir. APK50/10D formülasyonundaki 5 php ve 10 php EG varlığı (sırasıyla APK50/5E/10D ve APK50/10E/10D) ise LOI değerini daha da iyileştirerek sırasıyla %25,3 ve %25,7 oranlarına getirmiştir. Yanma sürecinde hem EG'nin ısı etkisiyle genleşmesi hem de yapıdaki yüksek fosfor içeriği nedeniyle (kütlece %2,2-2,36) fosfinik/fosforik asit oluşumu, daha yüksek miktarda, daha rijit ve geçirgenliği düşük bir kömür tabakasının oluşumuna neden olmaktadır. Böylece oluşan koruyucu kömür tabakası da oksijen ve ısı geçişini engelleyerek biyoSPK'ların daha güç tutuşmasını sağlamaktadır (Zhang vd., 2014; Akdoğan vd., 2020a, 2020b). Daha önceki bölümlerde bahsedilen ve Zemla vd. (2022), tarafından gerçekleştirilen çalışmada biyoSPK'lara 20 php oranında DMPP katkılamış, LOI değeri en fazla %22,2 olmuştur. Zemla vd., bu tez çalışmasındaki formülasyonun 2 katı DMPP katkılamalarına rağmen APK50/10D'nin ulaştığı LOI değerine (%22,7) ulaşamamışlardır. Bu sonuçlar tarafımızdan sentezlenen reaktif biyopoliolün, köpüğün güç tutuşur özelliklerine katkısını net olarak ortaya koymaktadır.



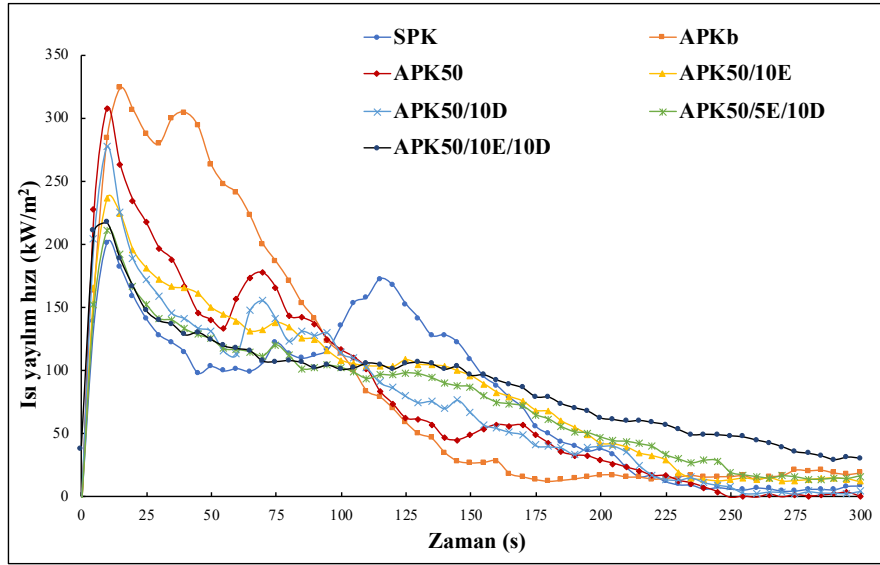
Şekil 4.38. DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin LOI değerleri

Konik kalorimetri testi

HRR, polimerlerin yanma davranışlarının incelenmesinde kullanılan parametrelerden biridir. Genellikle gerçek bir yangın durumunda yangının yayılması ve alevlenmesi ile ilişkilendirilir (Chung vd., 2009; Yang vd., 2015). BiyoSPK kompozitlerin HRR grafikleri Şekil 4.39'da sunulurken, ayrıntılı veriler ise Tablo 4.16'da verilmiştir. EG katkısı içermeyen PU köpükler, iki adet maksimum ısı yayılım pikine sahiptirler ($pHRR^1$ ve $pHRR^2$). İncelenen tüm köpüklerin yüksek ısı akısı ile karşılaştığı

ilk 15 s’de $pHRR^1$ değerlerine ulaştıkları görülmektedir. Bu durum, poliüretan köpüklerin ağısı yapısını oluşturan polioli/biyopolioli kısımlarının parçalanmasından kaynaklanmaktadır (Li vd., 2018). Köpüklerin yanmayla birlikte yüzeylerinde koruyucu bir kömür tabakası oluşana kadar HRR değerlerinde artışlar gözlenmiş ve sonrasında HRR değerleri düşmeye başlamıştır. Devam eden yüksek ısı akısı nedeniyle, oluşan bu kömür tabakası çatlayarak ikinci bir maksimum ısı yayılım pikinin ($pHRR^2$) oluşmasına sebep olmuştur (Modesti vd., 2008; Zhang vd., 2015). Diğer taraftan EG içeren kompozitlerde (APK50/10E, APK50/5E/10D ve APK50/10E/10D) yalnızca tek bir maksimum ısı yayılım piki gözlenmiştir. Yanma sonucu oluşan yüksek ısı etkisiyle grafit plakaları arasındaki H_2SO_4 moleküllerinin CO_2 , H_2O ve SO_2 gibi gaz moleküllerine parçalanmasıyla oluşan basınç, tabakaları birbirinden ayırır ve kendi hacminin yaklaşık 100 katına genişlemelerini sağlar. Bu genişleme ile PU köpüklerin üzerinde kalıcı bir korucuyu tabaka oluşur ve $pHRR^2$ ’nin oluşumu önlenir (Modesti vd., 2008; Zhang vd., 2015; Akdoğan vd., 2020b). Diğer yandan EG varlığı $pHRR^1$ değerinde de azalmaya neden olmuş, APK50/10E/10D için $pHRR^1$ değeri APK50 köpüğüne göre %34,4 oranında düşmüştür.

Referans SPK ile karşılaştırıldığında APKb ve APK50 biyoSPK’larının $pHRR^1$ değerlerinin çok daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Farklı araştırmacıların da belirttiği gibi köpüklerin içerisindeki biyopolioli miktarı arttıkça elde edilen köpükler daha kolay ve hızlı yanarken, daha fazla zehirli gaz salmaktadır (Chen vd., 2018; Acuña vd., 2021; M. Zemla vd., 2022). DPP-14BD-pol’den sentezlenen APK50 köpüğünün hem $pHRR^1$ hem de $pHRR^2$ değerleri, 14BD-pol ile sentezlenen APKb köpüğününkinden daha düşüktür. Bu düşüş APK50 köpüğünün yapısında kütlece %1,48 oranında fosfor atomu (Şekil 4.34) bulunmasıyla ilişkilendirilebilir. Yapıdaki fosfor sayesinde yanma sonrası fosfinik/fosforik asit oluşumu, gaz fazın oksijen geçirgenliğini düşürürken kalıcı bir kömür tabakasının oluşumunu da sağlar (Schartel, 2010). Böylece oluşan koruyucu kömür tabakası da oksijen ve ısı geçişini engelleyerek APK50 köpüğünün daha güç tutuşmasını sağlamaktadır. Ayrıca APK50’nin t- $pHRR^2$ değeri de 70 s’ye kadar artırılmıştır.



Şekil 4.39. DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin ısı yayılım hız eğrileri

Referans SPK'nın THR değeri $25,6 \text{ MJ/m}^2$ iken APKb köpüğünün THR değeri $28,5 \text{ MJ/m}^2$ değerine yükselmiştir. Biyopoliol içerikli APKb köpüğünün petrol temelli poliolden elde edilen SPK'ya kıyasla biraz daha hızlı yandığı (TTI değerleri sırasıyla 3 ve 4 s) yanarken çok daha fazla ısı yaydığı ve daha fazla duman çıkardığı açıktır (TSR değeri $527 \text{ m}^2/\text{m}^2$ 'den $757 \text{ m}^2/\text{m}^2$ 'ye artmıştır.). Biyopoliol DPP bağlanmasıyla güç tutuşurluğa etkisi THR değerinde belirgin olmuş, APK50'nin THR'si $23,6 \text{ MJ/m}^2$ 'e kadar düşüştür. Bu düşüş ise DPP ile modifiye edilen biyopoliolün güç tutuşurluğu artırıcı özelliğinden kaynaklanmaktadır. 10 phr oranında EG içeren köpüklerin (APK50/10E ve APK50/10E/10D) THR değerlerinin ise APK50 köpüğünkine kıyasla yüksek olduğu görülmüştür. BiyoSPK'lar ısıya maruz kaldığında EG plakaları yüzeye doğru göç ederek yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşturur ve bu tabaka altındaki polimer matrisinin yanarak gaz haline geçmesini geciktirir/engeller. EG katkılı biyoSPK'ların THR değerlerindeki artış ise EG'nin genişleyerek yüzeyde oluşturduğu kalıcı koruyucu tabaka ile konik kalorimetre testinde uygulanan yüksek ısı akısı tarafından koruyucu tabaka altındaki polimer matrisinin analiz boyunca yavaş yavaş yanmasından kaynaklanmaktadır. Böylelikle uzun sürelerde dahi nispeten yüksek HRR değerleri görmek mümkün olur. APK50/10E/10D'nin HRR eğrisi buna güzel bir örnektir.

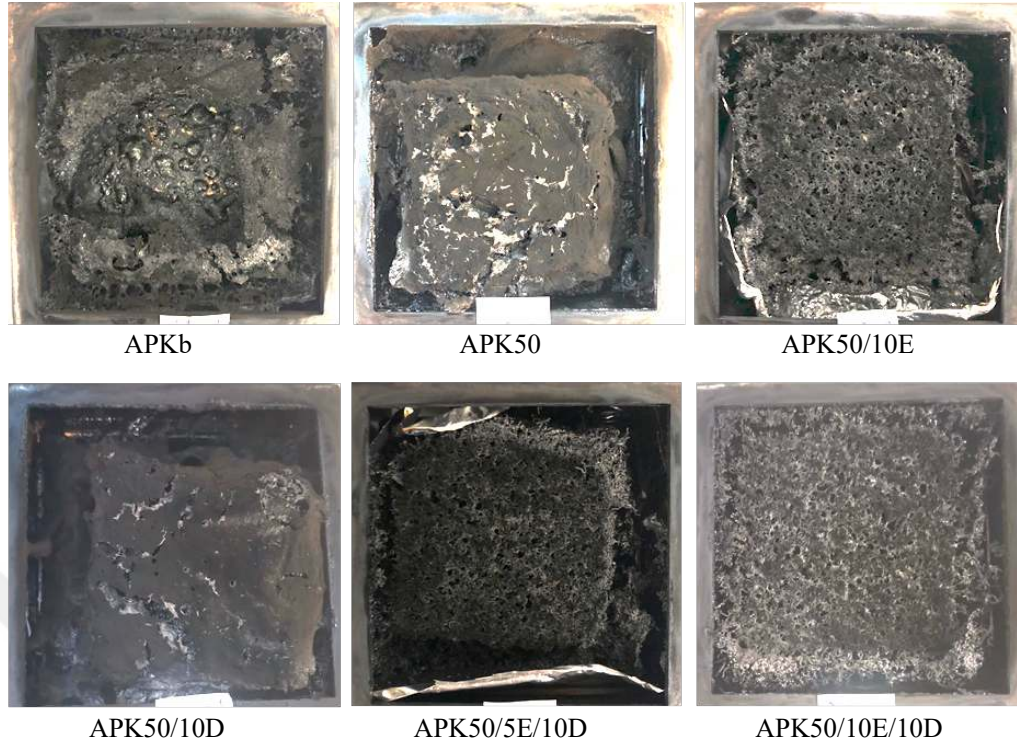
SPK'ların yanması ile yayılan zehirli gazlar ve duman, yangın kadar tehlikelidir. Yangındaki ölümlerin büyük çoğunluğu, yangın sırasında açığa çıkan gazlardan ve boğulmalardan dolayıdır. Bu nedenle malzemelerin yangın durumlarında yaratabileceği

risklerin belirlenmesi için salınan duman parametrelerinin de (TSR, TSP ve ortalama CO üretimi gibi) değerlendirilmesi önemlidir. DMMP katkılanmış biyoSPK'ların (APK50/10D, APK50/5E/10D ve APK50/10E/10D) TSP, TSR ve ortalama CO üretimi değerlerinin APK50 köpüğününki ile karşılaştırıldığında arttıkları belirlenmiştir. Bu ise DMMP'nin gaz oluşturma kabiliyetinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır (Feng ve Qian, 2014).

