

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

TABİİ KAUÇUK KÖKENLİ POLİÜRETAN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Alaa Eddin ALNAHHAS

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMA
Tez Danışmanı : Dr. Öğr.Üyesi. Kemal KARADENİZ

Kasım 2021

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

TABIİ KAUÇUK KÖKENLİ POLİÜRETAN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Alaa Eddin ALNAHHAS

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 25.11.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

BEYAN

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

Alaa Eddin ALNAHHAS

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin boyunca değerli bilgi ve manevi desteğinden yararlandığım ve etkilendiğim, her zaman sabırlı, bilgili ve destek verici, beni yönlendiren değerli danışman hocam Dr. Öğr.Üyesi. Kemal KARADENİZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında yaşadığım zor zamanlarda yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen aileme ve bütün arkadaşlarıma teşekkür ediyorum.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığı'na (Proje No: 2017-50-02-021) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM 2.

KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Polimerler ve Polimer Türlerine Genel Bakış	3
2.1.1. Polimerlerin sınıflandırması.....	6
2.1.1.1. Yapıya göre sınıflandırma.....	6
2.1.1.2. Mekanizmaya göre sınıflandırma.....	7
2.1.1.2.1. Kamemeli büyüme polimerizasyonu.....	8
2.1.1.2.2. Zincir büyüme polimerizasyonu.....	8
2.1.1.3. Homopolimer ve kopolimer.....	9
2.1.1.4. Polimer zincirinin topolojisine göre sınıflandırma....	9
2.1.1.5. Fiziksel özelliklerine göre sınıflandırma.....	10
2.1.1.6. Kaynaklarına göre sınıflandırma.....	11
2.1.2. Yenilenebilir kaynaklardan polimerlerin üretimi.....	12
2.1.3. Poliüretan üretiminde biokökenli kaynakların kullanımı.....	13

2.2. Poliüretanlar	15
2.2.1. Poliüretan polimerizasyon reaksiyonu.....	18
2.3. Poliüretan Kullanım Alanları.....	21
2.3.1. Pöliüretan köpük olarak kullanımı.....	21
2.3.2. Pöliüretan fiberler olarak kullanımı.....	22
2.3.3. Pöliüretan elastomer olarak kullanımı.....	23
2.3.4. Pöliüretan kaplama olarak kullanımı.....	26
2.4. Pöliüretan Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	26
2.4.1. İzosiyanatlar.....	28
2.4.1.1. İlave reaksiyonu.....	31
2.4.1.2. Dimerzasyon.....	32
2.4.1.3. Yoğunlaşma reaksiyonu.....	32
2.4.1.4. Siklotrimerizasyon.....	32
2.4.1.5. Radikal polimerizasyon.....	32
2.4.1.6. İlave bileşiklerin termal ayrışması.....	33
2.4.2. Polioller.....	33
2.4.2.1. Hidroksil değeri.....	36
2.5. Epoksitler.....	37
2.5.1. Nükleofillerle reaksiyonlar.....	39
2.5.2. Asit katalizli reaksiyonlar.....	39
2.5.3. Doğal kavçuğun epoksitlendirilmesi.....	40

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE YÖNTEM	44
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar	44
3.2. Deneysel Çalışmalar.....	44
3.2.1. Doğal kavçuğun epoksitlendirilmesi.....	44
3.2.2. Tioglikolik asit ile açma.....	46
3.2.3. Elde edilen poliollerden poliüretan sentezi.....	47

BÖLÜM 4.	
DENEYSEL BULGULAR	49
4.1. Poliollere ve Poliüretanlara Ait Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopi Verileri	49
4.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi.....	54
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE SONUÇ	55
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	59

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ENR	: epositlenmiş doğal kauçuk
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
HDPE	: Yüksek yoğunluklu polietilen
IUPAC	: Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği
LDPE	: Düşük yoğunluklu polietilen
MDI	: Metilen difenil diizosiyanat
PTMG	: Poli (tetrametilen eter) glikol
PU	: Poliüretan
TDI	: Toluen diizosiyanat
TGA	: Tiyoglikolik Asit
VO	: Uçucu Organik

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Üretan bağı reaksiyonu.....	1
Şekil 2.1. n blokların tekrarından oluşan şematik polimerlerin yapısı.....	3
Şekil 2.2. Etenin polietilene polimerizasyon reaksiyonu	4
Şekil 2.3. Poliester, (b) poliamide, and (c) poliüretan oluşturma reaksonları.....	4
Şekil 2.4. Domamış olefinik bileşiğin polimerizasyon reaksiyonu.....	5
Şekil 2.5. Halaka açılmasıyla polimerizasyon reaksiyonu.....	5
Şekil 2.6.(a) katılma polimeri, polistiren ve (b) kondenzasyon polimeri, poliester R ₁ ve R ₂ olifenik ya da aromatik grubu olabilir	6
Şekil 2.7. Genel poliüretan reaksiyonu.....	18
Şekil 2.8. Üretan yapısı.....	18
Şekil 2.9. Katalize edilmemiş üretan oluşumu için genel olarak kabul edilen geçiş durumu.....	19
Şekil 2.10. poliüretanların köpük oluşum reaksiyonları.....	21
Şekil 2.11. poliüretan liflerinin üretim reaksiyonu.....	23
Şekil 2.12. allofanat bağı oluşumu.....	24
Şekil 2.13. Diizosiyanat dimerlerinin ayrışması.....	25
Şekil 2.14. İzosiyanat rezonans yapıları.....	27
Şekil 2.15. İzosiyanatların aktif hidrojen bileşikleriyle reaksiyonu.....	27
Şekil 2.16. izosiyanat üretim reaksiyonları.....	28
Şekil 2.17. En yaygın ticari diizosiyanatlar.....	30
Şekil 2.18. izosiyanat ilave reaksiyonu.....	31
Şekil 2.19. Tipik aktif hidrojen bileşikleriyle izosiyanatla ilave ürünleri.....	31
Şekil 2.20. izosiyanat Dimerizasyon.....	32
Şekil 2.21. izosiyanat Yoğunlaşma Reaksiyonu.....	32
Şekil 2.22. izosiyanat Siklotrimerizasyon Reaksiyonu.....	32
Şekil 2.23. izosiyanat Radikal Polimerizasyon.....	32

Şekil 2.24. izosiyanat İlave Bileşiklerin Termal Ayrışması.....	33
Şekil 2.25. Poliüretan elastomerlerin "sert alanları" ve "yumuşak alanları"	34
Şekil 2.26. Esnek bir poliüretan köpüğün varsayımsal çapraz bağlı yapısı.....	35
Şekil 2.27. Sert poliüretan köpüklerde çapraz bağlama.....	36
Şekil 2.28. Önemli döngüsel eterler ve bunların sistematik isimleri.....	38
Şekil 2.29. Prilezhaev'e göre epoksitlerin hazırlanması.....	38
Şekil 2.30. Bartlett'e (Kelebek mekanizması) göre bir peroksi asit ile epoksidasyon mekanizması.....	38
Şekil 2.31. Epoksit halkasının bir nükleofilik saldırıda açılışının arkasındaki mekanizma.....	39
Şekil 2.32. Epoksit halka açılmasının asit katalizinin arkasındaki mekanizma...	40
Şekil 2.33. Cis 1,4-poliizoprenin kimyasal yapısı.....	41
Şekil 2.34. Doğal kauçuğun (a) önceden oluşturulmuş perasit (RCO_3H) ve (b) formik asit (HCOOH) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) reaksiyonundan Üretilenin situ performik asit kullanılarak epoksidasyonu.....	42
Şekil 2.35. Epoksitlenmiş NR'nin çeşitli ikincil değişiklik.....	43
Şekil 3.1. Doğal Kavçuğun (NR) epoksitlendirme düzeneği.....	45
Şekil 3.2. Performik asit oluşum reaksiyonu.....	45
Şekil 3.3. Doğal Kavçuğun (NR) epoksitlendirme reaksiyonu.....	46
Şekil 3.4. Tiyoglikolik asit ile açma reaksiyonu.....	47
Şekil 3.5. Poliöl 2'den poliüretan 2 eldesi.....	48
Şekil 4.1. (a) NR ve (b) ENR'nin FT-IR spektrumları.....	50
Şekil 4.2. poliollere ait FTIR verileri.....	52
Şekil 4.3. Poliöl 2 ve poliüretan 2 'e ait FTIR spektrumları.....	53
Şekil 4.4. Poliöl 2 ve poliüretan 2 'e ait DSC verileri.....	54

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Polimerlerin fiziksel özelliklerine göre sınıflandırma.....	10
Tablo 2.2. Fosil ve Yenilenebilir Kaynaklar.....	12
Tablo 2.3. Poliüretanlar için ABD pazarları (1993 tüketimi, tahmini 3,6 milyar pound)	16
Tablo 2.4. Poliüretan Tüketim Modeli (Amerika Birleşik Devletleri)	17
Tablo 2.5. TDI'nin Fiziksel Özellikleri.....	29
Table 2.6. MDI'nin Fiziksel Özellikleri.....	29
Tablo 4.1. ENR'lerin hesaplanan mol% epoksidasyonu.....	51
Tablo 4.2. NR epoksitin TGA konsantrasyonu ile% dönüşümünün değişimi.....	52

ÖZET

Anahtar kelimeler: Poliüretan, epositlenmiş doğal kauçuk (ENR), epoxy halkasının açması, modife edilmek

Bu çalışma birinci aşamasında, cis-1,4-poliizopren içeren doğal kauçuğun (NR) epoksi halkası oluşturmak üzere formik asit (HCOOH) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) reaksiyonundan üretilen in situ performik asit kullanılarak epoksitletirme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir, hazırlanan epoksitlenmiş Doğal Kauçuk (ENR) Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak % Mol epoksidasyonu, 870 ve 835 cm^{-1} 'de karakteristik piklerinden elde edilen veriler kullanılarak (%46) olarak hesaplandı. Epoksi oranı (46%) ENR karbon tetraklorür içinde çözelti haline getirilerek, epoksi halkası açma reaksiyonu Tioglikolik asit (TGA) ile 3 farklı deneyde TGA oranı değiştirerek (0,25-0,5-0,75 mol) gerçekleştirilmiştir, tepkimeden önce ve sonra ENR'nin % epoksit değeri sırayla (4.98, 15.66, 21.86) (FT-IR) karakteristik pikleri kullanarak hesaplanmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında, çıkan polioliu % epoksit değeri (15.66) olan (poliol-2) izosiyanat grubu taşıyan 4,4'-metilen bis (fenil izosiyanat) (MDI) ile reaksiyona sokarak, bitkisel kökenli yeni poliüretan sentezlenmiştir.

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi'nde poliüretanın karakteristik pikleri 2312 cm^{-1} 'de izosiyanatların ve 1736, 1608, 1570 ve 1520 cm^{-1} 'de polimerize üretanların gözlemlendi, ayrıca Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ölçümlerinde Poliol-2'den hazırlanan PU-2'nin camsı geçiş sıcaklığı 68°C de olduğunu PU oluşumunu doğruladı. Son olarak (TGA) oranının artmasıyla (0,25-0,5-0,75 mol) Poliüretan fiziksel özelliklerinde (solventte çözünürlük ve esnekliği) gerileme görülmüştür.

SYNTHESIS OF NATURAL RUBBER-BASED POLYURETHANE

SUMMARY

Keywords: Polyurethane, epoxidized natural rubber (ENR), epoxy ring opening, modification

In the first step of this study, epoxidation reaction was carried out by using in situ performic acid produced from the reaction of formic acid (HCOOH) and hydrogen peroxide (H₂O₂) to form epoxy ring of natural rubber (NR) containing cis-1,4-polyisoprene. Mole % epoxidation was calculated using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) as (46%) using data from characteristic peaks at 870 and 835 cm⁻¹. Epoxy ratio (46%) ENR then dissolved in carbon tetrachloride, epoxy ring opening reaction was performed with Thioglycolic acid (TGA) in 3 different experiments by changing the TGA ratio as (0.25-0.5-0.75 mol), before and after the reaction. The % epoxide value of ENR was calculated using the (FT-IR) characteristic peaks as (4.98, 15.66, 21.86) respectively. In the second step of this study, a new bio-based polyurethane was synthesized by reacting the polyol with (15.66) epoxide ratio (polyol-2) with isocyanate group holder 4,4'-methylene bis (phenyl isocyanate) (MDI).

In Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, characteristic peaks of polyurethane were observed at 2312 cm⁻¹ of isocyanates and polymerized urethanes at 1736, 1608, 1570 and 1520 cm⁻¹, also in Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements prepared from Polyol-2. The glass transition temperature of PU-2 was at 68°C, confirming the formation of PU. Finally, with the increase of the (TGA) ratio (0.25-0.5-0.75 mol), the physical properties of polyurethane (solvent solubility and flexibility) decreased.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

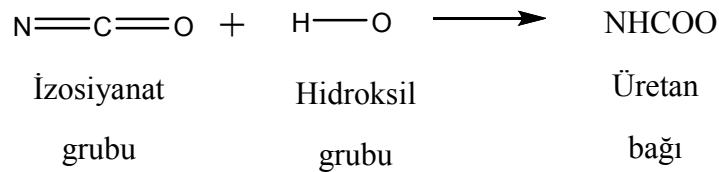
KYOTO protokolün tavsiyeleri, ham petrole bağlı olmayı istememekle birlikte araştırmacıların ilgisini biokütle kaynaklarına yönlendirildi [1].

Sanayide hammadde olarak kullanılacak kimyasallar biokütleden türetmeler çeşitli yollarla sağlanmıştır [2].

Bu amaçla çok yönlü özellikler, ayrıca sanayide geniş uygulama alanına sahip poliüretan (PU) üzerinde bioküttele bolluk ve devamlılık sağlayan seçeneklerden türetmek için çalışmalar gerçekleştirildi [3].

Poliüretanlar, moleküler omurgasında zincirin geri kalan kısmı kimyasal bileşimine bakılmaksızın, çok sayıda üretan grubu içeren polimerleri barındırır, bu nedenle, tipik bir poliüretan, üretan bağlantılarına ek olarak alifatik ve aromatik hidrokarbonlar içerebilir [4].

Üretanların kimyası, organik izosyanatlar ve aktif hydrogen ihtiva eden maddelerin reaksiyona girmesinden ibarettir [4].



Şekil 1.1. Üretan bağı reaksiyonu

Yapmış olduğumuz çalışmada yeni biokökenli poliüretan (PU) elde etmek için epoksitlendirilmiş doğal kavçuğu (ENR) tioglikolik asit (TGA) ile halka açma reaksiyonu gerçekleştirildi, elde edilen poliolu metil diizosiyanat (MDI) ile işlem yaparak poliüretanı yapıldı ve incelendi.

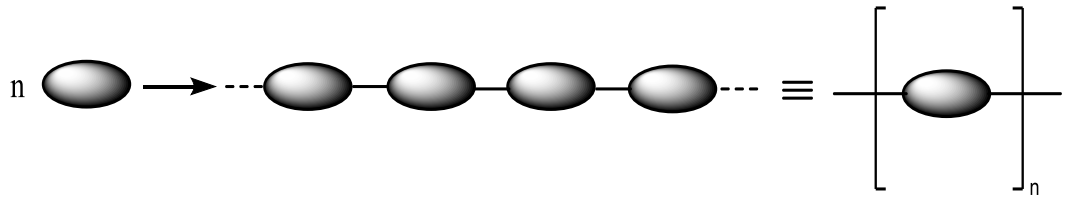
BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Pek çok kimya alanı arasında, polimer bilimi yeni bir alan olduğu söylenebilir. Polimerik malzemelerin sistematik bir şekilde anlaşılabilmesi için Herman Staudinger'in (1926) öncü çalışması temel oluşturmuştur [5].

Hızlı gelişen bu alan, Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC)'ne göre polimer kimyası, kimyanın ana bölümlerden biri olmuştur [6].

2.1. Polimerler ve Polimer Türlerine Genel Bakış

Polimer terimi, monomerler adı verilen bloklar ve genellikle kovalent bağlarla bağlanan bir dizi yapıdan oluşan molekülleri ifade eder. Yunanca'dan türetilen Poli (çok) anlamına gelirken mono (tek) anlamına gelir.



Şekil 2.1. n blokların tekrarından oluşan şematik polimerlerinin yapısı. [5]

Polimerlerin tanımının karşılığı için tekrar edilmesi gereken birimlerin sayısında kesin bir sınır yoktur.

Polimerizasyon, reaksiyonun bir örneği; etenin polietileni oluşturma reaksiyonudur. Bu reaksiyonda, etilenin çift bağı C=C tek bir bağa çevirilir.



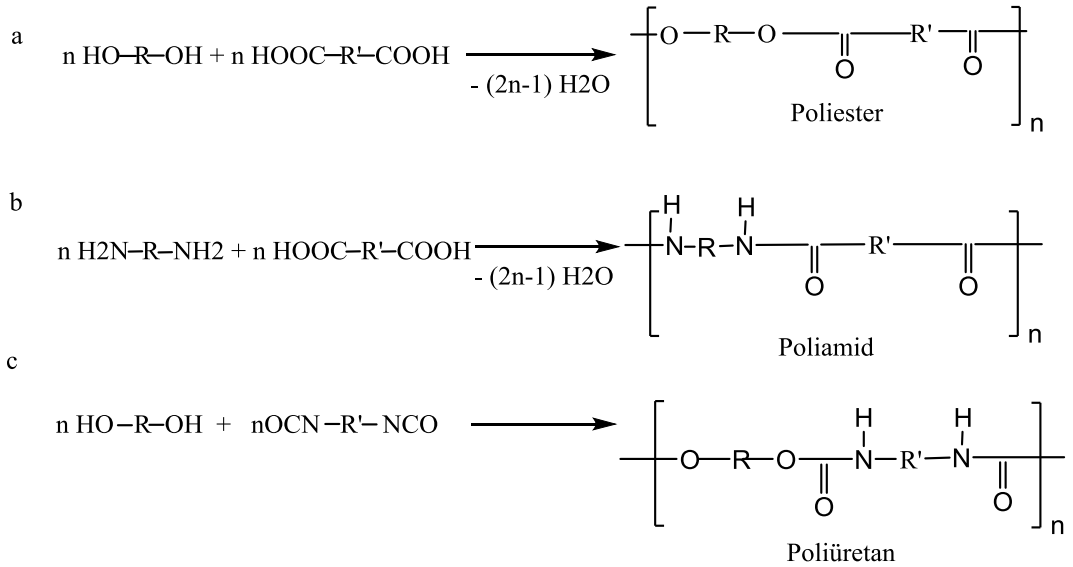
Şekil 2.2. etenin polietilene polimerizasyon reaksiyonu

Genel olarak, polimerizasyon derecesi (n sayısı) yeterince yüksek olması gerekir ki ortaya çıkan molekülün fizikokimyasal özellikleri tekrarlanan blokların her birinin ilave edilmesi ile birlikte artık önemli ölçüde değişmez.

Bu tanımları karşılamayan makromoleküller tekrarlanan blok sayısı az olduğu için oligomerler terimi kullanılır. Oligo (az) anlamına gelir [5].

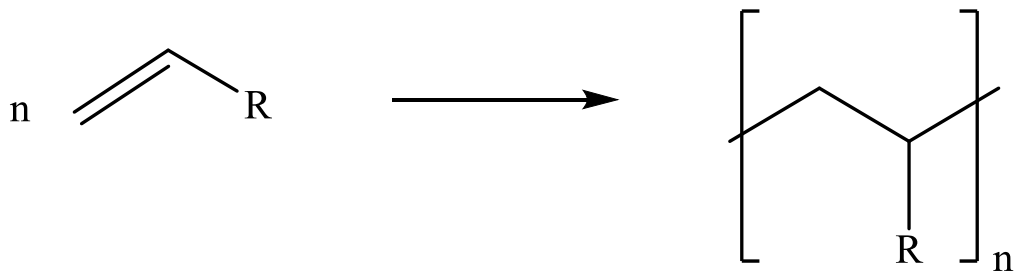
Polimerlerin sentezi çeşitli kriterlere göre sınıflandırılabilir. Monomerlerin polimerizasyon reaksiyonunda polimer zincirlerinin oluşturulma şekline bağlı olarak, kademeli-büyüme (step-growth) ile zincir-büyüme (chain-growth) reaksiyonları olarak iki çeşide ayrılır.

Kademeli-büyüm reaksiyonlarında; polimerizasyon işleminde prensip olarak kiyasal bir bağ oluşturabilen iki fonksiyonel grubuna sahip olan tüm organik bileşiklere uygulanabilir. Örneğin; ester, amid veya üretan bağlarıdır.

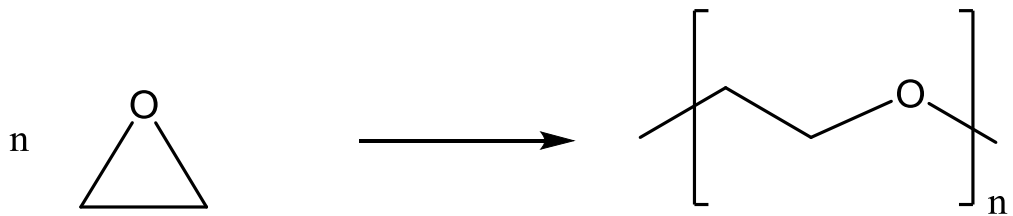


Şekil 2.3. (a) poliester, (b) polyamide, and (c) polyurethane oluşturma reaksiyonları

Zincir-büyüme reaksiyonlarında; polimerizasyon reaksiyonları polimerize edilebilir bir grubu özellikle olefinik bir çift bağ veya bir halkanın açılmasıyla gerçekleşir. Zincir büyüme kriterin temeli, (genellikle yüksek enerjili ve kararsız) bir aktif parçacık monomer birimine eklenebilmesi ve aktif karakterini yeni dahil edilen birime aktarabilmesidir. Böylece büyüyen zincir sürekli ek monomer ekler. Monomer kalmayana kadar veya yan reaksiyonlar meydana gelene kadar polimerizasyon reaksiyonu devam eder.



Şekil 2.4. Doymamış olefinik bileşiğin polimerizasyon reaksiyonu



Şekil 2.5. Halaka açılmasıyla polimerizasyon reaksiyonu

Polimerleri isimlendirirken monomerin adına veya parantez içinde tekrarlanan Poli ön eki ile beraber birim adına dayanır, Öreğin; poli (stiren) stirenden üretilir.