Tablo 4.16. *DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin konik kalorimetre test sonuçları*

Örnek kodu	SPK	APKb	APK50	APK50/10E	APK50/10D	APK50/5E/10D	APK50/10E/10D
TTI (s)	4	3	5	4	3	3	3
pHRR ¹ (kW/m ²)	202	324	308	232	273	208	202
t-pHRR ¹ (s)	10	15	15	10	10	10	10
pHRR ² (kW/m ²)	172	293	177	—	155	—	—
t-pHRR ² (s)	115	45	70	—	70	—	—
THR (MJ/m ²)	25,6	28,5	23,6	26,2	22,5	22,6	26,1
TSR (m ² /m ²)	527	757	677	787	855	731	859
TSP (m ² /m ²)	4,7	6,7	6,0	7,0	7,6	6,5	7,6
Ortalama CO üretimi (kg/kg)	0,047	0,057	0,057	0,072	0,107	0,086	0,105
Ortalama CO ₂ üretimi (kg/kg)	1,815	1,660	1,590	1,625	1,390	1,480	1,280

Konik kalorimetre testlerinden sonra oluşan kalıntıların dijital fotoğrafları Şekil 4.40'ta sunulmuştur. Şekilde görüldüğü gibi APKb köpüğü yakma işleminden sonra az miktarda kalıntıya sahiptir ve kömür tabakası parçalara ayrılmıştır. Bu sonuçlar APKb'nin yüksek sıcaklık altında tamamen bozunduğunu göstermektedir. APK50 köpüğünün kalıntısının APKb'ye göre daha kompakt olduğu fakat oluşan ince kömür tabakasından dolayı zayıf bir bariyer etkisi sergilediği görülmektedir. DMMP ve EG katkılanmış köpük kompozitlerin kalıntıları daha kalın ve daha da kompakt bir yapıya sahiptir. Ayrıca artan EG katkısı ile kömür kalıntısının daha kalın olduğu ve kalıntıların bütünlüklerini koruyarak bir büzülme davranışı sergilemedikleri görülmektedir. Özellikle APK50/10E/10D köpük örneği, uygulanan ısı akısı sırasında daha iyi bir bariyer etkisi göstererek pHRR değerinin düşmesini sağlamıştır.



Şekil 4.40. *DPP-14BD-pol ile sentezlenen güç tutuşur özellik kazandırılmış biyoSPK kompozitlerin konik kalorimetre testi sonrası dijital fotoğrafları*

4.6. Sonuçlar

AY geleneksel epoksidasyon yöntemiyle başarı ile epoksitlenmiştir. Epoksidasyon reaksiyon süreçlerini deneysel tasarımla optimize etmek için YYY'nin 5 seviyeli bir MKT'si analitik bir teknik olarak kullanılmıştır. Oluşturulan polinomiyal modelin varyans analizi (ANOVA), OÖY'nin reaksiyon sıcaklığında, hidrojen peroksidin yağın doymamışlığına göre mol oranından (P/D oranı) ve reaksiyon süresinden önemli ölçüde etkilendiğini ortaya koymuştur. Optimum deneysel koşullar; 4,31 saatlik reaksiyon süresi, 2,0'lık P/D oranı ve 60 °C'lik reaksiyon sıcaklığı olarak tespit edilmiştir. Bu koşullar için OÖY değeri %5,95±0,08 olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçlar ile tahmin edilen sonuçların uyum içerisinde olması ($R^2=0,9933$), AY epoksidasyonunun optimizasyonu için oluşturulan ikinci dereceden polinomiyal modelin doğruluğunu göstermektedir.

Optimum koşullarda epoksitlenmiş AY'nin halka açma reaksiyonu 1,4-bütandiol ile gerçekleştirilmiş ve biyopoliol (14BD-pol) elde edilmiştir. Literatürde daha önce yapılan çalışmalardan farklı bir yaklaşım kullanılarak fosfor içeren yeni bir reaktif biyopoliol tasarlanmıştır. Atherton-Todd reaksiyonu yardımıyla difenil fosfit (DPP) ile

fosforilasyon reaksiyonu gerçekleştirilerek DPP-14BD-pol sentezlenmiş ve bu yapı ayrıntılı olarak karakterize edilmiştir.

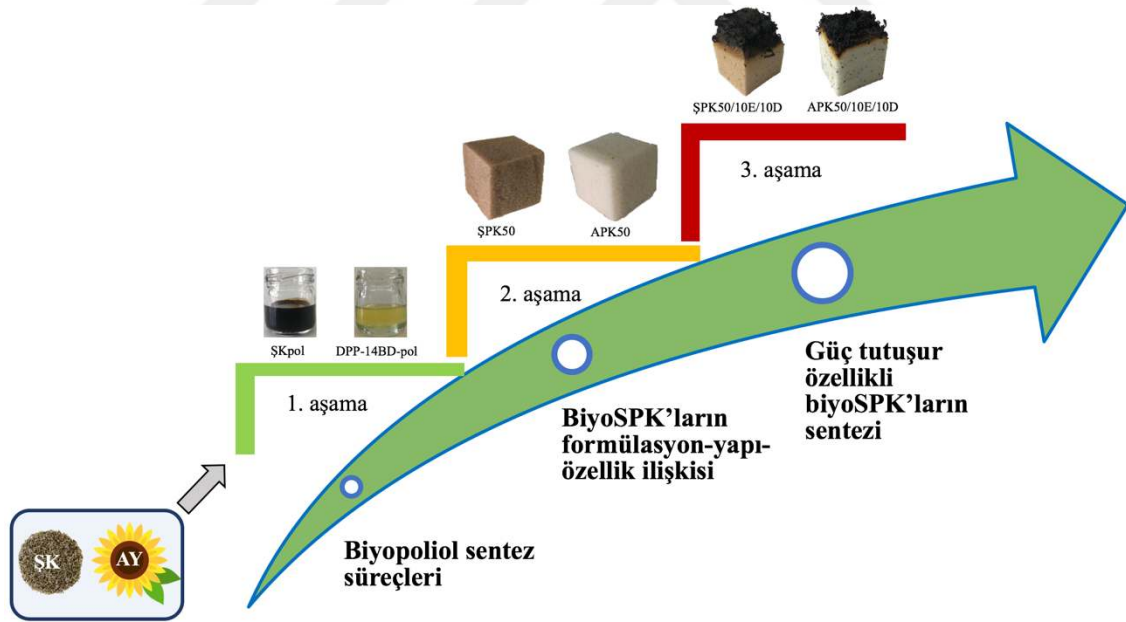
Elde edilen DPP-14BD-pol ile petrol temelli bir poliol farklı oranlarda (10, 25 ve 50 php) harmanlanarak bir dizi biyoSPK sentezi gerçekleştirilmiş ve köpüklerin bazı performans özellikleri incelenmiştir. SEM görüntülerinden biyoSPK'ların hücresel yapılarının benzer olduğu görülmüş, artan DPP-14BD-pol miktarı ile OHB değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. DPP-14BD-pol miktarındaki artış basma mukavemeti değerlerinde artışa neden olmuş, ısı iletkenlik değerleri de DPP-14BD-pol içermeyen SPK'ya göre bir miktar artmıştır. SPK için 325°C olan birinci basamak maksimum bozulma sıcaklığı APK50 için 5°C artarak 330°C'ye yükselmiş, kül kalıntısı ise aynı köpükler için sırasıyla %11,96 ve %13,35 olmuştur. Diğer yandan APK50 için LOI değerinin referans SPK'ya kıyasla yaklaşık %6 artarak %20,5'e yükseldiği belirlenmiştir.

DPP-14BD-pol içeren biyoSPK'ların güç tutuşurluk performanslarını artırmak için SPK'nın üretim aşamasında katkı tipi alev geciktirici malzemeler, EG ve DMMP kullanılmış, köpüklerin güç tutuşur özellikleri daha da iyileştirilmiştir. Tüm biyoSPK kompozitlerin hücre şekillerinin küresel ve polihedron olduğu, OHB değerlerinin birbirlerine yakın olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, artan alev geciktirici miktarına rağmen hücresel yapının korunduğu, morfolojide belirgin değişikliklerin gerçekleşmediği görülmüştür. EDX analizleri köpüklerin önemli oranda fosfor atomu içerdiğini ortaya koymuştur. BiyoSPK kompozitlerin ısı iletkenlik katsayılarının literatürdeki benzerleri ile karşılaştırılabilir seviyede olduğu görülmüştür. Artan katkı tipi alev geciktirici oranı ile biyoSPK'ların basma mukavemet değerlerinde düşüşler tespit edilmiştir. Referans SPK'nın LOI değeri %19,5 iken, APK50/10E/10D köpüğünün LOI değeri yaklaşık %32'lik bir artışla %25,7'ye yükselmiştir. Referans SPK ile karşılaştırıldığında APKb ve APK50 biyoSPK'larının pHRR değerlerinin çok daha yüksek olmuştur. Fakat DPP-14BD-pol'den sentezlenen APK50 köpüğünün hem pHRR¹ hem de pHRR² değerleri, 14BD-pol ile sentezlenen APKb köpüğününkinden daha düşük olmuştur. Buradan DPP ile fosforilasyon reaksiyonun güç tutuşurluğa katkısı açıkça görülmektedir. EG ve DMMP katkıları ile biyoköpüklerin güç tutuşurluk özellikleri daha da arttırılmıştır. DMMP'nin TSP, TSR ve ortalama CO üretimi değerlerini büyük oranda arttırdığı tespit edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE GELECEKTEKİ ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmanın amacı; çevre dostu SPK'ların üretimi için yeni, ucuz, kolaylıkla erişilebilen, büyük ölçekte üretilebilen ve sürdürülebilirliği olan biyo temelli poliollerin sentezlenmesi ve bunlardan elde edilen biyoSPK'ların formülasyon/yapı/özellik ilişkilerinin araştırılmasıdır. Tez çalışması, başarılı bir şekilde hedefe ulaşmak için 3 temel aşamaya ayrılmıştır. İlk aşamada; ŞK ve AY gibi iki farklı biyokütle kaynağından biyopoliol sentezine ilişkin süreçler deneysel tasarım ile optimize edilmiş ve elde edilen biyopolioller ayrıntılı bir şekilde karakterize edilmiştir. İkinci aşamada, optimum koşullarda elde edilen biyopolioller ile sentezlenen biyo temelli SPK'ların formülasyon/yapı/özellik ilişkileri incelenmiş ve karakterize edilmiştir. Son aşamada ise biyoSPK'ların güç tutuşurluk özelliklerini geliştirmek için EG ve DMMP gibi iki farklı alev geciktirici biyoSPK'lara farklı oranlarda katılanmış ve güç tutuşurluk özellikleri ile birlikte fiziko-mekanik özellikleri de ayrıntılı olarak araştırılmıştır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Tez çalışmasına ilişkin deneysel aşamalar

Biyopoliollerin sentez süreçleri aşamasında YYY'nin 5 seviyeli MKT'si kullanılmıştır. ŞK; AKSS yöntemi ile biyopoliolole dönüştürülürken, AY; epoksidasyon sonrası 1,4-bütandiol ile halka açılması ve ardından DPP ile fosforilasyon reaksiyonları ile reaktif biyopoliolole dönüştürülmüştür. ŞK'dan biyopoliol eldesi deneysel tasarım

yaklaşımı kullanılarak literatürde ilk defa bu çalışmada gerçekleştirilmiş ve reaksiyon süreç parametrelerinin etkilediği hidroksil sayısı, asit sayısı, su içeriği ve viskozite gibi önemli özellikler incelenmiştir. AY'den biyopoliol eldesi ise literatürde daha önce yapılmış çalışmalardan farklı bir yaklaşımla fosfor içeren yeni bir biyopoliol tasarlanarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen biyopoliol ayrıntılı olarak karakterize edilmiştir. ŞK'dan elde edilen biyopoliol yüksek hidroksil içeriğine ve düşük viskoziteye sahipken, AY'den elde edilen biyopoliol ise düşük hidroksil içeriğine ve yüksek viskoziteye sahiptir. Bu iki parametre ise elde edilecek nihai ürünün özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir.