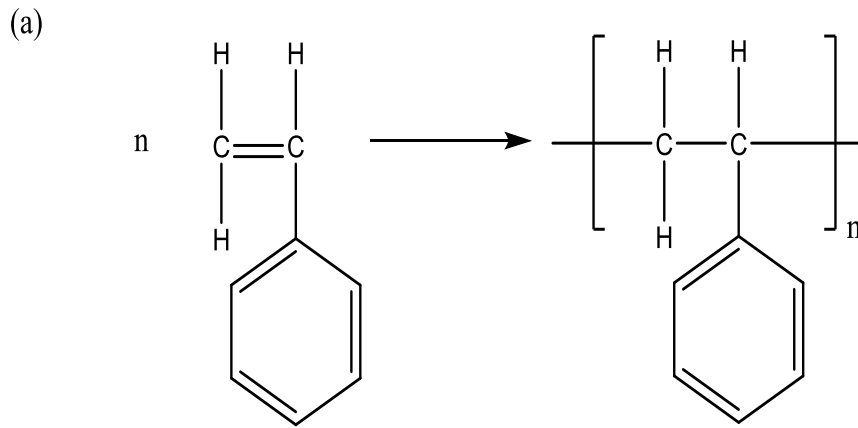
Monomerin adını mı yoksa tekrarlanan birim adının mı kullanılması isteğe bağlı olması oldukça yaygındır [5].

2.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması

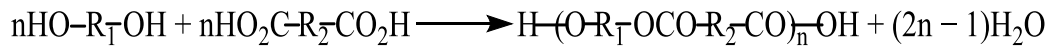
Polimerlerin çok yönlülüğü göz önüne alındığında, farklı kriterlere göre sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmalardan bazıları;

2.1.1.1. Yapıya göre sınıflandırma

Bu kriter en eski ve en önemli sınıflandırmalardan biridir. Polimerler; katılma ve kondenzasyon polimerleri olarak iki ana gruba ayrılır, polistiren bir katılma polimeri ve poliester bir kondenzasyon polimeri olarak örnek verilir. Şekil 2.6.'da gösterilen reaksiyonlarla üretilmektedir.



(b)



Şekil 2.6. (a) katılma plimeri, polistiren ve (b) kondenzasyon polimeri, poliester R1 ve R2 olifenik ya da aromatik grubu olabilir

Her iki durumda da parantez içinde gösterilen ana ürünlerdeki yapıya yenilenen birim denilmektedir.

Katılma polimerinde tekrarlanan birim monomerinkiyle aynı yapıya sahiptir, aralarındaki tek fark kimyasal bağların monomerine göre değişim göstermesidir.

Öte yandan, kondenzasyon polimerinde tekrarlanan birimi oluşturmak için monomerin reaksiyona girdiğinde bazı atomları kondenzasyon bileşiği olarak kaybolur.

Bir diol ve bir dizosiyanat arasındaki reaksiyonla sentezlenen poliüretandan herhangi bir kondenzasyon bileşiği kaybolmaz. Ancak kimyası ve yapısı gereğince katılma polimerlerden kodenzasyon polimerlerle daha fazla ortak noktaya sahiptir.

Bu nedenle kondenzasyon polimerlerinden biri olarak sınıflandırılması için aşağıdaki koşullardan birini sağlaması gerekir;

- Sentezler sırasında monomerin bazı atomları küçük bir molekül olarak kaybolması.
- Ester, üretan, amid veya eter gibi ana polimer zinciri fonksiyonel grupları içermesidir.

Bir polimer bu kriterlerin hiçbirini karşılamaması durumunda katılma polimeri kabul edilir.

2.1.1.2. Mekanizmaya göre sınıflandırma

Polimerizasyon reaksiyonunun mekanizmasının kinetiğine dayalı olarak bir polimerin ana sınıflandırmalarından biridir.

Polimerizasyonları iki kategoriye ayırır:

- Kademeli-büyüme polimerizasyon.
- Zincir-büyüme polimerizasyon.

2.1.1.2.1. Kademeli-büyüme polimerizasyon

Aşağıdaki işlemi görerek karakterize edilir;

- İkili işlevsel grubu olan monomer AB tipinden veya iki monomer iki işlevsel grupları AA ve BB tipinden olması gerekir.
- Polimerin büyümesi kademeli olarak gerçekleşir; her kademede iki monomerin veya iki zincirin fonksiyonel grupları arasında bir reaksiyon gerçekleşir.
- Polimer zinciri nispeten yavaş ve kademeli bir şekilde artar.
- Reaksiyona girmemiş farklı fonksiyonel gruplara sahip olan herhangi iki tür arasında reaksiyon gerçekleşir.
- Monomer, reaksiyonun ilk basamaklarında kaybolur.
- Dönüşüm seviyesi, reaksiyona giren fonksiyonel gruplarına göre ölçülür.

2.1.1.2.2. Zincir-büyüme polimerizasyon

Aşağıdaki işlemi görerek karakterize edilir;

- Aktif merkez jeneratörü gerektirir (genellikle serbest radikal, anyonlar veya katyonlar cinsinden bir başlatıcı).
- Zincir büyümesi aktif merkezin yayılmasıyla gerçekleşir (polimer zincirindeki aktif merkezin monomer ile reaksiyonu).
- Monomer yalnızca aktif merkezle reaksiyona girer (başka monomerlerle değil).

- Herhangi bir zamanda reaksiyonun içeriği bunlardan oluşmaktadır; reaksiyona girmemiş monomer, reaksiyona girmemiş başlatıcı ve yüksek ağırlıklı polimer. Orta büyüklükteki türler (dimer, trimer, vb..) önemli miktarda bulunmaz.
- Dönüşüm seviyesi, polimerin zincirine dahil edilmiş monomerlerin açısından ölçülür.

2.1.1.3. Homopolimerler ve kopolimerler

Tek tip monomer veya tekrarlanan birim makromolekülü oluşturursa (zincir uçlarını dikkate almadan) polimerik madde homopolimer olarak adlandırılır.

Öte yandan, birden fazla tipten tekrarlanan birim makromolekülde mevcut ise polimerik maddeye kopolimer denilir.

Bazı özel durumlarda üretilen ve reaksiyon karışımında üç farklı monomer veya tekrarlanan birim içeren makromolekül, terpolimer olarak adlandırılır.

Makromolekülde iki veya daha fazla tipten tekrarlanan birimlerin sıralamasına göre, rastgele, blok, alternatif vb. gibi farklı polimer türleri vardır.

2.1.1.4. Polimer zincirinin topolojisine göre sınıflandırma

Aynı kimyasal bileşime sahip iki polimer, ancak farklı zincir topolojisi, kristallik, fiziksel özellikler, reolojik davranış vb. derin farklılıklar gösterebilir. Örneğin; LDPE ve HDPE'nin yoğunluk, kristallik farklılıklarının yanı sıra mekanik ve reolojik özelliklerin farklılığı polimer zinciri boyunca uzun ve kısa dalların varlığından kaynaklanır.

Doğrusal zincirler; dalları olmayan zincirlerdir. Dallı zincirler; ana zincir boyunca en az bir dalı olan zincirlerdir.

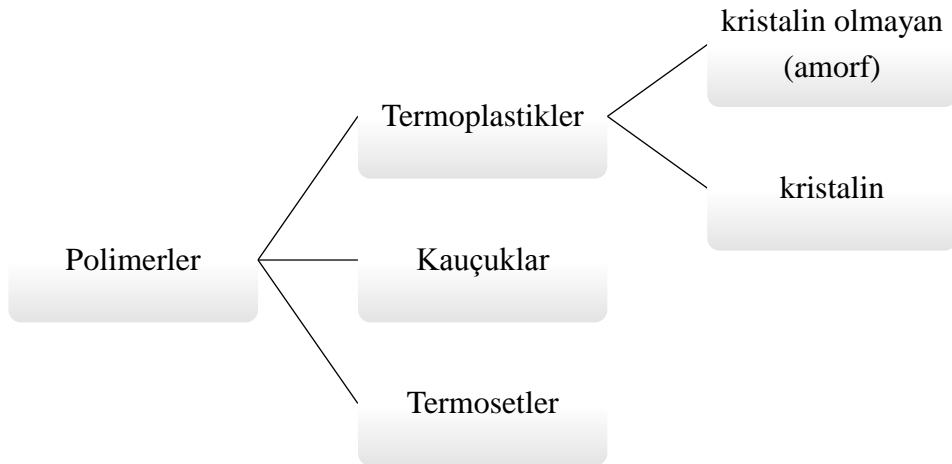
Eğer dalları oluşturan tekrarlanan birimler (monomer) ana polimer zincirindekilerden farklı ise, dallı polimer aşı (graft) kopolimeridir. Çapraz bağlı polimerler üç boyutlu ağ oluşturan polimerlerdir [7].

2.1.1.5. Fiziksel özelliklerine göre sınıflandırma

Bu sınıflandırmada aynı zamanda altta yatan moleküler yapısını yansıtmaya avantajına sahiptir. Bu sınıflandırma Tablo 2.1.'de özetlenmiştir.

Termoplastikler, kauçuklar ve termosetler olarak üç gruba ayrılır. Ek olarak termoplastikler kristalin olanlara veya kristalin olmayanlara (amorf) ayrılır.

Tablo 2.1. polimerlerin fiziksel özelliklerine göre sınıflandırma.



Termoplastikler genellikle 'plastik' olarak adlandırılır, doğrusal veya dallı polimerlerden oluşup ısı uygulamasıyla eritilirler. Geleneksel teknikler kullanarak kalıplanabilir ve zamanımızda kullanılan en büyük polimer yığını oluştururlar.

Termoplastikler alt gruplara ayrılabilir, soğutulduktan sonra kristalleşenler ve kristalleşmeyenler normal polimer camlarında kullanılır.

Polimerlerin kristalleşme yeteneği, dallanma derecesi ve moleküllerin düzenliliği gibi birçok faktöre bağlıdır.

Kauçuklar, elastomerik özellikler gösteren malzemelerdir, yani kolayca uzantılara erişebilir ve stres serbest bırakıldığında normal durumuna geri dönebilir. Bu son derece önemli ve kullanışlı özelliği, polimerin moleküler yapısının bir yansımasıdır. Hafif çapraz bağlı bir makromoleküler ağından oluşur.

Moleküler deformasyon işlem sırasında, Moleküler birbirlerinden kayar, ancak çapraz bağlantılar kalıcı akışı engeller ve moleküler stresin giderilmesiyle orijinal konumlarına geri döner. Çapraz bağlantıların varlığı bir kavçuğu eritmenin imkânsız olduğu anlamına gelir.

Termosetler, yığın şekilde çapraz bağlı polimerlerdir. Normalde sert ve katıdır. Üç boyutlu molekül ağlarından oluşurlar ve kauçuklar gibi ısı uygulamasında erimek yerine bozular. Yaygın termoset polimerler arasında fenol-formaldehit, üre-formaldehit reçineleri ve epoxy reçineleri gibi yüksek performanslı yapıştırıcılar bulunmaktadır [8].

2.1.1.6. Kaynaklarına göre sınıflandırma

Polimerik maddelerin sınıflandırılmasında başka bir olası, maddelerin ya da tekrarlanan birimin kaynaklarına göre olabilir.