İkinci aşamada; biyoSPK'lar, biyopoliollerin petrol temelli poliöl ile farklı oranlarda harmanlanmasıyla sentezlenmiş ve bunların formülasyon/yapı/özellik ilişkileri incelenmiştir. Hem ŞKpol'ün hem de DPP-14BD-pol'ün petrol temelli poliöl ile yüksek karışabilirliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. ŞKpol ile sentezlenen biyoSPK'larda ŞKpol içeriği arttıkça hücre morfolojileri değişmezken, açık hücre oranının arttığı ve dolayısıyla ısı iletkenlik katsayısının da arttığı tespit edilmiştir. Açık hücreli biyoSPK'ların mekanik ve ısı yalıtım gibi önemli performans özelliklerinde azalmalar gözlenirken, açık hücre yapısının getirdiği yüksek iç yüzey alanı sayesinde sıvı (su, organik çözücü, atık yağ, motor yağı vb.) sorpsiyon kapasitelerinde artış sağlanabilmektedir. DPP-14BD-pol ile sentezlenen biyoSPK'larda reaktif biyopoliöl içeriğindeki artış hücre morfolojisini ve kapalı hücre oranını neredeyse değiştirmedeği, buna karşın görünür yoğunluk ile birlikte basma mukavemeti değerlerini arttığı tespit edilmiştir. Mukavemet değerlerindeki artışın ise yoğunluğun yanında sentezlenen DPP-14BD-pol yapısındaki fenil gruplarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, yapıya kovalent bağlarla bağlanan fosfor grubu sayesinde biyoSPK'lara kalıcı bir güç tutuşurluk özelliği kazandırılmıştır. LOI değerlerinde ise artan DPP-14BD-pol içeriği ile orantılı olarak artış tespit edilmiştir.

Son aşamada ise belirlenen formülasyonlara EG ve/veya DMMP gibi katkı tipli alev geciktiriciler, farklı oranlarda katkılanarak köpüklerin güç tutuşma özelliklerinin artırılması amaçlanmıştır. Elde edilen köpük kompozitlerin fiziko-mekanik özellikleri ve güç tutuşma özellikleri incelenmiştir. Alev geciktirici katkı miktarındaki artışın köpük kompozitlerde hücre şekillerini değiştirmedeği ve çok yüzlü formun korunduğu belirlenmiştir. Hem ŞKpol hem de DPP-14BD-pol temelli biyoSPK kompozitlerin alev geciktirici varlığında ısı iletkenlik değerlerinin arttığı, basma mukavemet değerlerinde de düşüşler olduğu tespit edilmiştir. Termogravimetik analiz sonuçlarından alev geciktirici katkısı ile biyoSPK'ların ısı bozunma hızının yavaşladığı belirlenmiştir.

SPK50'nin LOI değeri %20,7 iken, SPK50/10E/10D'ninki ise %24,9'a olmuştur. APKb'nin %19,5 olan LOI değeri, APK50 köpüğünü için %20,9'a çıkmış, alev geciktirici içeren APK50/10E/10D köpüğünde ise daha da artarak %25,7'ye yükselmiştir. Referans SPK ile karşılaştırıldığında APKb ve APK50 biyoSPK'larının pHRR değerlerinin çok daha yüksek olduğu, bununla birlikte alev geciktirici katkılama ile APK50/10E/10D köpüğü için pHRR'de APK50 köpüğüne göre %34,4'lük bir azalma sağlanabildiği görülmüştür.

5.2. Gelecekteki Çalışmalar İçin Öneriler

PU'lar, polimer ailesinin çok önemli bir sınıfıdır. Günümüzde de halen polimerik malzemelerin çıkış maddelerinin/monomerlerinin çoğu petrol temelli kaynaklardan üretilmektedir. Diğer yandan artan çevresel endişeler, geliştirilen mevzuatlar, petrolün azalmasıyla birlikte fiyatlarındaki artışlar nedeniyle araştırmacılar ve endüstri kuruluşları tarafından yenilenebilir ve sürdürülebilir ham madde eldesine ve geri dönüşüme daha fazla önem vermektedir. Çok çeşitli kimyasal yapılar arasında biyokütleler, uzun zincirli alifatik ve aromatik bileşiklerin temel avantajlarını bir arada taşıdıkları için ilgi çekicidirler. Bu çalışma çerçevesinde, birincil ve ikincil nesil biyokütlelerden SPK sentezi için uygun biyopoliol yapıları rapor edilmiştir.

Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar, gelecekte yapılabilecek çalışmalar için aşağıdaki önerilerin temelini oluşturmaktadır:

- Bu çalışmada elde edilen tüm biyopoliollerin yalnızca biyoSPK'lardaki kullanımı incelenmiştir. Bu biyopoliollerin, esnek köpük, yapıştırıcı, kaplama, elastomer PU çeşitleri için de alternatif bileşenler olarak kullanımları incelenebilir.
- Sentezlenen biyoSPK'ların şişme kinetikleri araştırılabilir.
- Sentezlenen biyoSPK'ların daha çevreci olması için kimyasal şişirici ajan olan su kullanılmıştır. Farklı fiziksel şişirici ajanlar ile şişirilebilecek yeni biyoSPK'ların formülasyon/yapı/özellik ilişkileri araştırılabilir.
- Farklı türde katkı tipli alev geciktiricilerin biyoSPK'larının formülasyon/yapı/özellik ilişkileri araştırılabilir.
- Ayçiçek yağının epoksidasyonu ile elde edilen epoksitlenmiş yağ, birtakım kimyasal reaksiyonlar sonrasında izosiyanat içermeyen PU köpük sentezi için

kullanılabilir. Bu sayede hem ticari poliol hem de zehirli izosiyanat kullanımı önlenabilir.

- Bu çalışmada, ayçiçek yağı temelli biyopoliolden Atherton-Todd reaksiyonu kullanılarak fosfor içerikli biyopoliol sentezi için difenil fosfit bileşiğı kullanılmıştır. Farklı fosfor bileşikleri ile modifikasyon sonucunda güç tutuşurluk özelliğı daha da arttırılmış reaktif biyopolioller sentezlenebilir.
- Atherton-Todd reaksiyonu kullanılarak şeker pancarı küspesi temelli biyopoliollere de reaktif güç tutuşur özellik kazandırılabilir.



KAYNAKÇA

- Acuña, P., Zhang, J., Yin, G.-Z., Liu, X.-Q., & Wang, D.-Y. (2021). Bio-based rigid polyurethane foam from castor oil with excellent flame retardancy and high insulation capacity via cooperation with carbon-based materials. *Journal of Materials Science*, 56(3), 2684-2701.
- Adiletta, G., Brachi, P., Riianova, E., Crescitelli, A., Miccio, M., & Kostyukova, N. (2020). A simplified biorefinery concept for the valorization of sugar beet pulp: Ecofriendly isolation of pectin as a step preceding torrefaction. *Waste and Biomass Valorization*, 11(6), 2721-2733.
- Agrawal, A., Kaur, R., & Walia, R. (2017). PU foam derived from renewable sources: Perspective on properties enhancement: An overview. *European Polymer Journal*, 95, 255-274.
- Akdogan, E., & Erdem, M. (2021). Improvement in physico-mechanical and structural properties of rigid polyurethane foam composites by the addition of sugar beet pulp as a reactive filler. *Journal of Polymer Research*, 28(3), 1-17.
- Akdogan, E., Erdem, M., Ureyen, M. E., & Kaya, M. (2020a). Rigid polyurethane foams with halogen-free flame retardants: thermal insulation, mechanical, and flame retardant properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(1), 47611.
- Akdogan, E., Erdem, M., Ureyen, M. E., & Kaya, M. (2020b). Synergistic effects of expandable graphite and ammonium pentaborate octahydrate on the flame-retardant, thermal insulation, and mechanical properties of rigid polyurethane foam. *Polymer Composites*, 41(5), 1749-1762.
- Akindoyo, J. O., Beg, M. D., Ghazali, S., Islam, M., Jeyaratnam, N., & Yuvaraj, A. (2016). Polyurethane types, synthesis and applications—a review. *RSC Advances*, 6(115), 114453-114482.
- Akkoyun, M., & Suvacı, E. (2016). Effects of TiO₂, ZnO, and Fe₃O₄ nanofillers on rheological behavior, microstructure, and reaction kinetics of rigid polyurethane foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(28).
- Al Nabulsi, A., Cozzula, D., Hagen, T., Leitner, W., & Müller, T. (2018). Isocyanurate formation during rigid polyurethane foam assembly: a mechanistic study based on in situ IR and NMR spectroscopy. *Polymer Chemistry*, 9(39), 4891-4899.
- Al-Nabulsi, A. (2018). *Rigid polyurethane foam: Mechanistic study and catalyst development* [Unpublished doctoral dissertation, RWTH Aachen University].
- Allport, D. C., Gilbert, D. S., & Outterside, S. (2003). *MDI and TDI: safety, health and the environment: a source book and practical guide*. John Wiley & Sons.
- Amran, U. A., Zakaria, S., Chia, C. H., Roslan, R., Jaafar, S. N. S., & Salleh, K. M. (2019). Polyols and rigid polyurethane foams derived from liquefied lignocellulosic and cellulosic biomass. *Cellulose*, 26(5), 3231-3246.
- Aniceto, J. P., Portugal, I., & Silva, C. M. (2012). Biomass-based polyols through oxypropylation reaction. *ChemSusChem*, 5(8), 1358-1368.
- Arpia, A. A., Chen, W.-H., Lam, S. S., Rousset, P., & De Luna, M. D. G. (2020). Sustainable biofuel and bioenergy production from biomass waste residues using

- microwave-assisted heating: A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*, 126233.
- Arumugam, S., Sriram, G., & Rajmohan, T. (2014). Multi-response optimization of epoxidation process parameters of rapeseed oil using response surface methodology (RSM)-based desirability analysis. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 39(3), 2277-2287.
- Ashida, K. (2006). *Polyurethane and Related Foams: Chemistry and Technology*. CRC press.
- Atagür, M., Demiroğlu, S., & Seydibeyoğlu, M. Ö. (2017). Flame Retardancy of Composites and Nanocomposites Based on PU Polymers. In *Polyurethane Polymers* (pp. 499-524). Elsevier.
- Babanejad, N., Farhadian, A., Omrani, I., & Nabid, M. R. (2017). Design, characterization and in vitro evaluation of novel amphiphilic block sunflower oil-based polyol nanocarrier as a potential delivery system: Raloxifene-hydrochloride as a model. *Materials Science and Engineering: C*, 78, 59-68.
- Badri, K., Ahmad, S., & Zakaria, S. (2001). Production of a high-functionality RBD palm kernel oil-based polyester polyol. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(2), 384-389.
- Barbanera, M., Pelosi, C., Taddei, A., & Cotana, F. (2018). Optimization of bio-oil production from solid digestate by microwave-assisted liquefaction. *Energy Conversion and Management*, 171, 1263-1272.
- Bayer, O. (1947). Das di-isocyanat-polyadditionsverfahren (polyurethane). *Angewandte Chemie*, 59(9), 257-272.
- Belgacem, M. N., & Gandini, A. (2008). *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. Elsevier.
- Benaniba, M., Belhaneche-Bensemra, N., & Gelbard, G. (2008). Epoxidation of sunflower oil with peroxoacetic acid in presence of ion exchange resin by various processes. *Energy Education Science and Technology*, 21(1/2), 71.
- Beneventi, D., Carre, B., & Gandini, A. (2001). Role of surfactant structure on surface and foaming properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 189(1-3), 65-73.
- Bernardo, V., Laguna-Gutierrez, E., Lopez-Gil, A., & Rodriguez-Perez, M. A. (2017). Highly anisotropic crosslinked HDPE foams with a controlled anisotropy ratio: Production and characterization of the cellular structure and mechanical properties. *Materials & Design*, 114, 83-91.
- Biermann, U., Bornscheuer, U., Meier, M. A., Metzger, J. O., & Schäfer, H. J. (2011). Oils and fats as renewable raw materials in chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(17), 3854-3871.
- Bilir, M. H., Şakalar, N., Acemioğlu, B., Baran, E., & Alma, M. H. (2013). Sorption of remazol brilliant blue R onto polyurethane-type foam prepared from peanut shell. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(6), 4340-4351.