Bu anlamda doğal polimerler doğada oluşmaları halinde veya sentetik polimerler bir kimya laboratuvarında sentezlenmiş halinde ikiye ayırabilir.

Ayrıca sentetik polimerlerin zincirinin omurgasında karbon atomlarının varlığına veya yokluğuna göre organik ve inorganik polimerler arasında ayırt edebiliriz [7].

Doğal polimerler kaynaklarına göre altı ana sınıflandırmaya ayırabilir; proteinler, polisakkaritler, polinükleotitler, poliizoprenler, polyester ve lignin [9].

2.1.2. Yenilenebilir kaynaklardan polimerlerin üretimi

Yakıt kıtlığı ve çevredeki atık birikimi, alternatif kaynaklara ve özellikle hem bir enerji kaynağı hem de polimerler ve plastikler için hammadde olarak yenilenebilir kaynakların kullanımına yönelik dünya çapında bir ilgi yaratmaktadır.

Biyokütle stoklarının daha geniş kullanımı için artan bir baskı vardır. Yeryüzünde üretilen toplam biyokütlenin yaklaşık 170 milyar ton olduğu tahmin edilmektedir ve bunun %4'ten daha az bir kısmı kullanılmaktadır [10].

Tablo 2.2. Fosil ve Yenilenebilir Kaynaklar

Biyokütle	Tüketim ^a	Rezervler ^b
Yenilenebilir biyokütle ^a	6.0	170
	3.2	135
Doğal gaz	1,900 ^d	140,000 ^d
Kömür	3.4	850

^a Aksi belirtilmedikçe milyarlarca metrik ton / yıl, ^b Aksi belirtilmedikçe milyarlarca metrik ton, ^c fotosentetik işlem yoluyla, ^d Metreküp.

"Yenilenebilir kaynaklardan polimerler" terimi, yetiştirildikleri gibi polimerik karakterde olan, geleneksel veya enzimatik sentetik prosedürlerle polimerik malzemelere dönüştürülebilen doğal ürünleri ifade eder. Bu nedenle, bu başlık altında, plastik üretimi için doğal polimerler doğrudan hammadde olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca yapay polimerler; önceden oluşturulmuş doğal polimerlerin kimyasal modifikasyonu veya yenilenebilir kaynaklardan elde edilen monomerlerin polimerizasyonu ile elde edilmektedirler. Geleneksel doğal malzeme, selüloz, nişasta, deri, yün, ipek, proteinler, doğal kauçuk, sakızlar ve bitkisel yağ bağlayıcıları içermektedir.

Şu anda petrolden elde edilen plastiklerin sunduğu kullanımların çoğu, uzun bir ömrü olan ve neredeyse yok edilmez özelliğine sahiptir. Yeni biyo-plastikler, sentetik olanların yerine geçecek gibi değil, ancak biyo-plastikler tüketim sonrası öğelerin bertarafının yönetimine özgü maliyeti düşürerek bozulmanın belirli uygulamalarda bir artı oluşturduğu için daha uygun seçenekler olarak sunulmaktadır. Bu, pazarlama çabalarının tüm plastik endüstrisine yeni bir malzeme sunmak yerine belirli ürünlere odaklanması gerektiğini göstermektedir.

Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerler, bahsedilen polimerler dışında şunları içerir: selüloz, nişasta, kitosan, lignin gibi poli-sakaritler ve yün, ipek ve jelatin gibi proteinler, yağlar ve mikrobiyal poli esterler barındırmaktadır. Ve Yenilenebilir kaynaklardan türetilen polimerler, üretim yöntemine göre de sınıflandırılması mümkün olabilmektedir.

Birinci kategori, doğal malzemelerden, özellikle karbonhidratlar, aromatik bitki ürünleri, poliizoprenler ve proteinler gibi bitkilerden doğrudan çıkarılan polimerleri kapsar. Doğal polimerler veya biyopolimerler, doğada canlı organizmalar veya bitkiler tarafından karbondioksit tüketimini içeren biyosentetik süreçler yoluyla üretilir. Doğal polimerler nihayetinde bozulur ve kaynakların sürekli geri dönüştürülmesiyle doğada çözülür. "Doğal" polimerler lehine görüşler şunlardır: biyolojik olarak parçalanabilirlik, yenilenebilirlik, geri dönüştürülebilirlik, atık üretmeme, sera etkisi üzerinde tarafsızlık ve işlevsellik. Ancak, bazı durumlarda kauçuk, lignin gibi doğal polimerler, polimerlere göre hızlı bozulma kriterlerini sentetik karşılamayacak kadar yavaş bir biyolojik bozulma oranına sahiptir. Bununla birlikte, doğada üretildikleri için ve kötü bir şekilde sunulan bazı sentetik polimerler gibi olmadıklarından dolayı, biyolojik sisteminin bozulmasına karşın büyük bir endişe yaratmamaktadır.

2.1.3. Poliüretan üretiminde biyo-kökenli kaynakların kullanımı

Poliüretanlar, uygulama sahasındaki yapı tasarımının esnekliği nedeniyle en güncel çok yönlü polimerlerdir. Ağırlıklı olarak ayakkabı, ambalaj, otomotiv endüstrisi ve mobilya montajında sert ve esnek köpükler, kaplamalar, yapıştırıcılar, sızdırmazlık

malzemeleri, elastomerler ve bağlayıcılar şeklinde kullanılırlar. Üreticiler ve tüketiciler arasında artan çevresel farkındalık, PU sentezi için petrokimyasallar yerine biyokütle kaynaklarına büyük ilgi ve araştırmaya yol açmıştır.

Poliüretan (PU) üretimi sırasında kullanılan biyo-kökenli kaynaklar, son yıllarda yaygın olarak kullanılmış ve petrokimyasalların yerini almıştır.

Bio-kökenli PU Düşük çevresel etkileri nedeniyle, kolay kullanılabilirlik, düşük maliyet ve biyolojik olarak parçalanabilirlik özelliklerinden dolayı tercih sebebi olmuştur. "Çevre dostu" PU üretimi için kullanılan polioller Biyo-kökenli kaynaklardan sentezlenir. Örneğin bitkisel yağlar (hurma yağı, hint yağı, jatropha yağı, soya fasulyesi yağı gibi), laktik asit, patates nişastası ve diğer biyolojik olarak yenilenebilir kaynaklar. Çeşitli yenilenebilir kaynaklardan Biyo-kökenli PU üretilmiştir [11] [12].

Bitkiler ve ağaçlar gibi sürdürülebilir kaynaklardan biyo-bazlı PU üretimi, yenilenemeyen hammaddelerin azalması nedeniyle yeni bir araştırma alanı olmuştur.

Epoksidasyon, bitkisel yağlarda (VO'lar) olduğu gibi [13] poliollerin sentezinin ana yoludur ve bunu halka açma reaksiyonları izler. Biyo-türetilmiş polioller, mükemmel yapışma, çizilme direnci, kuru dokunuş, parlaklık, esneklik, çarma direnci ve çapraz kesim yapışma özelliklerine sahip PU üretimi için kullanılır. Ayrıca petrolden elde edilen PU ile benzer fiziksel özelliklere ve hatta bazı durumlarda daha yüksek gerilme mukavemetine sahip PU verir.

Biyo bazlı PU kaplamalar gelecekteki zorluklar için bir çözüm sunar çünkü gelecekte örneğin kâğıt, ambalaj, ilaç ve tekstil endüstrisi için yeni ürünler oluşturulabilir. Bazı ileri görüşlü kimya şirketleri, biyo-temelli araştırmaya yıllar önce başlamıştı ve hatta bazı şirketler biyo-temelli uygulamayı gelecek için bir strateji olarak belirlemiştir [14].

2.2. Poliüretanlar

Poliüretanın PU keşfi, Otto Bayer ve I.G.'nin laboratuvarlarındaki iş arkadaşları tarafından 1937 yılına kadar uzanıyor.

İlk çalışmalar, alifatik diizosiyanat ve glikolden elde edilen PU'nun ilginç özellikleri gerçekleştirilinceye kadar, alifatik diizosiyanat ve diamin oluşturan poliüreden elde edilen PU ürünlerine odaklandı [15].

PU üretiminin, 1952 yılında (II. Dünya Savaşından sonra), ticari ölçekte toluen diizosiyanat (TDI) ve polyester poliollerinden yapılmasını hemen sonra poliizosiyanatlar ticari olarak temin edilebilir hale geldi. Sonraki yıllarda (1952-1954), Bayer tarafından farklı polyester-poliizosiyanat sistemleri geliştirilmiştir. Düşük maliyet, kullanım kolaylığı ve birincisine göre geliştirilmiş hidrolitik stabilite gibi çeşitli avantajları nedeniyle, polyester poliollerin yerini yavaş yavaş polieter polioller almıştır.

Poli (tetrametilen eter) glikol (PTMG), DuPont tarafından 1956'da piyasada bulunan ilk polieter polioller olarak tetrahidrofuranı polimerize ederek piyasaya sürüldü.

PU, esnek PU köpüklerden (1960) sert PU köpüklere (poliizosiyanurat köpükler-1967) çeşitli şişirme ajanları, polieter polioller ve poli metilen difenil diizosiyanat (PMDI) gibi polimerik izosiyanat kullanılabilir hale geldikçe gelişti. Bu PMDI bazlı PU köpükler, iyi bir termal direnç ve alev geciktirme özelliği gösterdi.

1969'da PU Reaksiyon Enjeksiyonlu Kalıplama [PU RIM] teknolojisi tanıtıldı ve bu teknoloji 1983'te Amerika Birleşik Devletleri'ndeki ilk plastik gövdeli otomobili veren yüksek performanslı PU malzeme üreten Güçlendirilmiş Reaksiyon Enjeksiyonlu Kalıplamaya [RRIM] kadar ilerledi.

1990'larda, kloroalkanların şişirici ajan olarak kullanılmasının tehlikelerine karşı artan farkındalık nedeniyle (Montreal protokolü, 1987), diğer şişirici maddeleri (örneğin,

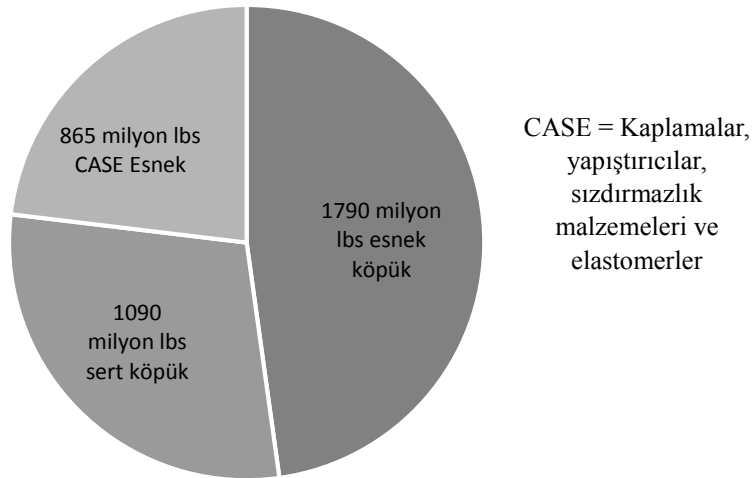
karbon dioksit, pentan, 1,1,1,2-tetrafloroetan, 1,1,1,3,3-pentafloropropan) piyasaya sürüldü.

Aynı zamanda, hızlı tepkime ile neme karşı duyarsız olmasının önemli avantajlarını taşıyan iki komponentli PU, PU-poliüre, sprey kaplama teknolojisi ön plana çıkmıştır. PU'nun geliştirilmesi için bitkisel yağ bazlı poliollerin kullanılması stratejisini geliştirildi. Bugün PU dünyası, çeşitli alanlarda çok yönlü uygulamalarla PU hibritlerinden, PU kompozitlerinden, izosiyanatsız PU'dan çok yol kat etti. PU'ya olan ilgi, basit sentez ve uygulama protokolü, basit (az) temel reaktanlar ve nihai ürünün üstün özellikleri nedeniyle ortaya çıkmıştır [15].

Dünya çapında poliüretan talebinin 2010 yılında 17 milyar pound'a veya toplam dünya plastik tüketiminin yaklaşık %5'ine yaklaştığı tahmin edilmektedir. Poliüretanlar, bir uzmanlık alanı olarak kabul edilmekle birlikte, toplam hacimde yalnızca polietilen, PVC, polipropilen ve polistiren gibi büyük hacimli ticari plastiklerin arkasındadır.

2010 yılında ABD poliüretan pazarının yaklaşık 5 milyar pound olduğu ve yılda %4'e yakın bir oranda arttığı tahmin edilmektedir. Tablo 2.3.'te poliüretan kullanımının dağılımını göstermektedir;

Tablo 2.3. Poliüretanlar için ABD pazarları (1993 tüketimi, tahmini 3,6 milyar pound).



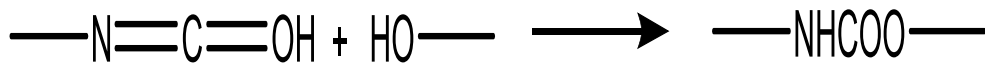
Tablo 2.3.'te görüldüğü gibi, poliüretanların çoğu esnek köpüklerin üretiminde kullanılır, ardından sert köpükler ve elastomerler gelir. Poliüretanların şaşırtıcı bir kısmı (%14,1), koruyucu ve dekoratif kaplamalar, yapıştırıcılar, dolgular, sızdırmazlık malzemeleri vb. gibi özel uygulamalar için kullanılır. Koruyucu ve dekoratif poliüretan kaplamalar ahşap, plastik, metal, deri ve tekstil ürünleri dahil olmak üzere çok çeşitli yüzeylerde kullanılmaktadır.

Tablo 2.4. Poliüretan Tüketim Modeli (Amerika Birleşik Devletleri)

Poliüretan Tüketim Modeli (Amerika Birleşik Devletleri)	
Piyasalar	Milyon Pound
Esnek köpük:	
Yatak	240
Mobilya	742
Halı altlığı	194
Ulaşım	401
Diğer	182
Toplam	1759
Sert köpük:	
Bina yalıtımı	519
Soğutma	195
Endüstriyel izolasyon	92
Ambalaj	88
Ulaşım	57
Diğer	77
Toplam	1028
RIM elastomerleri:	
Ulaşım	134
Diğer	76
Elastomerler	71
Diğerleri (sızdırmazlık malzemeleri, yapıştırıcılar, kaplamalar)	553
Toplam	834
Genel toplam	3621

Tablo 2.3., Amerika Birleşik Devletleri'ndeki poliüretan tüketim modelinin bir dökümünü sunmaktadır. Poliüretan pazarı hem hammadde hem de nihai kullanım olmak üzere birçok ürünün dünya çapında ticareti yapıldığı için bir dünya pazarı olarak düşünülebilir. İstatistikler bulunmamakla birlikte, Kuzey Amerika pazarının dünya poliüretan tüketiminin yaklaşık %28'ini oluşturduğunu rahatlıkla söyleyebiliriz [4].

Poliüretanlar kondenzasyon termoset polimerlerdir, di-izosiyanatlardan ve çok sayıda hidroksi grubu içeren çok işlevli bileşiklerden oluşur.

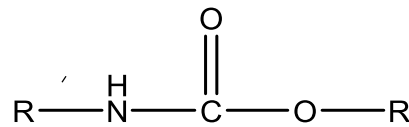


Şekil 2.7. Genel poliüretan reaksiyonu

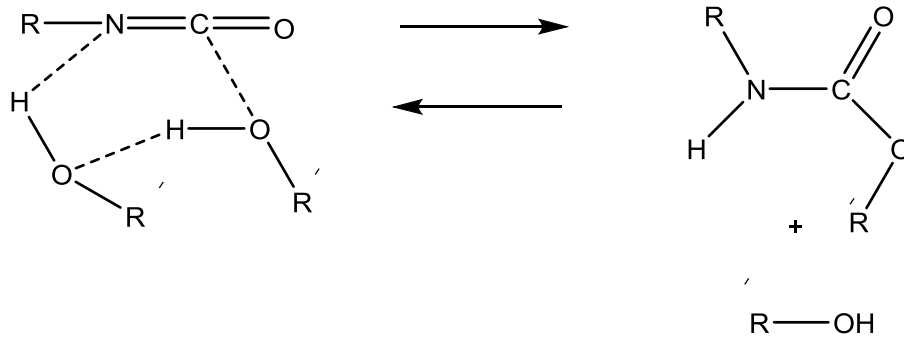
Poliüretan denildiğinde, bu malzemelerin makromolekülün omurgasında üretan grupları (-NHCOO-) içerdiğini ima edecek şekilde alınsa da büyük ticari kullanımdaki poliüretanlar için bu doğru değildir. Bu tür malzemeler için ilk makromolekül, bir polyester veya polieter olma eğilimindedir; bir poliüretan yapının oluşumu sadece çapraz bağlardan ibarttır. [16].

2.2.1. Poliüretan polimerizasyon reaksiyonu

Izosiyanatlar, reaktif türler olup oda sıcaklığında izosiyanat hidroksil ile nispeten yavaş reaksiyona girer. Bir dereceye kadar, yavaş hızın nedeni, nispeten apolar ve daha yoğun izosiyanat fazı ile nispeten polar ve daha az yoğun poliol fazının arasındaki (hidroksil bileşenleri) uyumsuzluğunun bir yansımasıdır. Bununla birlikte, bir yüzey aktif madde ile faz uyumlu olduğunda bile, reaksiyon oda sıcaklığında yavaştır. Genel olarak, basitçe birbirlerinin üstüste oturmalarına izin verildiğinde, bir hidroksil ünitesi ve bir izosiyanat yavaşça üretan oluşturacaktır [17].



Şekil 2.8. Üretan yapısı



Şekil 2.9. Katalize edilmemiş üretan oluşumu için genel olarak kabul edilen geçiş durumu.

Katalizör yokluğunda, üretan oluşumunun geçiş durumu boyunca altı üyeli bir halka ile ilerlediğine inanılmaktadır (Şekil 2.9.).

Poliüretanlar, izosiyanatların hidroksillerle karıştırılmasının bir ürünüdür ve yapısı Şekil 2.8.'de gösterilmiştir.

Bu nispeten basit bir ekleme reaksiyonudur; ancak, poliüretan özellikleri üzerinde derin etkilere sahip yan reaksiyonlar meydana gelebilir.

Poliüretan oluşumunda eliminasyon ürünü bulunmamakta olup ürün, reaktanlarla (izosiyanatlar ve hidroksil bileşikleri) oldukça sıcaklığa bağlı denge içindedir.

Literatür referansları, -16 ila -34 kcal / mol arasında değişen bir oluşum ısısı bildirmektedir.

Verilerin çoğu -22 ile -25 kcal / mol arasında değişir. Alkole (birincil veya ikincil) ve izosiyanatın yapısal yönlerine çok az bağlıdır.

Üretan bağı, yüksek sıcaklıklarda izosiyanat ve hidroksil işlevselliğine geri dönüş yapabilir. Bu geri dönüşün başladığı sıcaklık üretan yapının kararlılığına tabidir. Yapının alifatik içeriği ne kadar büyükse, termal olarak o kadar kararlıdır, aromatik delokalizasyon, geri dönüşün sonuçlandığı aktive durumları stabilize edebilir.

Difenilmetan diizosiyanat (MDI) bazlı üreanların toluen diizosiyanata (TDI) göre daha yüksek termal stabiliteye sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Aromatik alkollerden elde edilen üreanlar özellikle düşük termal stabilite sergiler ve bu nedenle fenol, izosiyanat gruplarını korumak ve bunları yüksek sıcaklıklarda (> 100°C) temin etmek için bir bloke edici ajan olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Stokiyometride bir değişiklik olmaması durumunda (örneğin, reaktanlardan birinin seçici uçuculaşması veya bozulması nedeniyle), soğuduktan sonra ürean oluşumu oldukça tercih edilir ve toplam moleküler ağırlıkta çok az değişiklik olur veya hiç değişiklik olmaz.

Genel olarak, aktif bir hidrojen bileşiğinin reaktivitesinin, nükleofilikliği arttıkça (ve dolayısıyla izosiyanat karbon ile reaktivite arttıkça) artacağı kabul edilir. Genel eğilim şu sırayı takip eder: Birincilamin> aromatik amin (anilin)> birincil alkol> aromatik alkol> tiol.

Tiyollerin izosiyanatlarla düşük reaktivitesi, nükleofiliklik yerine muhtemelen S-H bağının düşük dipol momentini yansıtır. Her grupta içinde önemli sterik etkiler ortaya çıkabilir. Örneğin, alkollerin ölçülen reaktivitesi şu sırayı takip eder: Birincil> ikincil> üçüncül.

İzosiyanat yapısının reaktivite üzerindeki etkisi, NCO gruplarını etkileyen elektronik ve sterik faktörlerin ilişkisi açısından anlaşılabilir. Genelde karbon üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltan elektronik faktörler izosiyanat reaktivitesini artıracaktır.

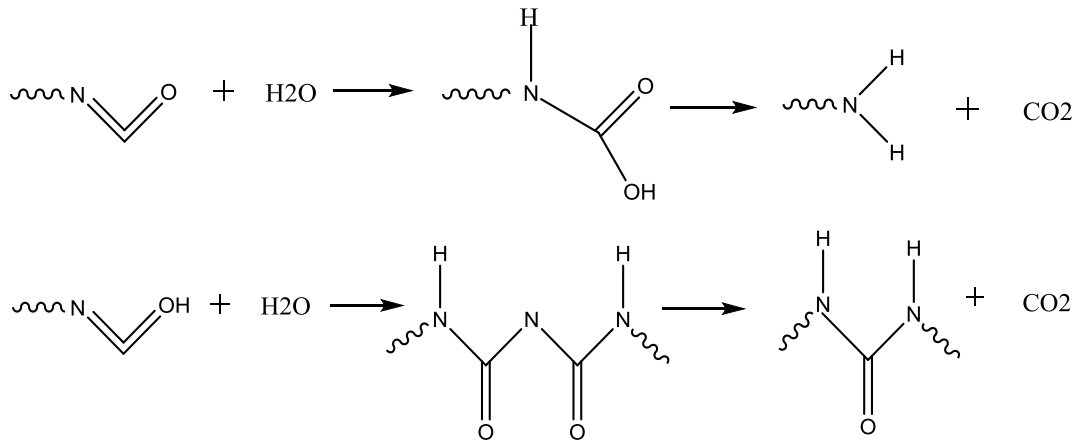
Ek olarak, bağıl yük değerlerinden, izosiyanat oksijen üzerindeki negatif yük yoğunluğunun arttırılmasının, elektrofilik saldırı ile reaktiviteyi arttıracığı sonucuna varmak mantıklıdır. Bu doğru olsa da elektronik yükün oksijene etrafındaki daha fazla uzaysal dağılımı nedeniyle izosiyanat nitrojenin aslında saldırı için tercih edilen konum olduğu da hesaplanmıştır. Sterik faktörler sabit tutulursa, nitrojene bağlı herhangi bir elektron çeken grup, izosiyanat karbonun elektrofilik karakterini geliştirerek nispi reaktivite oranlarını etkiler [17].