- Bobbo, S., Di Nicola, G., Zilio, C., Brown, J. S., & Fedele, L. (2018). Low GWP halocarbon refrigerants: A review of thermophysical properties. *International Journal of Refrigeration*, 90, 181-201.
- Borowicz, M., Paciorek-Sadowska, J., Lubczak, J., & Czupryński, B. (2019). Biodegradable, flame-retardant, and bio-based rigid polyurethane/polyisocyanurate foams for thermal insulation application. *Polymers*, 11(11), 1816.
- Borugadda, V. B., & Goud, V. V. (2015). Response surface methodology for optimization of bio-lubricant basestock synthesis from high free fatty acids castor oil. *Energy Science & Engineering*, 3(4), 371-383.
- Borugadda, V. B., & Goud, V. V. (2016a). Improved low-temperature properties of chemically modified high free fatty acid castor oil–methyl esters: Blending and optimization study. *Journal of Energy Engineering*, 142(1), 04015020.
- Borugadda, V. B., & Goud, V. V. (2016b). Improved thermo-oxidative stability of structurally modified waste cooking oil methyl esters for bio-lubricant application. *Journal of Cleaner Production*, 112, 4515-4524.
- Briones, R., Serrano, L., & Labidi, J. (2012). Valorization of some lignocellulosic agro-industrial residues to obtain biopolyols. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 87(2), 244-249.
- Briones, R., Serrano, L., Llano-Ponte, R., & Labidi, J. (2011). Polyols obtained from solvolysis liquefaction of biodiesel production solid residues. *Chemical Engineering Journal*, 175, 169-175.
- Briones, R., Serrano, L., Younes, B. R., Mondragon, I., & Labidi, J. (2011). Polyol production by chemical modification of date seeds. *Industrial Crops and Products*, 34(1), 1035-1040.
- Brondi, C., Maio, E. D., Bertucelli, L., Parenti, V., & Mosciatti, T. (2021). The effect of organofluorine additives on the morphology, thermal conductivity and mechanical properties of rigid polyurethane and polyisocyanurate foams. *Journal of Cellular Plastics*, 0021955X20987152.
- Cai, X., Zheng, J. L., Aguilera, A. F., Vernières-Hassimi, L., Tolvanen, P., Salmi, T., & Leveneur, S. (2018). Influence of ring-opening reactions on the kinetics of cottonseed oil epoxidation. *International Journal of Chemical Kinetics*, 50(10), 726-741.
- Çaylı, G., & Küsefoğlu, S. (2008). Biobased polyisocyanates from plant oil triglycerides: Synthesis, polymerization, and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 109(5), 2948-2955.
- Chanda, M. (2017). *Plastics technology handbook*. CRC press.
- Chen, F., & Lu, Z. (2009). Liquefaction of wheat straw and preparation of rigid polyurethane foam from the liquefaction products. *Journal of Applied Polymer Science*, 111(1), 508-516.
- Chen, J., de Liedekerke Beaufort, M., Gyurik, L., Dorresteyn, J., Otte, M., & Gebbink, R. J. K. (2019). Highly efficient epoxidation of vegetable oils catalyzed by a

- manganese complex with hydrogen peroxide and acetic acid. *Green Chemistry*, 21(9), 2436-2447.
- Chen, M.-J., Wang, X., Tao, M.-C., Liu, X.-Y., Liu, Z.-G., Zhang, Y., Zhao, C.-S., & Wang, J.-S. (2018). Full substitution of petroleum-based polyols by phosphorus-containing soy-based polyols for fabricating highly flame-retardant polyisocyanurate foams. *Polymer Degradation and Stability*, 154, 312-322.
- Cherubini, F. (2010). The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 51(7), 1412-1421.
- Choe, H., Choi, Y., & Kim, J. H. (2019). Threshold cell diameter for high thermal insulation of water-blown rigid polyurethane foams. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 73, 344-350.
- Chung, Y.-j., Kim, Y., & Kim, S. (2009). Flame retardant properties of polyurethane produced by the addition of phosphorous containing polyurethane oligomers (II). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(6), 888-893.
- Członka, Bertino, M. F., Kośny, J., Strąkowska, A., Masłowski, M., & Strzelec, K. (2018). Linseed oil as a natural modifier of rigid polyurethane foams. *Industrial Crops and Products*, 115, 40-51.
- Członka, S., Sienkiewicz, A., Strąkowska, A., & Strzelec, K. (2018). Keratin feathers as a filler for rigid polyurethane foams on the basis of soybean oil polyol. *Polymer Testing*, 72, 32-45.
- Członka, S., Strąkowska, A., Strzelec, K., Kairytė, A., & Kremensas, A. (2020). Bio-based polyurethane composite foams with improved mechanical, thermal, and antibacterial properties. *Materials*, 13(5), 1108.
- Dagdeviren, C., Yang, B. D., Su, Y., Tran, P. L., Joe, P., Anderson, E., Xia, J., Doraiswamy, V., Dehdashti, B., & Feng, X. (2014). Conformal piezoelectric energy harvesting and storage from motions of the heart, lung, and diaphragm. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(5), 1927-1932.
- Das, B., Konwar, U., Mandal, M., & Karak, N. (2013). Sunflower oil based biodegradable hyperbranched polyurethane as a thin film material. *Industrial Crops and Products*, 44, 396-404.
- Defonseka, C. (2013). *Practical guide to flexible polyurethane foams*. Smithers Rapra: Shawbury, UK.
- Demir, Ö., Aksu, B., & Özsoy, Y. (2017). İlaç formülasyonu geliştirilmesinde deney tasarımı (DoE) seçimi ve kullanımı.
- Desroches, M., Escouvois, M., Auvergne, R., Caillol, S., & Boutevin, B. (2012). From vegetable oils to polyurethanes: synthetic routes to polyols and main industrial products. *Polymer Reviews*, 52(1), 38-79.
- Dinda, S., Patwardhan, A. V., Goud, V. V., & Pradhan, N. C. (2008). Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids. *Bioresource Technology*, 99(9), 3737-3744.
- Domingos, I., Ferreira, J., Cruz-Lopes, L., & Esteves, B. (2019). Polyurethane foams from liquefied orange peel wastes. *Food and Bioproducts Processing*, 115, 223-229.

- Dworakowska, S., Bogdał, D., Zaccheria, F., & Ravasio, N. (2014). The role of catalysis in the synthesis of polyurethane foams based on renewable raw materials. *Catalysis Today*, 223, 148-156.
- Dzulkifli, M. H., Yahya, M. Y., & Majid, R. A. (2022). Fire retardancy, thermal, and physico-mechanical properties of semi-rigid water-blown polyurethane foam from palm oil-based polyol. *Cellular Polymers*, 02624893211061633.
- El-barbary, M. H., & Shukry, N. (2008). Polyhydric alcohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues. *Industrial Crops and Products*, 27(1), 33-38.
- Erdem, M., Ortaç, K., Erdem, B., & Türk, H. (2017). Reaktif organobentonit katkıların sert poliüretan köpüğün bazı performans özellikleri üzerine etkisi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32(4), 1209-1220.
- Ertaş, M., Fidan, M. S., & Alma, M. H. (2014). Preparation and characterization of biodegradable rigid polyurethane foams from the liquefied eucalyptus and pine woods. *Wood Research*, 59(1), 97-108.
- Estravís, S., Tirado-Mediavilla, J., Santiago-Calvo, M., Ruiz-Herrero, J. L., Villafañe, F., & Rodríguez-Pérez, M. Á. (2016). Rigid polyurethane foams with infused nanoclays: relationship between cellular structure and thermal conductivity. *European Polymer Journal*, 80, 1-15.
- Fan, H., Tekeci, A., Suppes, G. J., & Hsieh, F. H. (2013). Rigid polyurethane foams made from high viscosity soy-polyols. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(3), 1623-1629.
- Fang, Z., Qiu, C., Ji, D., Yang, Z., Zhu, N., Meng, J., Hu, X., & Guo, K. (2019). Development of high-performance biodegradable rigid polyurethane foams using full modified soy-based polyols. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 67(8), 2220-2226.
- Feng, F., & Qian, L. (2014). The flame retardant behaviors and synergistic effect of expandable graphite and dimethyl methylphosphonate in rigid polyurethane foams. *Polymer Composites*, 35(2), 301-309.
- Ferrari, R., Sinner, J., Bill, J., & Brucksch, W. (1958). Compounding Polyurethanes. *Industrial & Engineering Chemistry*, 50(7), 1041-1044.
- Ferreira, A. F. (2017). Biorefinery Concept. In M. Rabaçal, A. F. Ferreira, C. A. M. Silva, & M. Costa (Eds.), *Biorefineries: Targeting Energy, High Value Products and Waste Valorisation* (pp. 1-20). Springer International Publishing.
- Fidan, M. S., & Ertaş, M. (2020). Biobased Rigid Polyurethane Foam Prepared from Apricot Stone Shell-based Polyol for Thermal Insulation Application, Part 1: Synthesis, Chemical, and Physical Properties. *BioResources*, 15(3), 6061-6079.
- Fink, J. K. (2018). Reactive Polymers: Fundamentals and Applications (Third Edition). In (pp. 71-138). William Andrew Publishing.
- Fleurent, H., & Thijs, S. (1995). The use of pentanes as blowing agent in rigid polyurethane foam. *Journal of Cellular Plastics*, 31(6), 580-599.
- Frisch, K. C. (1981). History of science and technology of polymeric foams. *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*, 15(6), 1089-1112.

- Furtwengler, P., & Avérous, L. (2018). Renewable polyols for advanced polyurethane foams from diverse biomass resources. *Polymer Chemistry*, 9(32), 4258-4287.
- Gama, N., Silva, R., Carvalho, A. P., Ferreira, A., & Barros-Timmons, A. (2017). Sound absorption properties of polyurethane foams derived from crude glycerol and liquefied coffee grounds polyol. *Polymer Testing*, 62, 13-22.
- Gama, N. V., Silva, R., Costa, M., Barros-Timmons, A., & Ferreira, A. (2016). Statistical evaluation of the effect of formulation on the properties of crude glycerol polyurethane foams. *Polymer Testing*, 56, 200-206.
- Gao, L. L., Liu, Y. H., Lei, H., Peng, H., & Ruan, R. (2010). Preparation of semirigid polyurethane foam with liquefied bamboo residues. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(3), 1694-1699.
- Gibb, J. N., & Goodman, J. M. (2013). The formation of high-purity isocyanurate through proazaphosphatrane-catalysed isocyanate cyclo-trimerisation: computational insights. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 11(1), 90-97.
- Glicksman, L., Hilyard, N., & Cunningham, A. (1994). Low density cellular plastics: physical basis of behaviour. *London: Chapman & Hall*.
- Gómez-de-Miranda-Jiménez-de-Aberasturi, O., & Perez-Arce, J. (2019). Efficient epoxidation of vegetable oils through the employment of acidic ion exchange resins. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(6), 1785-1791.
- Gosz, K., Kowalkowska-Zedler, D., Haponiuk, J., & Piszczyk, Ł. (2020). Liquefaction of alder wood as the source of renewable and sustainable polyols for preparation of polyurethane resins. *Wood Science and Technology*, 54(1), 103-121.
- Goud, V. V., Patwardhan, A. V., Dinda, S., & Pradhan, N. C. (2007). Kinetics of epoxidation of jatropha oil with peroxyacetic and peroxyformic acid catalysed by acidic ion exchange resin. *Chemical Engineering Science*, 62(15), 4065-4076.
- Govedarica, O., Janković, M., Sinadinović-Fišer, S., & Govedarica, D. (2018). Optimization of the epoxidation of linseed oil using response surface methodology. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 24(4), 357-368.
- Guo, S., Xu, J., & Ni, X. (2021). Synthesis, Structures, and Properties of a New Pentaerythritol-Derived Flame Retardant Used in Polyamide 66. *ACS Omega*, 6(19), 12887-12897.
- Guo, Y., Hardesty, J. H., Mannari, V. M., & Massingill, J. L. (2007). Hydrolysis of epoxidized soybean oil in the presence of phosphoric acid. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(10), 929-935.
- Haaland, P. D. (1989). *Experimental Design in Biotechnology (1st ed.)*. CRC press.
- Hakim, A. A., Nassar, M., Emam, A., & Sultan, M. (2011). Preparation and characterization of rigid polyurethane foam prepared from sugar-cane bagasse polyol. *Materials Chemistry and Physics*, 129(1-2), 301-307.
- Hamilton, A. R., Thomsen, O. T., Madaleno, L. A., Jensen, L. R., Rauhe, J. C. M., & Pyrz, R. (2013). Evaluation of the anisotropic mechanical properties of reinforced polyurethane foams. *Composites Science and Technology*, 87, 210-217.

- Han, S., Cui, J., Gan, L., & Zhou, X. (2019). Effects of Reaction Conditions on the Phenol Liquefaction of Peanut Shells. *BioResources*, 14(1), 1899-1914.
- Haponiuk, J. T., & Formela, K. (2017). PU polymers, their composites, and nanocomposites: state of the art and new challenges. *Polyurethane Polymers*, 1-20.
- Harry-O'Kuru, R., & Carriere, C. (2002). Synthesis, rheological characterization, and constitutive modeling of polyhydroxy triglycerides derived from milkweed oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(11), 3214-3221.
- Hazmi, A. S. A., Aung, M. M., Abdullah, L. C., Salleh, M. Z., & Mahmood, M. H. (2013). Producing Jatropha oil-based polyol via epoxidation and ring opening. *Industrial Crops and Products*, 50, 563-567.
- Hejna, A., Kirpluks, M., Kosmela, P., Cabulis, U., Haponiuk, J., & Piszczyk, Ł. (2017). The influence of crude glycerol and castor oil-based polyol on the structure and performance of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams. *Industrial Crops and Products*, 95, 113-125.
- Hickman, W. (2002). Peracetic acid and its use in fibre bleaching. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 32(1), 13-27.
- Hicks, D., & Austin, A. (2017). A review of the global PU industry 2016 and outlook for 2017. *PU Magazine*, 14, 4-16.
- Hilker, I., Bothe, D., Prüss, J., & Warnecke, H.-J. (2001). Chemo-enzymatic epoxidation of unsaturated plant oils. *Chemical Engineering Science*, 56(2), 427-432.
- Hill, R. M. (1999). *Silicone surfactants* (Vol. 86). CRC Press.
- Hoffman, D. K. (1984). Model System for a Urethane-Modified Isocyanurate Foam. *Journal of Cellular Plastics*, 20(2), 129-137.
- Hong, C., Wang, Z., Si, Y., Li, Z., Xing, Y., Hu, J., & Li, Y. (2021). Preparation of bio-oils by hydrothermal liquefaction (HTL) of penicillin fermentation residue (PR): Optimization of conditions and mechanistic studies. *Science of the Total Environment*(761), 143216.
- Hou, Y., Xu, Z., Chu, F., Gui, Z., Song, L., Hu, Y., & Hu, W. (2021). A review on metal-organic hybrids as flame retardants for enhancing fire safety of polymer composites. *Composites Part B: Engineering*, 221, 109014.
- Hu, S., Luo, X., & Li, Y. (2014). Polyols and polyurethanes from the liquefaction of lignocellulosic biomass. *ChemSusChem*, 7(1), 66-72.
- Hu, S., Wan, C., & Li, Y. (2012). Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw. *Bioresource Technology*, 103(1), 227-233.
- Huang, X.-Y., Cornelis, F., Peng, X.-P., Xie, J.-L., Qi, J.-Q., Jiang, Y.-Z., Xiao, H., & Nie, S.-X. (2018). Thermal stability analysis of polyurethane foams made from microwave liquefaction bio-polyols with and without solid residue. *BioResources*, 13(2), 3346-3361.
- Huang, X.-Y., Li, F., Xie, J.-L., Cornelis, F., Hse, C.-Y., Qi, J.-Q., & Xiao, H. (2017). Microwave-assisted liquefaction of rape straw for the production of bio-oils. *BioResources*, 12(1), 1968-1981.

- IEA, I. (2020). *World Energy Balances: Overview*. IEA Paris. Retrieved May, 19 from <https://www.iea.org/reports/world-energy-balances-overview>
- Ionescu, M. (2005). *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*. iSmithers Rapra Publishing.
- Ionescu, M., Wan, X., Bilić, N., & Petrović, Z. S. (2012). Polyols and rigid polyurethane foams from cashew nut shell liquid. *Journal of Polymers and the Environment*, 20(3), 647-658.
- Isikgor, F. H., & Becer, C. R. (2015). Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry*, 6(25), 4497-4559.
- Janković, M., Sinadinović-Fišer, S., Govedarica, O., Pavličević, J., & Budinski-Simendić, J. (2017). Kinetics of soybean oil epoxidation with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin: pseudo-homogeneous model. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 23(1), 97-111.
- Janković, M. R., Govedarica, O. M., & Sinadinović-Fišer, S. V. (2020). The epoxidation of linseed oil with in situ formed peracetic acid: A model with included influence of the oil fatty acid composition. *Industrial Crops and Products*, 143, 111881.
- Jaratrotkamjorn, R., & Tanrattanakul, V. (2020). Bio-based flexible polyurethane foam synthesized from palm oil and natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(43), 49310.
- Jasiūnas, L., Skvorčinskienė, R., & Miknius, L. (2020). Wet and coarse: the robustness of two-stage crude glycerol mediated solvothermal liquefaction of residual biomass. *Waste and Biomass Valorization*, 11(5), 2171-2181.
- Jia, L. K., Gong, L. X., Ji, W. J., & Kan, C. Y. (2011). Synthesis of vegetable oil based polyol with cottonseed oil and sorbitol derived from natural source. *Chinese Chemical Letters*, 22(11), 1289-1292.
- Jiang, K., Chen, W., Liu, X., Wang, Y., Han, D., & Zhang, Q. (2022). Effect of bio-based polyols and chain extender on the microphase separation structure, mechanical properties and morphology of rigid polyurethane foams. *European Polymer Journal*, 179, 111572.
- Jiang, W., Kumar, A., & Adamopoulos, S. (2018). Liquefaction of lignocellulosic materials and its applications in wood adhesives—A review. *Industrial Crops and Products*, 124, 325-342.
- Jin, Y., Ruan, X., Cheng, X., & Lü, Q. (2011). Liquefaction of lignin by polyethyleneglycol and glycerol. *Bioresource technology*, 102(3), 3581-3583.
- John, M. J. (2019). Flammability performance of biocomposites. In *Green Composites for Automotive Applications* (pp. 43-58). Elsevier.
- Kabakçı, E., Sayer, G., Suvacı, E., Uysal, O., Güler, İ., & Kaya, M. (2017). Processing-structure-property relationship in rigid polyurethane foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(21).
- Karadeniz, K., Akı, H., Sen, M. Y., & Çalıkoğlu, Y. (2015). Ring opening of epoxidized soybean oil with compounds containing two different functional groups. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92(5), 725-731.

- Karak, N. (2012). *Vegetable oil-based polymers: properties, processing and applications*. Elsevier.
- Karimifard, S., & Moghaddam, M. R. A. (2018). Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: a critical review. *Science of the Total Environment*, 640, 772-797.
- Kasapoğlu-Akçay, Ö. (2007). *Talaşlı imalatla bir kalite karakteristiğinin modellenmesi* [Yayımlanmamış Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü].
- Kirpluks, M., Vanags, E., Abolins, A., Michalowski, S., Fridrihsone, A., & Cabulis, U. (2020). High functionality bio-polyols from tall oil and rigid polyurethane foams formulated solely using bio-polyols. *Materials*, 13(8), 1985.
- Kong, X., Liu, G., & Curtis, J. M. (2012). Novel polyurethane produced from canola oil based poly (ether ester) polyols: Synthesis, characterization and properties. *European Polymer Journal*, 48(12), 2097-2106.
- Kormin, S., & Rus, A. Z. M. (2018). Liquefaction of Oil Palm Fruit Waste and Its Application for The Development of Polyurethane Foams. *International Journal of Engineering & Technology*, 7(3.14), 366-374.
- Kosmela, P., Gosz, K., Kazimierski, P., Hejna, A., Haponiuk, J. T., & Piszczyk, Ł. (2019). Chemical structures, rheological and physical properties of biopolyols prepared via solvothermal liquefaction of *Enteromorpha* and *Zostera marina* biomass. *Cellulose*, 26(10), 5893-5912.
- Krishnan, J. M., Deshpande, A. P., & Kumar, P. S. (2010). *Rheology of Complex Fluids*. Springer.
- Kurańska, Beneš, H., Prociak, A., Trhlíková, O., Walterova, Z., & Stochlínska, W. (2019). Investigation of epoxidation of used cooking oils with homogeneous and heterogeneous catalysts. *Journal of Cleaner Production*, 236, 117615.
- Kurańska, M., Benes, H., Polaczek, K., Trhlikova, O., Walterova, Z., & Prociak, A. (2019). Effect of homogeneous catalysts on ring opening reactions of epoxidized cooking oils. *Journal of Cleaner Production*, 230, 162-169.
- Kurańska, M., Pinto, J., Salach, K., Barreiro, M., & Prociak, A. (2020). Synthesis of thermal insulating polyurethane foams from lignin and rapeseed based polyols: A comparative study. *Industrial Crops and Products*, 143, 111882.
- Le Corre, S. S., Berchel, M., Couthon-Gourvès, H., Haelters, J.-P., & Jaffrès, P.-A. (2014). Atherton–Todd reaction: mechanism, scope and applications. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 10(1), 1166-1196.
- Lee, J. H., Kim, S. H., & Oh, K. W. (2021). Bio-based polyurethane foams with castor oil based multifunctional polyols for improved compressive properties. *Polymers*, 13(4), 576.
- Lee, K.-W., Hailan, C., Yinhua, J., Kim, Y.-W., & Chung, K.-W. (2008). Modification of soybean oil for intermediates by epoxidation, alcoholysis and amidation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(3), 474-482.
- Lee, S. H., Teramoto, Y., & Shiraishi, N. (2002). Biodegradable polyurethane foam from liquefied waste paper and its thermal stability, biodegradability, and genotoxicity. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(7), 1482-1489.

- Lee, Y., & Lee, E. Y. (2016). Liquefaction of red pine wood, *pinus densiflora*, biomass using peg-400-Blended crude glycerol for biopolyol and biopolyurethane production. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 36(5), 353-364.
- Li, C., Luo, X., Li, T., Tong, X., & Li, Y. (2014). Polyurethane foams based on crude glycerol-derived biopolyols: One-pot preparation of biopolyols with branched fatty acid ester chains and its effects on foam formation and properties. *Polymer*, 55(25), 6529-6538.
- Li, F., Qiu, C.-P., Zhang, X.-L., Tan, R.-W., Cornelis, F., Curole, J. P., Qi, J.-Q., Xiao, H., Chen, Y.-Z., & Xie, J.-L. (2020). Effect of Biomass Source on the Physico-mechanical Properties of Polyurethane Foam Produced by Microwave-assisted Liquefaction. *BioResources*, 15(3), 7034-7047.
- Li, G., Hse, C., & Qin, T. (2015). Wood liquefaction with phenol by microwave heating and FTIR evaluation. *Journal of Forestry Research*, 26(4), 1043-1048.
- Li, H., Wang, B., Shui, H., Wei, Q., & Xu, C. C. (2022). Preparation of bio-based polyurethane hydroponic foams using 100% bio-polyol derived from *Miscanthus* through organosolv fractionation. *Industrial Crops and Products*, 181, 114774.
- Li, L., Chen, Y., Qian, L., Xu, B., & Xi, W. (2018). Addition flame-retardant effect of nonreactive phosphonate and expandable graphite in rigid polyurethane foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(10), 45960.
- Li, Q., Feng, Y., Wang, J., Yin, N., Zhao, Y., Kang, M., & Wang, X. (2016). Preparation and properties of rigid polyurethane foam based on modified castor oil. *Plastics, Rubber and Composites*, 45(1), 16-21.
- Li, Y., Luo, X., & Hu, S. (2015). Introduction to Bio-based Polyols and Polyurethanes. In *Bio-based Polyols and Polyurethanes* (pp. 1-13). Springer.
- Liang, S., Hemberger, P., Neisius, N. M., Bodi, A., Grützmacher, H., Levalois-Grützmacher, J., & Gaan, S. (2015). Elucidating the thermal decomposition of dimethyl methylphosphonate by vacuum ultraviolet (VUV) photoionization: pathways to the PO radical, a key species in flame-retardant mechanisms. *Chemistry—A European Journal*, 21(3), 1073-1080.
- Lim, H., Kim, S., & Kim, B. (2008). Effects of silicon surfactant in rigid polyurethane foams. *Express polymer letters*, 2(3), 194-200.
- Liu, J., Chen, F., & Qiu, M. (2009). Liquefaction of bagasse and preparation of rigid polyurethane foam from liquefaction products. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 3(4), 401-407.
- Liu, L., & Wang, Z. (2018a). High performance nano-zinc amino-tris-(methylenephosphonate) in rigid polyurethane foam with improved mechanical strength, thermal stability and flame retardancy. *Polymer Degradation and Stability*, 154, 62-72.
- Liu, L., & Wang, Z. (2018b). Synergistic effect of nano magnesium amino-tris-(methylenephosphonate) and expandable graphite on improving flame retardant, mechanical and thermal insulating properties of rigid polyurethane foam. *Materials Chemistry and Physics*, 219, 318-327.