2.3. Poliüretanların Kullanım Alanları

Poliüretanlar, özellikleri nedeniyle polimerlerin yerini alır. Otomotiv, inşaat, tekstil ve boya endüstrisinden tıba kadar geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu grup, ses ve ısı izolasyon malzemesi, dekorasyon malzemesi, mobilya polimerler, yapıştırıcı, boya, elyaf, kaplama ayrıca elastomerler, suni organ ve çeşitli tıbbi araçların üretiminde kullanılmaktadır. Poliüretanlar ürün tipine göre dört ana gruba ayrılırlar. Bunlar; köpükler, elastomerler, fiberler ve kaplamalardır [18].

2.3.1. Poliüretanların köpük olarak kullanımı

Bu köpükler kimyasal olarak diğer poliüretan malzemelere çok benzer, arasındaki tek fark, reaksiyonlar sırasında gaz oluşumlarının zincir uzatma ve çapraz bağlanmayla eşzamanlı olarak gerçekleşmesidir. Bu, hücresel yapıların oluşmasına neden olur. Çapraz bağlanma derecesi, büyük ölçüde köpüğün sertliğini belirler. Ek olarak, doğrusal veya sadece hafif dallı polimerler esnek köpükler üretirken, daha yüksek oranda dallanmış polimerler sert olanları oluşturur. Köpüklenme, eklenen su ve izosiyanat grupları arasındaki reaksiyonlardan CO₂'nin serbest kalmasından kaynaklanır:



Şekil 2.10. poliüretanların köpük oluşum reaksiyonları

Ek olarak, birçok endüstriyel uygulamada, ek karbondioksit veya Freon gazı (çevre kirliliğinin önemli bir kaynağı) sisteme dahil edilebilir. Sert köpükler için, ek kabarcıklar oluşturmak için düşük kaynamalı bir sıvı eklenebilir. Köpük oluşumunu, hücre boyutunu ve sertleşmeyi kontrol etmek için uygun katalizörler ve köpük stabilizatörleri veya yüzey aktif maddeler eklenir. Katalizörler ya kalay bileşikleridir ya da üçüncül aminlerdir. Hücre boyutunu kontrol etmek için gerekli olan yüzey aktif maddeler genellikle siloksanlara dayalıdır [19].

2.3.2. Poliüretanın fiberler olarak kullanımı

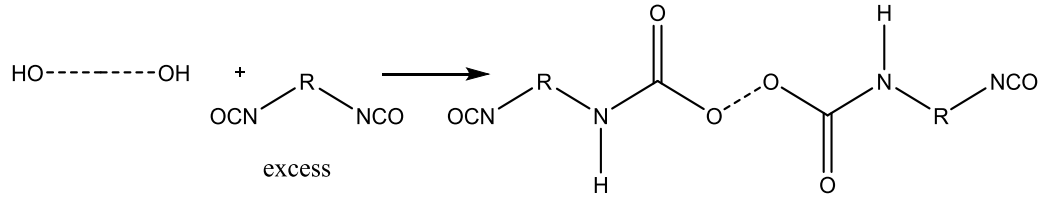
Başlangıçta, poliüretanlara olan ana ilgi, liflerin hazırlanmasıydı. Alifatik poliamidlere benzeme eğilimindedirler, ancak bu liflerin boyanması tel gibi kullanımı zordur.

Yaygın hazırlık prosedürü, sıcaklığın yavaşça 200 °Cye yükselmesine izin verirken sürekli olarak diizosiyanatı glikole eklemektir.

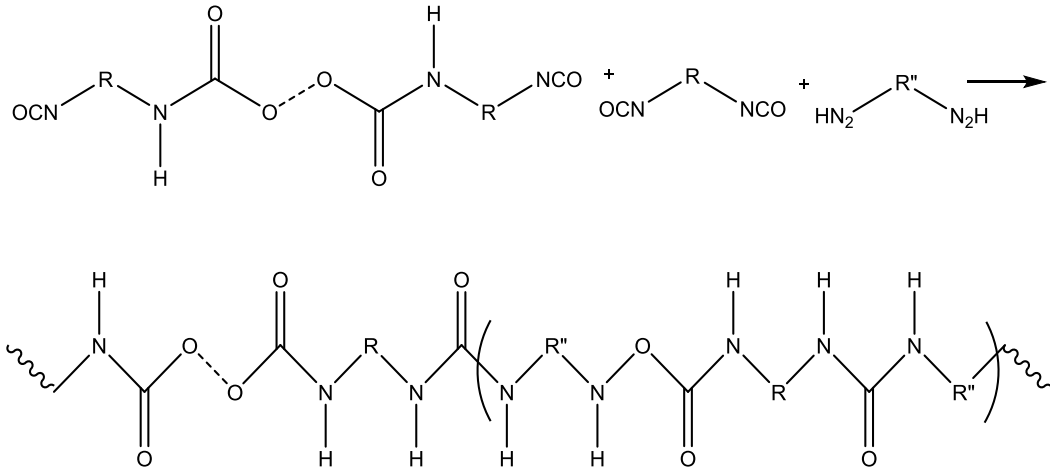
Reaksiyon ekzotermiktir ve fazla ısı uzaklaştırılmalıdır. Reaksiyon karışımı üzerinde inert bir nitrojen atmosferi muhafaza edilir. Günümüzde poliüretan elyaflara çok daha az ilgi var. 1960 ve 1965 yılları arasında ticarileştirilen bir poliüretan elyaf, genişletilebilir tekstiller için benzersiz bir elastomerik malzeme olmuştur.

"Yumuşak" ve "sert" segmentler alternatif bir blok kopolimeridir. "Yumuşak" segmentler, hidroksil uçlu alifatik polieterlerden veya moleküler ağırlığı 1000 ile 4000 arasında olan polyesterlerden oluşur. Üretan bağlantılarıyla "sert" segmentlerle bağlantılıdır. "Sert" segmentler aromatik diizosiyanatlardan ve alifatik veya aromatik diaminlerden oluşur.

Hidrazin veya hidrazin türevleri bazen diaminlerin yerine zincir genişleticiler olarak kullanılır. Yapılışı aşağıdaki gibi tarif edilebilir. Makro glikoller ilk önce fazla diizosiyanat ile reaksiyona girer:



Reaksiyon karışımının zinciri daha sonra bir diamin ile uzatılır:



Şekil 2.11. poliüretan liflerinin üretim reaksiyonu

Önpolimerler, esnek elastomerik lifler elde etmek için lifler iplik haline getirilir, ardından veya eğrilirken çapraz bağlanır [19].

2.3.3. Poliüretan elastomer olarak kullanımı

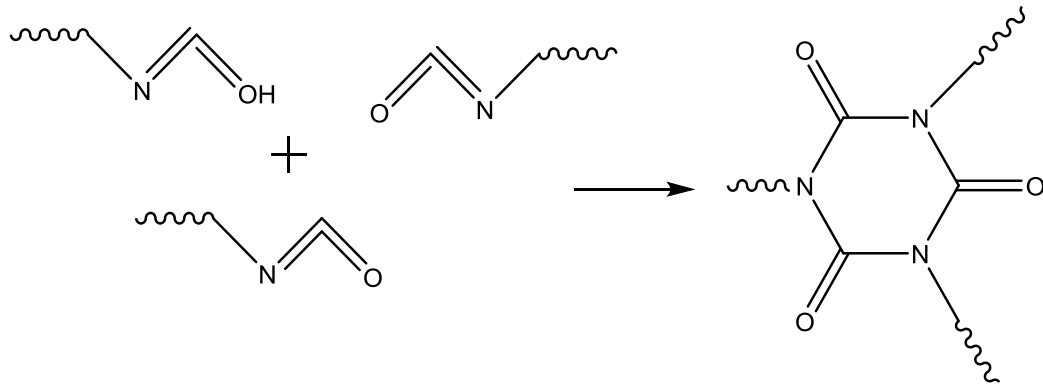
Katı elastomerler döküm, frezelenabilir ve termoplastik olmak üzere üç kategoriye ayrılabilir.

Dökme elastomerler, düşük moleküler ağırlıklı prepolimerlerin sıvı reaksiyon karışımlarının, çapraz bağlandıkları ve yüksek moleküler ağırlıklı malzemelere dönüştüğü ısıtılmış kalıplara dökülmesiyle oluşturulur.

Hafif dallı polyesterler, ön polimerleri oluşturmak için önce toluen diizosiyanat gibi diizosiyanatlarla birleştirilir ve yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 70 °C) bir vakumda gazdan

arındırılır. Reaksiyon karışımları daha sonra kalıplara dökülür ve katı elastomerler oluşturmak için yaklaşık 110 ° C'de birkaç saat ısıtılır.

Bu elastomerler yumuşak ve esnektir, ancak iyi bir mekanik mukavemete sahip değildirler. Daha iyi mekanik mukavemete sahip elastomerler, doğrusal, hidroksil uçlu polyesterler veya polieterlerden oluşur. Bu makro glikoller ayrıca genişletilebilir lifler için kullanılan prosedüre benzer şekilde ilk önce diizosiyanatlarla ön reaksiyona sokulur. Bununla birlikte ürünler, düşük moleküler ağırlıklı glikoller veya diaminlerle karıştırılır ve daha sonra kalıplarda 110 ° C'de 24 saat ısıtılır. Polimerlerin izosiyanat grupları ile sonlandırılması için stokiyometrik miktarlardan biraz daha az glikol veya diamin kullanılır. Bu uç izosiyanat grupları, allofanat çapraz bağları oluşturmak için kalıp içinde üretan hidrojenlerle reaksiyona girer. İzosiyanat gruplarının trimerizasyonu da gerçekleşebilir, ancak bu genellikle 130 ° C'nin altındaki sıcaklıklarda bir katalizör gerektirir:

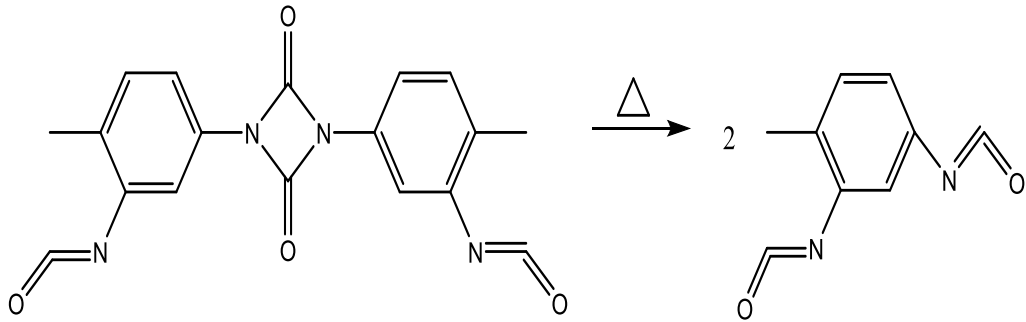


Şekil 2.12. allofanat bağı oluşumu

Allofanat bağlantılarının konsantrasyonları, iyileşme süresine göre değişir. Ayrıca, çapraz bağlanma reaksiyonları inert nitrojen atmosferlerinde gerçekleştirilirse, çok az çapraz bağlantı kesilmesi gerçekleşir ve iyileşme sırasında bir ağ yapısı oluşur. Bununla birlikte, açık havada, çapraz bağlantı bölümleri kapsamlıdır ve ürünler daha zayıf fiziksel özelliklere sahiptir.