- Liu, Y., He, J., & Yang, R. (2015). Effects of dimethyl methylphosphonate, aluminum hydroxide, ammonium polyphosphate, and expandable graphite on the flame retardancy and thermal properties of polyisocyanurate–polyurethane foams. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(22), 5876-5884.
- Lorenzetti, A., Hrelja, D., Besco, S., Roso, M., & Modesti, M. (2010). Improvement of nanoclays dispersion through microwave processing in polyurethane rigid nanocomposite foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(6), 3667-3674.
- Lorenzetti, A., Modesti, M., Besco, S., Hrelja, D., & Donadi, S. (2011). Influence of phosphorus valency on thermal behaviour of flame retarded polyurethane foams. *Polymer Degradation and Stability*, 96(8), 1455-1461.
- Lozada, Z., Suppes, G. J., Tu, Y. C., & Hsieh, F. H. (2009). Soy-based polyols from oxirane ring opening by alcoholysis reaction. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(4), 2552-2560.
- Luo, X., Hu, S., Zhang, X., & Li, Y. (2013). Thermochemical conversion of crude glycerol to biopolyols for the production of polyurethane foams. *Bioresource Technology*, 139, 323-329.
- Mäkelä, M. (2017). Experimental design and response surface methodology in energy applications: A tutorial review. *Energy Conversion and Management*, 151, 630-640.
- Malhotra, A., & Wasan, D. (1987). Effects of surfactant adsorption—desorption kinetics and interfacial rheological properties on the rate of drainage of foam and emulsion films. *Chemical Engineering Communications*, 55(1-6), 95-128.
- Mansora, A. M., Lima, J. S., Anib, F. N., Hashima, H., & Hoa, W. S. (2019). Characteristics of cellulose, hemicellulose and lignin of MD2 pineapple biomass. *Chemical Engineering*, 72.
- Marcovich, N. E., Kurańska, M., Prociak, A., Malewska, E., & Bujok, S. (2017). The effect of different palm oil-based bio-polyols on foaming process and selected properties of porous polyurethanes. *Polymer International*, 66(11), 1522-1529.
- MarketsandMarkets. (2022). *Green and Bio Polyols Market by Raw Material (Natural Oils and their Derivatives, Sucrose, Glycerin, Carbon Dioxide) Type, Application (PU Flexible, CASE, PU Rigid Foam) End-use Industry and Region-Global Forecast to 2027*. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/green-and-bio-polyols-market-1175.html>
- Mateu-Royo, C., Navarro-Esbrí, J., Mota-Babiloni, A., Amat-Albuixech, M., & Molés, F. (2019). Thermodynamic analysis of low GWP alternatives to HFC-245fa in high-temperature heat pumps: HCFO-1224yd (Z), HCFO-1233zd (E) and HFO-1336mzz (Z). *Applied Thermal Engineering*, 152, 762-777.
- Mateus, M. M., Carvalho, R., Bordado, J. C., & dos Santos, R. G. (2015). Biomass acid-catalyzed liquefaction—catalysts performance and polyhydric alcohol influence. *Data in Brief*, 5, 736-738.
- Mateus, M. M., Matos, S., Guerreiro, D., Debiagi, P., Gaspar, D., Ferreira, O., Bordado, J. C., & Galhano dos Santos, R. (2019). Liquefaction of almond husk for assessment as feedstock to obtain valuable bio-oils. *Pure and Applied Chemistry*, 91(7), 1177-1190.

- Mathews, P. G. (2005). *Design of Experiments with MINITAB*. ASQ Quality Press Milwaukee^ eWisconsin Wisconsin.
- McClusky, J., O'Neill, R., Priester Jr, R., & Ramsey, W. (1994). Vibrating rod viscometer: a valuable probe into polyurethane chemistry. *Journal of Cellular Plastics*, 30(3), 224-241.
- Meyer, P., Techaphattana, N., Manundawee, S., Sangkeaw, S., Junlakan, W., & Tongurai, C. (2008). Epoxidation of soybean oil and jatropha oil. *Thammasat International Journal of Science and Technology*, 13, 1-5.
- Miao, S., Sun, L., Wang, P., Liu, R., Su, Z., & Zhang, S. (2012). Soybean oil-based polyurethane networks as candidate biomaterials: Synthesis and biocompatibility. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114(10), 1165-1174.
- Miao, S., Wang, P., Su, Z., & Zhang, S. (2014). Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. *Acta Biomaterialia*, 10(4), 1692-1704.
- Milchert, E., & Smagowicz, A. (2009). The influence of reaction parameters on the epoxidation of rapeseed oil with peracetic acid. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86(12), 1227.
- Milchert, E., Smagowicz, A., & Lewandowski, G. (2010). Optimization of the reaction parameters of epoxidation of rapeseed oil with peracetic acid. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(8), 1099-1107.
- Modesti, M., Lorenzetti, A., Besco, S., Hrelja, D., Semenzato, S., Bertani, R., & Michelin, R. (2008). Synergism between flame retardant and modified layered silicate on thermal stability and fire behaviour of polyurethane nanocomposite foams. *Polymer Degradation and Stability*, 93(12), 2166-2171.
- Mohammadpour, R., & Mir Mohamad Sadeghi, G. (2020a). Potential use of black liquor as lignin source for synthesis of polyurethane foam. *Journal of Polymer Research*, 27(12), 1-12.
- Mohammadpour, R., & Mir Mohamad Sadeghi, G. (2020b). Effect of Liquefied Lignin Content on Synthesis of Bio-based Polyurethane Foam for Oil Adsorption Application. *Journal of Polymers and the Environment*, 28(3), 892-905.
- Monono, E. M., Haagenson, D. M., & Wiesenborn, D. P. (2015). Characterizing the epoxidation process conditions of canola oil for reactor scale-up. *Industrial Crops and Products*, 67, 364-372.
- Mosiewicki, M. A., Dell'Arciprete, G., Aranguren, M. I., & Marcovich, N. E. (2009). Polyurethane foams obtained from castor oil-based polyol and filled with wood flour. *Journal of Composite Materials*, 43(25), 3057-3072.
- Mouren, A., & Avérous, L. (2023). Sustainable cycloaliphatic polyurethanes: from synthesis to applications. *Chemical Society Reviews*, 52(1), 277-317.
- Mungroo, R., Goud, V. V., Naik, S. N., & Dalai, A. K. (2011). Utilization of green seed canola oil for in situ epoxidation. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(6), 768-774.
- Mungroo, R., Pradhan, N. C., Goud, V. V., & Dalai, A. K. (2008). Epoxidation of canola oil with hydrogen peroxide catalyzed by acidic ion exchange resin. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85(9), 887-896.

- Myers, R. H., Montgomery, D. C., & Anderson-Cook, C. M. (2016). *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*. John Wiley & Sons.
- Nasar, M., Emam, A., Sultan, M., & Hakim, A. (2010). Optimization and characterization of sugar-cane bagasse liquefaction process. *Indian Journal of Science and Technology*, 3(2).
- Niu, M., Zhao, G.-j., & Alma, M. H. (2011). Polycondensation reaction and its mechanism during lignocellulosic liquefaction by an acid catalyst: A review. *Forestry Studies in China*, 13(1), 71-79.
- Noreen, A., Zia, K. M., Zuber, M., Tabasum, S., & Zahoor, A. F. (2016). Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review. *Progress in Organic Coatings*, 91, 25-32.
- Obi, B. E. (2018a). 5-Fundamentals of Polymeric Foams and Classification of Foam Types. In *Polymeric Foams Structure-Property-Performance* (pp. 93-129). William Andrew Publishing.
- Obi, B. E. (2018b). 6-Foaming Processes. In *Polymeric Foams Structure-Property-Performance* (pp. 131-188). William Andrew Publishing.
- Oliviero, M., Verdolotti, L., Stanzione, M., Lavorgna, M., Iannace, S., Tarello, M., & Sorrentino, A. (2017). Bio-based flexible polyurethane foams derived from succinic polyol: Mechanical and acoustic performances. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(45), 45113.
- Ou, R.-R., Huang, C.-H., Lai, M.-F., Lou, C.-W., & Lin, J.-H. (2022). Cell Type, Compression Performance, and Thermal Performance of Rigid Polyurethane Foam: Effects of Egg Shell Content and Size. *Fibers and Polymers*, 23(3), 601-610.
- Owen, M., Kendrick, T., Kingston, B., & Lloyd, N. (1967). The surface chemistry of polyurethane foam formation: II. The role of surface elasticity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 24(2), 141-150.
- Paciorek-Sadowska, J., Borowicz, M., Czupryński, B., Tomaszewska, E., & Liszkowska, J. (2018). Oenothera biennis seed oil as an alternative raw material for production of bio-polyol for rigid polyurethane-polyisocyanurate foams. *Industrial Crops and Products*, 126, 208-217.
- Palle, I., Hori, N., Iwata, T., & Takemura, A. (2018). Optimization of polyol production via liquefaction from Acacia mangium and analysis of the polyols by traditional methods and two-dimensional correlation spectroscopy. *Holzforschung*, 72(6), 451-458.
- Pan, H., Zheng, Z., & Hse, C. Y. (2012). Microwave-assisted liquefaction of wood with polyhydric alcohols and its application in preparation of polyurethane (PU) foams. *European Journal of Wood and Wood Products*, 70(4), 461-470.
- Pan, X., & Webster, D. C. (2012). New biobased high functionality polyols and their use in polyurethane coatings. *ChemSusChem*, 5(2), 419-429.

- Patel, M., Zhang, X., & Kumar, A. (2016). Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1486-1499.
- Pavier, C., & Gandini, A. (2000). Oxypropylation of sugar beet pulp. 1. Optimisation of the reaction. *Industrial Crops and Products*, 12(1), 1-8.
- Pawlik, H., & Prociak, A. (2012). Influence of palm oil-based polyol on the properties of flexible polyurethane foams. *Journal of Polymers and the Environment*, 20(2), 438-445.
- Petrović, Z. S., Zlatanić, A., Lava, C. C., & Sinadinović-Fišer, S. (2002). Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids—kinetics and side reactions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104(5), 293-299.
- Peyrton, J., & Avérous, L. (2021). Structure-properties relationships of cellular materials from biobased polyurethane foams. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 145, 100608.
- Peyrton, J., Chambaretaud, C., Sarbu, A., & Avérous, L. (2020). Biobased polyurethane foams based on new polyol architectures from microalgae oil. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(32), 12187-12196.
- Polaczek, K., Kurańska, M., Auguścik-Królikowska, M., Prociak, A., & Ryszkowska, J. (2021). Open-cell polyurethane foams of very low density modified with various palm oil-based bio-polyols in accordance with cleaner production. *Journal of Cleaner Production*, 290, 125875.
- Prociak, A., Kurańska, M., Cabulis, U., Ryszkowska, J., Leszczyńska, M., Uram, K., & Kirpluks, M. (2018). Effect of bio-polyols with different chemical structures on foaming of polyurethane systems and foam properties. *Industrial Crops and Products*, 120, 262-270.
- Quin, L. D., & Williams, A. J. (2004). *Practical interpretation of P-31 NMR spectra and computer assisted structure verification*. Advanced Chemistry Development Toronto.
- Ragauskas, A. J., Williams, C. K., Davison, B. H., Britovsek, G., Cairney, J., Eckert, C. A., Frederick, W. J., Hallett, J. P., Leak, D. J., & Liotta, C. L. (2006). The path forward for biofuels and biomaterials. *Science*, 311(5760), 484-489.
- Rao, Zhu, Z.-M., Wang, S.-X., Wang, T., Tan, Y., Liao, W., Zhao, H.-B., & Wang, Y.-Z. (2018). A reactive phosphorus-containing polyol incorporated into flexible polyurethane foam: Self-extinguishing behavior and mechanism. *Polymer Degradation and Stability*, 153, 192-200.
- Rao, S., Razdan, A., Tyagi, A., & Chaudhary, A. (2018). Temperature dependent time resolved mid-IR photoacoustic spectroscopy of a nerve gas simulant DMMP. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 204, 696-701.
- Reignier, J., Alcouffe, P., Mechin, F., & Fenouillot, F. (2019). The morphology of rigid polyurethane foam matrix and its evolution with time during foaming—New insight by cryogenic scanning electron microscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 552, 153-165.