Dökme elastomerlerin, sınırlı raf ömrü ve nem yokluğunda bunları saklamaya ihtiyacı olduğu bir dezavantajdır.

Sonuç olarak, frezelenabilir elastomerler geliştirildi. Bunlar, ilk olarak, doğrusal alifatik polyesterlerin veya polieterlerin diizosiyanatlarla reaksiyonları yoluyla hidroksi uçlu doğrusal poliüretanların oluşturulmasıyla üretilir. Prepolimerler, kauçuk değirmenleri üzerinde diğer bileşenlerle karıştırılabilen ve çapraz bağlanabilen kauçuklar veya zamklardır. Çapraz bağlama ya daha fazla diizosiyanat ya da sülfür ya da peroksit eklenerek gerçekleştirilir. Yaklaşık 150 ° C'de ayrılan diizosiyanat dimerleri sıklıkla kullanılır:



Şekil 2.13. Diizosiyanat dimerlerinin ayrışması

Doymamış prepolimerler, peroksitler veya kükürt ile çapraz bağlanır. Bu doymamışlık omurgada veya asılı gruplarda mevcut olabilir.

Termoplastik elastomerler, ortam sıcaklıklarında döküm ve öğütülebilir elastomere benzer fiziksel özellikler sergiler.

Ancak bu malzemeler çapraz bağlı değildir ve yüksek sıcaklıklarda akar. Diğer termoplastik polimerler gibi üretilirler. Moleküler ağırlıkları yüksektir ve hidroksil uçludurlar. Bu tür polimerler, doğrusal hidroksil uçlu polyesterden veya diizosiyanatlar ve glikollerle yoğunlaştırılmış polieterlerden oluşur. Yüksek moleküler ağırlıklarına ulaşmak için sıkı stokiyometri altında muhafaza edilmelidir [19].

2.3.4. Poliüretanların kaplama olarak kullanımı

Genel olarak poliüretan kaplama teknolojisi şu şekilde tartışılır;

- Yağla modifiye edilmiş.
- Tek paketli ön polimer.
- İki paketli sistemler.

Yağla modifiye edilmiş üretanlar en çok geleneksel cilalara benzer. Üretimleri alkidlere benzer: bir kurutucu yağ, bir alkoliz ürünü oluşturmak için pentaeritritol veya gliserin gibi bir polihidrik alkol ile reaksiyona sokulur. Bu alkoliz üründe alkolden dahil edilen terminal hidroksil grupları vardır ve bunlar tipik bir toluen diizosiyanatla, üretan yağ reçinesini oluşturmak için reaksiyona izin verir. İzosiyanatın hidroksile göre oranı, bitmiş reçinede hiçbir reaktif NCO grubu bırakmayacak şekilde ayarlanır. Yağla modifiye edilmiş üretanların çoğu, keten tohumu yağından ve daha az ölçüde soya, aspir ve içyağlarından yapılmıştır [4].

Poliüretanlar ayrıca bitmiş polimerler, iki parçalı sistemler ve prepolimer sistemler olarak satılan kaplama malzemeleri olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Evde kullanım kolaylığı sağlayan su bazlı sistemler artık mevcuttur. Aromatik diizosiyanat türevi kaplamalar genellikle zayıf dış ışık stabilitesi sunarken, alifatik kaynaklı sistemler iyi ışık stabilitesi sunar [20].

2.4. Poliüretan Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

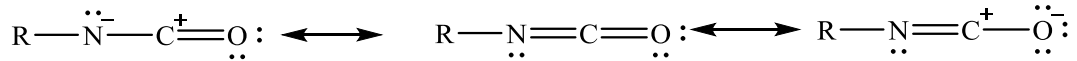
Yüksek moleküler ağırlıklı poliüretanların üretimi için, reaktan olarak en az iki işlevli grup maddeye ihtiyaç vardır;

- İzosiyanat gruplu bileşikler (poliizosiyanatlar).

- Aktif hidrojen atomlu bileşikler (polieterler, poliesterler, vb.). Poliüretan kimyası, izosiyanat gruplarının aktif hidrojen içeren bileşiklerle reaksiyonlarına dayanır. İzosiyanatlar, bir veya daha fazla yüksek düzeyde reaktif izosiyanat grubuna (-N=C=O) sahip bileşiklerdir. Bu gruplar, karbondan daha elektronegatif olan atomlara bağlı olan hidrojen atomlarıyla kolayca reaksiyona gireceklerdir.

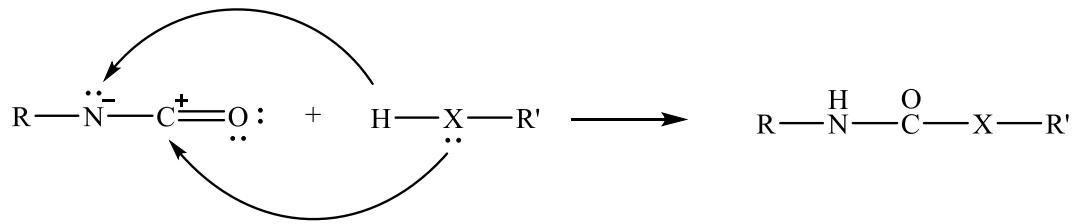
Ticari poliüretan ürünler genellikle sıvı izosiyanat bileşenlerinin sıvı poliol reçine bileşenleri ile reaksiyonun sonucunda oluşur [21].

İzosiyanat grubunun aktif hidrojen bileşiklerle yüksek reaktivitesi aşağıdaki rezonans yapıları ile açıklanabilir:



Şekil 2.14. İzosiyanat rezonans yapıları

Oksijen atomunda elektron yoğunluğu daha yüksekken, karbon atomu en düşük elektron yoğunluğuna sahiptir. Hemen sonuç olarak, karbon atomu pozitif, oksijen atomu negatif ve nitrojen atomu bir ara negatif yüke sahiptir. İzosiyanatların aktif hidrojen bileşikleri (HXR) ile reaksiyonu aslında karbon-nitrojen çift bağına bir ilavedir:



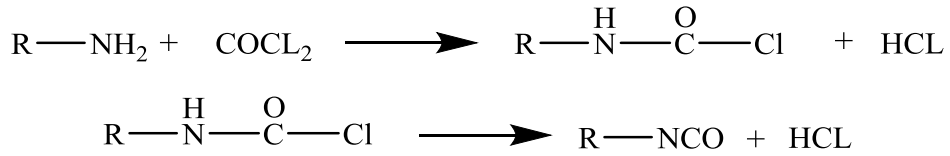
Şekil 2.15. İzosiyanatların aktif hidrojen bileşikleri ile reaksiyonu

Aktif hidrojen bileşiklerinin nükleofilik merkezi (hidroksil gruplarının oksijen atomu veya aminler durumunda nitrojen atomları), elektrofilik karbon atomuna saldırır ve hidrojen, -NCO gruplarının nitrojen atomuna eklenir. Elektron çeken gruplar, -NCO gruplarının reaktivitesini artırır ve tam tersine elektron veren gruplar, hidrojen aktif bileşiklere karşı reaktiviteyi azaltır. Aromatik izosiyanatlar (R = aril), alifatik

izosiyanatlardan (R = alkil) daha reaktiftir. -NCO veya HXR' gruplarında sterik engelleme, reaktiviteyi önemli ölçüde azaltır [22].

2.4.1. İzosiyanatlar

Alifatik izosiyanatlar ilk olarak 1849'da Wurtz tarafından sentezlendi. Hoffmann ilk olarak 1950'de simetrik difeniloksamidin pirolizi ile aromatik izosiyanatları hazırladı. 1884'te Hentschel, amin ve tuzlarının fosgenasyon yöntemini bildirdi. Yöntem, izosiyanat üretimi için baskın ticari yöntem haline geldi. Model reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir [23]:



Şekil 2.16. izosiyanat üretim reaksiyonları

İzosiyanat esaslı köpüklerin hazırlanmasında aromatik poliizosiyanatlar kullanılmıştır. Alifatik izosiyanatlar, köpürme reaksiyonları yüksek reaktivite gerektirdiğinden ve alifatik poliizosiyanatlar OH grupları ile yavaş reaksiyona girdiğinden kullanılmamıştır. Kullanılan başlıca poliizosiyanatlar, oligomerik tipte toluen diizosiyanat (TDI) ve difenilmetan diizosiyanattır (MDI).

TDI, nitrotoluenin indirgenmesiyle elde edilen diaminotoluenin fosgenasyonu ile üretilir. TDI'nin ticari ürünleri, 80/20 veya 65/35 ağırlık oranında 2,4- ve 2,6-izomerlerin karışımlarıdır. 80/20 izomer oranına sahip TDI, esas olarak esnek köpükler için kullanılır. Modifiye edilmiş TDI ve damıtılmamış TDI çoğunlukla sert üretilen köpükler için ve kısmen yarı sert köpükler için kullanılır. TDI, poliizosiyanurat köpüklerin hazırlanması için uygun değildir.

MDI, anilinin yoğunlaşma ürününün formaldehit ile fosgenleşmesiyle elde edilir. Polimerik ve olijiyomerik MDI sıvı formundadır. Çoğunlukla 4,4'-izomer tabanlıdır ve küçük miktarlarda 2,2'-izomerine ve %10'a kadar 2,4-izomerine sahiptirler. Ortalama işlevsellikleri 2,3 ila 3,0 arasındadır. Saf MDI (veya monomerik MDI), ham

reaksiyon ürününün damıtılmasıyla elde edilip elastomerler ve kaplamalar için kullanılır. Polimerik MDI, sert ve yarı sert ürethan köpüklerin yanı sıra poliizosiyanürat köpükler için kullanılır. Son zamanlarda, polimerik MDI bazlı esnek köpük teknolojisi geliştirilmiştir. Tablolar 2.5. ve 2.6., sırasıyla TDI ve MDI'nin fiziksel özelliklerini gösterir.