- Reymore Jr, H., Carleton, P., Kolakowski, R., & Sayigh, A. (1975). Isocyanate foams: Chemistry, properties and processing. *Journal of Cellular Plastics*, 11(6), 328-344.
- Santiago-Calvo, Tirado-Mediavilla, J., Rauhe, J. C., Jensen, L. R., Ruiz-Herrero, J. L., Villafañe, F., & Rodríguez-Pérez, M. Á. (2018). Evaluation of the thermal conductivity and mechanical properties of water blown polyurethane rigid foams reinforced with carbon nanofibers. *European Polymer Journal*, 108, 98-106.
- Santiago-Calvo, M., Tirado-Mediavilla, J., Ruiz-Herrero, J. L., Rodríguez-Pérez, M. Á., & Villafañe, F. (2018). The effects of functional nanofillers on the reaction kinetics, microstructure, thermal and mechanical properties of water blown rigid polyurethane foams. *Polymer*, 150, 138-149.
- Satyarthi, J. K., & Srinivas, D. (2011). Selective epoxidation of methyl soyate over alumina-supported group VI metal oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 401(1-2), 189-198.
- Saurabh, T., Patnaik, M., Bhagat, S., & Renge, V. (2011). Epoxidation of vegetable oils: a review. *International Journal of Advanced Engineering Technology*, 2(4), 491-501.
- Schartel, B. (2010). Phosphorus-based flame retardancy mechanisms—old hat or a starting point for future development? *Materials*, 3(10), 4710-4745.
- Schmidt, D., Clarke, D., & Urchick, D. (1984). The effect of surfactant properties on a rigid foam system. *Journal of Cellular Plastics*, 20(3), 220-226.
- Septevari, A. A., Evans, D. A., Chaleat, C., Martin, D. J., & Annamalai, P. K. (2015). A systematic study substituting polyether polyol with palm kernel oil based polyester polyol in rigid polyurethane foam. *Industrial Crops and Products*, 66, 16-26.
- Šereš, Z., Gyura, J., Filipović, N., & Simović, D. Š. (2005). Application of decolorization on sugar beet pulp in bread production. *European Food Research and Technology*, 221(1-2), 54-60.
- Sharma, B. K., Adhvaryu, A., Liu, Z., & Erhan, S. Z. (2006). Chemical modification of vegetable oils for lubricant applications. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(2), 129-136.
- Sharmin, E., Ashraf, S., & Ahmad, S. (2007). Synthesis, characterization, antibacterial and corrosion protective properties of epoxies, epoxy-polyols and epoxy-polyurethane coatings from linseed and Pongamia glabra seed oils. *International Journal of Biological Macromolecules*, 40(5), 407-422.
- Sharmin, E., & Zafar, F. (2012). *Polyurethane: An Introduction*. IntechOpen.
- Shi, Y., Yu, B., Wang, X., & Yuen, A. C. Y. (2021). Flame-Retardant Polymeric Materials and Polymer Composites. *Frontiers in Materials*, 8, 195.
- Shine, K. P. (2009). The global warming potential—the need for an interdisciplinary retrieval. In (Vol. 96, pp. 467-472): Springer Netherlands.
- Shiraishi, N., Shirakawa, K., & Kurimoto, Y. (1992). Method for preparing a liquefied solution of ligno-cellulose substance with polyhydric alcohols. *EP0472*, 474, B1.

- Sidik, D. A. B., Ngadi, N., & Amin, N. A. S. (2013). Optimization of lignin production from empty fruit bunch via liquefaction with ionic liquid. *BioResource Technology*, 135, 690-696.
- Sienkiewicz, A., & Czub, P. (2020). Flame Retardancy of Biobased Composites—Research Development. *Materials*, 13(22), 5253.
- Silva, A. L., & Bordado, J. C. (2004). Recent developments in polyurethane catalysis: catalytic mechanisms review. *Catalysis Reviews*, 46(1), 31-51.
- Singh, S. N. (2001). *Blowing agents for polyurethane foams* (Vol. 12). iSmithers Rapra Publishing.
- Sittinun, A., Pisitsak, P., Manuspiya, H., Thiangtham, S., Chang, Y.-H., & Ummartyotin, S. (2020). Utilization of palm olein-based polyol for polyurethane foam sponge synthesis: potential as a sorbent material. *Journal of Polymers and the Environment*, 28(12), 3181-3191.
- Skleničková, K., Abbrent, S., Halecký, M., Kočí, V., & Beneš, H. (2022). Biodegradability and ecotoxicity of polyurethane foams: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 52(2), 157-202.
- Skleničková, K. i., Vlckova, V., Abbrent, S., Bujok, S., Paruzel, A., Kanizsová, L., Trhlíková, O., Říhová Ambrožová, J., Halecký, M., & Beneš, H. (2021). Open-cell aliphatic polyurethane foams with high content of polysaccharides: structure, degradation, and ecotoxicity. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(17), 6023-6032.
- Soares, B., Gama, N., Freire, C., Barros-Timmons, A., Brandão, I. s., Silva, R., Pascoal Neto, C., & Ferreira, A. (2014). Ecopolyol production from industrial cork powder via acid liquefaction using polyhydric alcohols. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(4), 846-854.
- Soares, B., Gama, N., Freire, C. S., Barros-Timmons, A., Brandão, I., Silva, R., Neto, C. P., & Ferreira, A. (2015). Spent coffee grounds as a renewable source for ecopolyols production. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90(8), 1480-1488.
- Song, Z., Deng, Y., Li, J., & Nian, H. (2018). Expanded graphite for thermal conductivity and reliability enhancement and supercooling decrease of MgCl₂· 6H₂O phase change material. *Materials Research Bulletin*, 102, 203-208.
- Sun, R. (2010). *Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose*. Elsevier.
- Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 83(1), 1-11.
- Szycher, M. (2006). *Szycher's handbook of polyurethanes*. CRC press.
- Tan, Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2011). Pretreatment of lignocellulosic palm biomass using a solvent-ionic liquid [BMIM] Cl for glucose recovery: An optimisation study using response surface methodology. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1862-1868.
- Tan, S., Abraham, T., Ference, D., & Macosko, C. W. (2011). Rigid polyurethane foams from a soybean oil-based polyol. *Polymer*, 52(13), 2840-2846.

- Terry, D. E., & Wheeler, D. H. (1949). Process of preparing epoxy derivatives from unsaturated aliphatic compounds. In: Google Patents.
- Thirumal, M., Khastgir, D., Singha, N. K., Manjunath, B., & Naik, Y. (2009). 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*, 46(7), 704-712.
- Tosun, F. (2017). Şeker Pancarı. *Tarımsal Ekonomi Ve Politika Geliştirme Enstitüsü (TEPGE)*, 291, 1-27.
- Tran, M. H., & Lee, E. (2020). Development and optimization of solvothermal liquefaction of marine macroalgae *Saccharina japonica* biomass for biopolyol and biopolyurethane production. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 81, 167-177.
- Vahabi, H., Rastin, H., Movahedifar, E., Antoun, K., Brosse, N., & Saeb, M. R. (2020). Flame retardancy of bio-based polyurethanes: Opportunities and challenges. *Polymers*, 12(6), 1234.
- Van Maris, R., Tamano, Y., Yoshimura, H., & Gay, K. M. (2005). Polyurethane catalysis by tertiary amines. *Journal of Cellular Plastics*, 41(4), 305-322.
- Verdolotti, L., Di Caprio, M. R., Lavorgna, M., & Buonocore, G. G. (2017). Polyurethane nanocomposite foams: Correlation between nanofillers, porous morphology, and structural and functional properties. In *Polyurethane Polymers* (pp. 277-310). Elsevier.
- Voorhees, P. W. (1985). The theory of Ostwald ripening. *Journal of Statistical Physics*, 38(1), 231-252.
- Wai, P. T., Jiang, P., Shen, Y., Zhang, P., Gu, Q., & Leng, Y. (2019). Catalytic developments in the epoxidation of vegetable oils and the analysis methods of epoxidized products. *RSC Advances*, 9(65), 38119-38136.
- Wang, C. S., Yang, L. T., Ni, B. L., & Shi, G. (2009). Polyurethane networks from different soy-based polyols by the ring opening of epoxidized soybean oil with methanol, glycol, and 1, 2-propanediol. *Journal of Applied Polymer Science*, 114(1), 125-131.
- Wang, H., & Chen, H.-Z. (2007). A novel method of utilizing the biomass resource: Rapid liquefaction of wheat straw and preparation of biodegradable polyurethane foam (PUF). *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 38(2), 95-102.
- Wang, J., & Wan, W. (2009). Experimental design methods for fermentative hydrogen production: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(1), 235-244.
- Wang, J., Xu, B., Wang, X., & Liu, Y. (2021). A phosphorous-based bi-functional flame retardant for rigid polyurethane foam. *Polymer Degradation and Stability*, 186, 109516.
- Wang, Q., & Tuohedi, N. (2020). Polyurethane Foams and Bio-Polyols from Liquefied Cotton Stalk Agricultural Waste. *Sustainability*, 12(10), 4214.
- Wang, S.-X., Zhao, H.-B., Rao, W.-H., Huang, S.-C., Wang, T., Liao, W., & Wang, Y.-Z. (2018). Inherently flame-retardant rigid polyurethane foams with excellent thermal insulation and mechanical properties. *Polymer*, 153, 616-625.

- Wang, Z., Xu, S., Hu, W.-p., & Xie, Y.-j. (2013). Fractionation of the biopolyols from lignocellulosic biomass for the production of rigid foams. *BioEnergy Research*, 6(3), 896-902.
- Wang, Z.-W., & Liu, X.-L. (2008). Medium optimization for antifungal active substances production from a newly isolated *Paenibacillus* sp. using response surface methodology. *Bioresource Technology*, 99(17), 8245-8251.
- Warwel, S. (1999). Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis. *Industrial Crops and Products*, 9(2), 125-132.
- Wendels, S., & Avérus, L. (2021). Biobased polyurethanes for biomedical applications. *Bioactive Materials*, 6(4), 1083-1106.
- Wurtz, A. (1849). On a series of organic alkalies homologous with ammonia. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 34(229), 316-318.
- Xu, J., Xie, X., Wang, J., & Jiang, J. (2016). Directional liquefaction coupling fractionation of lignocellulosic biomass for platform chemicals. *Green Chemistry*, 18(10), 3124-3138.
- Xu, W., & Wang, G. (2015). Synthesis of polyhydric alcohol/ethanol phosphate flame retardant and its application in PU rigid foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(30).
- Xu, Z., Tang, X., Gu, A., & Fang, Z. (2007). Novel preparation and mechanical properties of rigid polyurethane foam/organoclay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 106(1), 439-447.
- Yamada, T., & Ono, H. (2001). Characterization of the products resulting from ethylene glycol liquefaction of cellulose. *Journal of Wood Science*, 47(6), 458-464.
- Yan, Y., Hu, M., & Wang, Z. (2010). Kinetic study on the liquefaction of cornstalk in polyhydric alcohols. *Industrial Crops and Products*, 32(3), 349-352.
- Yan, Y., Pang, H., Yang, X., Zhang, R., & Liao, B. (2008). Preparation and characterization of water-blown polyurethane foams from liquefied cornstalk polyol. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(2), 1099-1111.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Zheng, C., Lee, D. H., & Liang, D. T. (2006). In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. *Energy & Fuels*, 20(1), 388-393.
- Yang, L.-T., Zhao, C.-S., Dai, C.-L., Fu, L.-Y., & Lin, S.-Q. (2012). Thermal and mechanical properties of polyurethane rigid foam based on epoxidized soybean oil. *Journal of Polymers and the Environment*, 20(1), 230-236.
- Yang, R., Hu, W., Xu, L., Song, Y., & Li, J. (2015). Synthesis, mechanical properties and fire behaviors of rigid polyurethane foam with a reactive flame retardant containing phosphazene and phosphate. *Polymer Degradation and Stability*, 122, 102-109.
- Yang, R., Li, M., Zhang, X., & Li, J. (2021). Preparation of a catalyst-free and water-blown rigid polyurethane foam from malic-co-citric acid-based polyols. *Industrial Crops and Products*, 169, 113648.

- Yang, Y. (2007). Thermal conductivity. In *Physical properties of polymers handbook* (pp. 155-163). Springer.
- Ye, L., Zhang, J., Zhao, J., & Tu, S. (2014). Liquefaction of bamboo shoot shell for the production of polyols. *Bioresource Technology*, 153, 147-153.
- Yelwa, J., & Abdullahi, S. (2019). Epoxidation and Hydroxylation of Sunflower Seed Oil. *International Journal of Scientific Research in Chemistry*.
- Yılgin, M., Duranay, N. D., & Pehlivan, D. (2010). Co-pyrolysis of lignite and sugar beet pulp. *Energy Conversion and Management*, 51(5), 1060-1064.
- Yip, J., Chen, M., Szeto, Y., & Yan, S. (2009). Comparative study of liquefaction process and liquefied products from bamboo using different organic solvents. *Bioresource Technology*, 100(24), 6674-6678.
- Zeleke, T. D., & Ayana, Y. M. (2017). Epoxidation of vernonia oil in acidic ion exchange resin. *American Journal of Applied Chemistry*, 5(1), 1-6.
- Zemła, Prociak, A., & Michałowski, S. (2022). Bio-Based Rigid Polyurethane Foams Modified with Phosphorus Flame Retardants. *Polymers*, 14(1), 102.
- Zemła, M., Prociak, A., Michałowski, S., Cabulis, U., Kirpluks, M., & Simakovs, K. (2022). Thermal Insulating Rigid Polyurethane Foams with Bio-Polyol from Rapeseed Oil modified by Phosphorus Additive and Reactive Flame Retardants. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(20), 12386.
- Zhang, Hori, N., & Takemura, A. (2019). Optimization of agricultural wastes liquefaction process and preparing bio-based polyurethane foams by the obtained polyols. *Industrial Crops and Products*, 138, 111455.
- Zhang, Huang, K., Hu, S., Liu, Q., Zhao, X., & Liu, Y. (2017). Improved cell morphology and reduced shrinkage ratio of ETPU beads by reactive blending. *Polymer Testing*, 63, 38-46.
- Zhang, G., Zhang, Q., Wu, Y., Zhang, H., Cao, J., & Han, D. (2017). Effect of auxiliary blowing agents on properties of rigid polyurethane foams based on liquefied products from peanut shell. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(48), 45582.
- Zhang, H., Ding, F., Luo, C., Xiong, L., & Chen, X. (2012). Liquefaction and characterization of acid hydrolysis residue of corncob in polyhydric alcohols. *Industrial Crops and Products*, 39, 47-51.
- Zhang, H., Pang, H., Zhang, L., Chen, X., & Liao, B. (2013). Biodegradability of polyurethane foam from liquefied wood based polyols. *Journal of Polymers and the Environment*, 21(2), 329-334.
- Zhang, K., Hong, Y., Wang, N., & Wang, Y. (2018). Flame retardant polyurethane foam prepared from compatible blends of soybean oil-based polyol and phosphorus containing polyol. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(5), 45779.
- Zhang, L., Zhang, M., Hu, L., & Zhou, Y. (2014). Synthesis of rigid polyurethane foams with castor oil-based flame retardant polyols. *Industrial Crops and Products*, 52, 380-388.
- Zhang, M., Luo, Z., Zhang, J., Chen, S., & Zhou, Y. (2015). Effects of a novel phosphorus–nitrogen flame retardant on rosin-based rigid polyurethane foams. *Polymer Degradation and Stability*, 120, 427-434.

- Zhang, Q., Chen, W., Qu, G., Lin, X., Han, D., Yan, X., & Zhang, H. (2019). Liquefaction of peanut shells with cation exchange resin and sulfuric acid as dual catalyst for the subsequent synthesis of rigid polyurethane foam. *Polymers*, 11(6), 993.
- Zhang, T., Yu, M., Huang, Y., Tan, J., Zhang, M., & Zhu, X. (2022). Design and manufacturing of cost-effective tannin-based polyurethane foam as an efficient and reusable absorbent for oil and solvents. *Industrial Crops and Products*, 189, 115815.
- Zhang, X., Macosko, C., Davis, H., Nikolov, A., & Wasan, D. (1999). Role of silicone surfactant in flexible polyurethane foam. *Journal of colloid and interface science*, 215(2), 270-279.
- Zhang, Y., Liu, Z., Liu, H., Hui, L., Wang, H., & Liu, H. (2019). Characterization of liquefied products from corn stalk and its biomass components by polyhydric alcohols with phosphoric acid. *Carbohydrate Polymers*, 215, 170-178.
- Zhao, H. P., Zhang, J. F., Susan Sun, X., & Hua, D. H. (2008). Syntheses and properties of cross-linked polymers from functionalized triglycerides. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(2), 647-656.
- Zheng, Z.-Q., Liu, Y., Li, D., Wang, L. j., Adhikari, B., & Chen, X. D. (2017). Microwave-driven sugar beet pulp liquefaction in polyhydric alcohols. *International Journal of Food Engineering*, 13(7).
- Zheng, Z.-q., Wang, L.-j., Li, D., Huang, Z.-g., Adhikari, B., & Chen, X. D. (2016). Mechanical and Thermal Properties of Polyurethane Foams from Liquefied Sugar Beet Pulp. *International Journal of Food Engineering*, 12(9), 911-919.
- Zhou, W., Bo, C., Jia, P., Zhou, Y., & Zhang, M. (2019). Effects of tung oil-based polyols on the thermal stability, flame retardancy, and mechanical properties of rigid polyurethane foam. *Polymers*, 11(1), 45.
- Zhu, Z., Rosendahl, L., Toor, S. S., & Chen, G. (2018). Optimizing the conditions for hydrothermal liquefaction of barley straw for bio-crude oil production using response surface methodology. *Science of the Total Environment*, 630, 560-569.
- Zieleniewska, M., Leszczyński, M. K., Kurańska, M., Prociak, A., Szczepkowski, L., Krzyżowska, M., & Ryszkowska, J. (2015). Preparation and characterisation of rigid polyurethane foams using a rapeseed oil-based polyol. *Industrial Crops and Products*, 74, 887-897.
- Ziemiński, K., Romanowska, I., Kowalska-Wentel, M., & Cyran, M. (2014). Effects of hydrothermal pretreatment of sugar beet pulp for methane production. *Bioresource Technology*, 166, 187-193.
- Zou, X., Qin, T., Huang, L., Zhang, X., Yang, Z., & Wang, Y. (2009). Mechanisms and main regularities of biomass liquefaction with alcoholic solvents. *Energy & Fuels*, 23(10), 5213-5218.

ÖZGEÇMİŞ

ORCID ID : 0000-0003-1505-9323

Adı Soyadı : Emre AKDOĞAN

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Bolu Atatürk Lisesi, 2008

Lisans : Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 2014

Yüksek Lisans : Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, 2018

Mesleki Deneyim

Anadolu Üniversitesi, Araştırma Görevlisi, 2017-2018

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Araştırma Görevlisi, 2018-devam ediyor

Yüksek Lisans Tezi

Effects of some additives on the properties of rigid polyurethane foams: flame retardancy, thermal conductivity and compressive strength. Thesis No: 495436

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

- Akdoğan, E., & Erdem, M. (2022). Environmentally-benign rigid polyurethane foam produced from a reactive and phosphorus-functionalized biopolyol: Assessment of physico-mechanical and flame-retardant properties. *Reactive and Functional Polymers*, 177, 105320. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105320>
- Erdem, M., Akdoğan, E., & Bekki, A. (2021). Optimization and characterization studies on ecopolyol production from solvothermal acid-catalyzed liquefaction of sugar beet pulp using response surface methodology. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-16. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01579-7>
- Akdoğan, E., Erdem, M., (2021) Improvement in physico-mechanical and structural properties of rigid polyurethane foam composites by the addition of sugar beet pulp as a reactive filler. *Journal of Polymer Research* 28, 80. <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02445-w>

- Akdoğan, E., Erdem, M., Üreyen, M. E., & Kaya, M. (2020). Synergistic effects of expandable graphite and ammonium pentaborate octahydrate on the flame-retardant, thermal insulation, and mechanical properties of rigid polyurethane foam. *Polymer Composites*, 41(5), 1759-1762. <https://doi.org/10.1002/pc.25494>
- Akdoğan, E., Erdem, M., Üreyen, M. E., & Kaya, M. (2020). Rigid polyurethane foams with halogen-free flame retardants: Thermal insulation, mechanical, and flame retardant properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(1), 47611. <https://doi.org/10.1002/app.47611>

Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

- Erdem, M., Akdoğan, E., Üreyen, M. E., Uysal, O., Kaya, M., & Irmak, C. (2018). Egg shell powder added rigid polyurethane foams: The investigation of their thermal conductivity, compressive strength and fire behaviors [Yumurta Kabuğu Tozu Katkılanmış Sert Poliüretan Köpükler: Termal İletkenlik, Basma Mukavemeti ve Yanma Davranışlarının İncelenmesi] <https://dergipark.org.tr/en/pub/isibted/issue/56379/782446>

Konferans Bildirileri

- Akdoğan, E. & Erdem, M., “Investigation of The Effects of Liquid Flame Retardant Triphenyl Phosphate on The Physico-Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foam” 34. *Ulusal Kimya Kongresi*, Yalova, TURKEY, 01-06 Eylül 2022 (Sözlü Sunum)
- Akdoğan, E. & Erdem, M., “Optimization and characterization studies on the epoxidation reaction parameters of sunflower oil using response surface methodology” IV. *International Agricultural, Biological & Life Science Conference*, Edirne, Turkey, 28-31 Ağustos 2022 (Sözlü Sunum)
- Akdoğan, E., Erdem, M., Üreyen, M., Kaya, M., “The Effects of Halogen-Free Flame Retardants on the Properties of Rigid Polyurethane Foams: Thermal Conductivity, Compressive Strength and Flame Retardancy” VII. *Polymer Science & Technology Congress with International Participation*, Eskişehir, 09-12 Eylül 2018 (Sözlü Sunum)
- Akdoğan, E., Erdem, M., Üreyen, M., E., Uysal, O., Suvacı, E. and Kaya, M. “Several Properties of Rigid Polyurethane Foam Composites Filled with Halogen-

Free Flame Retardant Additives” *Polyurethane Technical Conference*, New Orleans, Louisiana, USA, Ekim 2017 (Poster Sunumu)

- *Akdoğan, E.*, Erdem, M., Üreyen, M., E., Uysal, O., Irmak, C., Suvacı, E., Sayer, G. and Kaya, M. “Effects of Halogen-Free Flame Retardant Additives on The Flame Retardancy, Thermal Insulation and Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foams” *Pure and Applied Chemistry International Conference*, Bangkok, Thailand, Şubat 2017 ((Poster Sunumu)
- Irmak, C., Suvacı, E., Erdem, M., Uysal, O., Sayer, G., Kaya, M. and *Akdoğan, E.* “Effect of Phyllosilicate Type Organoclay Addition on The Properties of Rigid Polyurethane Foam” *Polyurethane Technical Conference*, Baltimore, Maryland USA, Eylül 2016 (Poster Presentation)
- *Akdoğan, E.* and Erdem, M. “Öğütülmüş Kabuğunun Sert Poliüretan Köpük Üzerine Etkilerinin İncelenmesi” *12. Ulusal Kimya Mühendisleri Kongresi* (UKMK), İzmir, Ağustos 2016 (Poster Sunumu)
- Ortaç, K., Erdem, M., Erdem, B. and *Akdoğan, E.* “Farklı Tip Fonksiyonellik İçeren Organik/Inorganik Yapılar ile Kil Modifikasyonu Ve Karakterizasyonu” *27. Ulusal Kimya Kongresi*, Çanakkale, Ağustos 2015 (Sözlü Sunum)