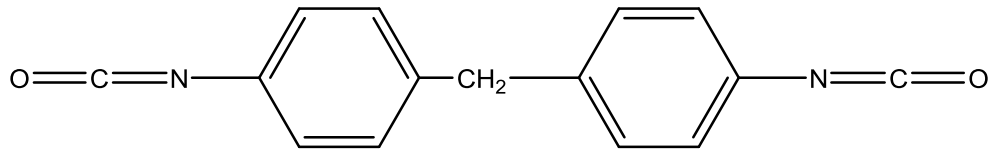
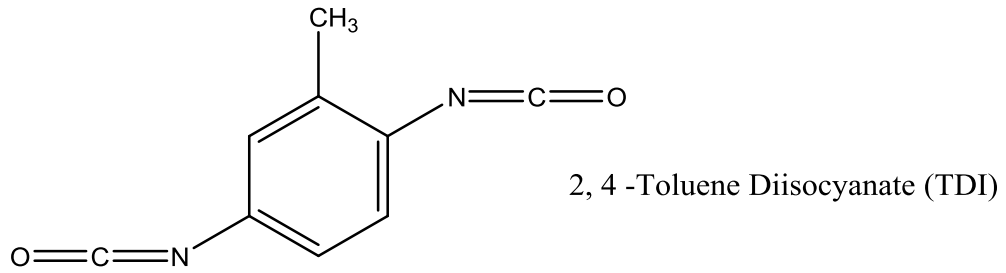
Tablo 2.5. TDI'nin Fiziksel Özellikleri

Item	Isomer Ratio (2.4 to 2.6)		
	100	80:20	65:35
Physical state at normal temperature	Liquid		
Color	Colorless to pale yellow		
Viscosity (mPas @ 25°C)	(3–6)	3–6	(3–6)
Purity	> 99.5%		
Specific gravity (g/ml) (@ 25°C)	1.21	1.21	1.21
Boiling point (°C)	251	251	251
Flash point (°C)	135	135	135
Fire point (°C)	142	142	142
Autoignition temp. (°C)	277	277	277
Freezing temp. (°C)	22	< 15	< 8
Vapor density (air = 1)	6.0	6.0	6.0
Vapor pressure (mbar @ 25°C)	0.03	0.03	0.03

Table 2.6. MDI'nin Fiziksel Özellikleri

Item	MDI (monomeric)	MDI (polymeric)
Physical state at normal temperature	Solid	Liquid
Viscosity (mPa at 25°C)	—	100–800
Color	White to light yellow	Dark brown (opaque)
Specific gravity (@ 25°C)	1.22 (43°C)	1.23
Boiling point (°C)	171 (1.33 mbar) 200 (6.66 mbar) 230 decomposition	Polymerizes at ~260 with evolution of carbon dioxide
Flash point (°C)	199	Over 200
Fire point (°C)	232	Over 200
Freezing point (°C)	38	Below 10
Vapor density (air = 1)	8.5	8.5
Vapor pressure (mbar @ 25°C)	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵

1930'lardan sonra izosiyanat gelişimi, aromatik izosiyanatlara, Moleküller toluen diizosiyanat (TDI) ve izomerleri, monomerik ve polimerik formlarda metilen-bis-difenil diizosiyanat olmak üzere iki moleküle ve yakın varyasyonlara odaklandı. MDI ve TDI Şekil 2.17.'de gösterildi. Genel bir kural olarak, TDI esnek poliüretanlar üretir ve MDI daha sert polimerler üretir [24].



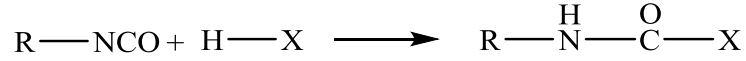
Diphenylmethane Diisocyanate (MDI)

Şekil 2.17. En yaygın ticari diizosiyanatlar.

MDI bir dizi avantaj sunar. Birincisi, çok düşük buhar basıncına bağlı olarak kullanımı biraz güvenlidir ve uygun formlarda mevcuttur. Bir amin ve fosgenin reaksiyonuyla üretilir ve çok halkalı izosiyanatların bir karışımı meydana gelir. En saf form, Şekil 2.17.'de gösterilen iki halkalı izomerdir. İzomer, damıtma yoluyla geri kazanılır. Geride kalan, ticari olarak satılan sözde polimerik MDI'dır. İzosiyanatların kimyasal etkilerinin farkında olmak önemlidir. Geliştireceğiniz poliüretanlar, poliöl ve izosiyanatların kombinasyonları olacaktır. İki bileşiğin oranı, ürünün hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerini kısmen belirleyecektir. Genel bir kural olarak, izosiyanatlar, polimere sertlik kazandıran sert segmentlerdir. Polyöl sözde yumuşak segmenttir [24].

İzosiyanat gruplarının altı tür reaksiyonu vardır: ekleme, yoğunlaşma, dimerizasyon, siklotrimerizasyon, radikal polimerizasyon ve ilave bileşiklerin termal ayrışmasıdır [23].

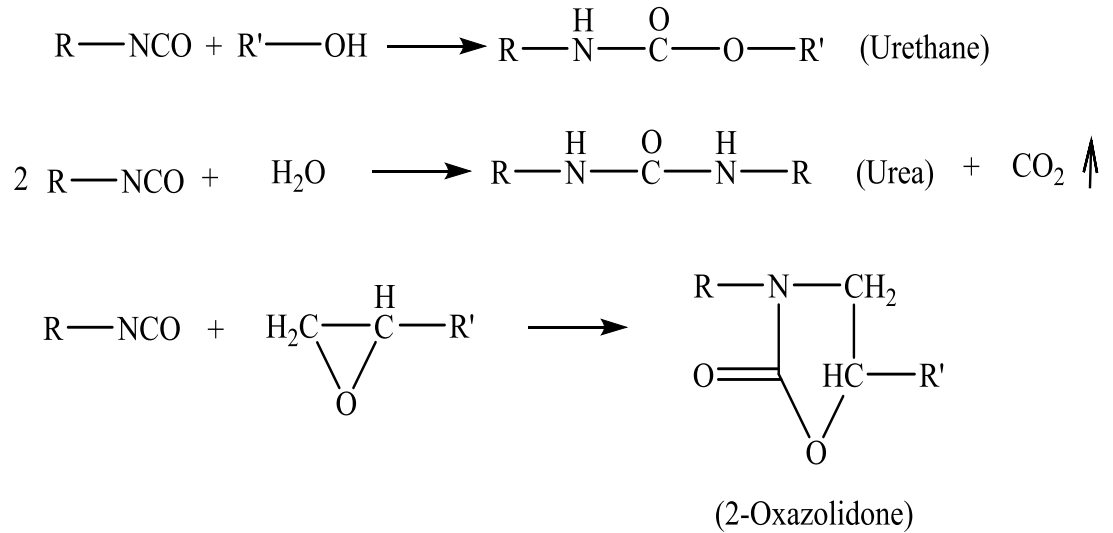
2.4.1.1. İlave Reaksiyonu



Şekil 2.18. izosiyanat ilave reaksiyonu

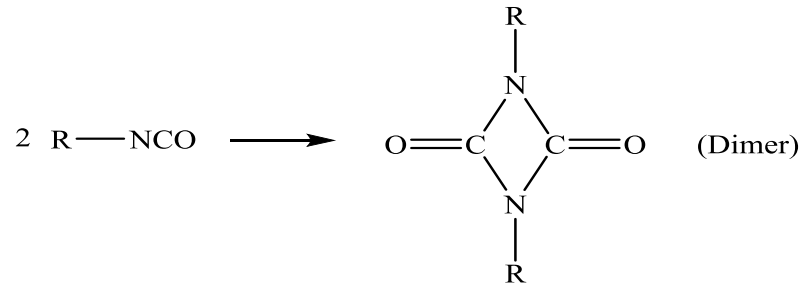
Burada H-X, reaktif hidrojen içeren bir bileşiktir. Herhangi bir aktif hidrojen bileşiği, ilave bileşikler üretmek için izosiyanat grupları ile reaksiyona girebilir. Bu bileşikler arasında N-H grubu içeren bileşikler, O-H grubu içeren bileşikler, S-H içeren bileşikler, enolize edilebilir hidrojen içeren ve benzeri bileşikler yer alır.

Poliüretanlar, en az iki işlevselliğe sahip poliizosiyanat ve en az iki işlevselliğe sahip bir poliolün reaksiyonları ile hazırlanabilir. Tipik aktif hidrojen bileşikleri ve bunların ilave ürünleri aşağıda gösterilmiştir:



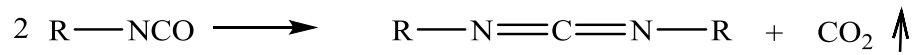
Şekil 2.19. Tipik aktif hidrojen bileşikleri izosiyanatla ilave ürünleri

2.4.1.2. Dimerizasyon



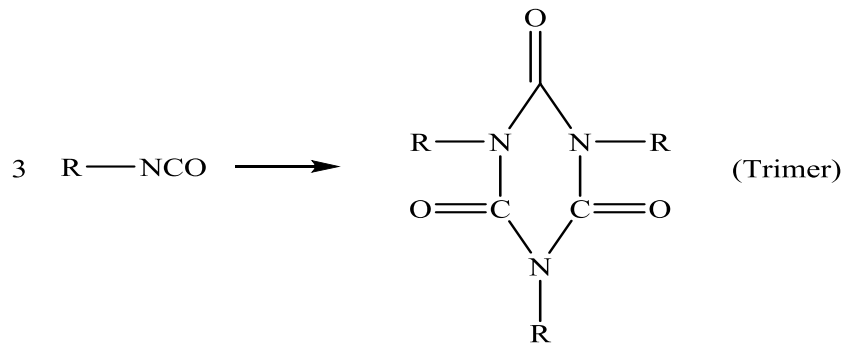
Şekil 2.20. izosiyanat Dimerizasyon

2.4.1.3. Yoğunlaşma Reaksiyonu



Şekil 2.21. izosiyanat Yoğunlaşma Reaksiyonu

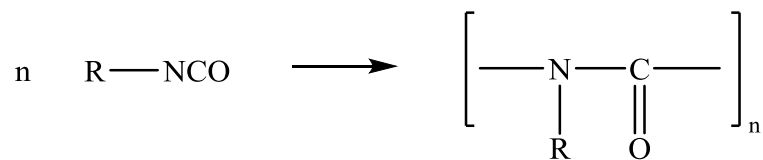
2.4.1.4. Siklotrimerizasyon Reaksiyonu



Şekil 2.22. izosiyanat Siklotrimerizasyon Reaksiyonu

2.4.1.5. Radikal Polimerizasyon

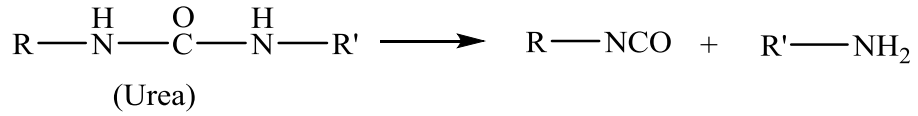
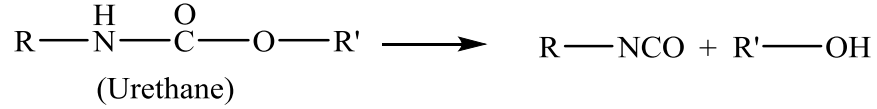
Bu reaksiyon yalnızca düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilir.



Şekil 2.23. izosiyanat Radikal Polimerizasyon

2.4.1.6. İlave Bileşiklerin Termal Ayrışması

Üretan bağı, orijinal bileşikleri, yani izosiyanat ve poliolü üreterek termal olarak ayrışır. Benzer şekilde, üre bağı, izosiyanat ve amine ayrışır. Model reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir:



Şekil 2.24. izosiyanat İlave Bileşiklerin Termal Ayrışması

2.4.2. Polioller

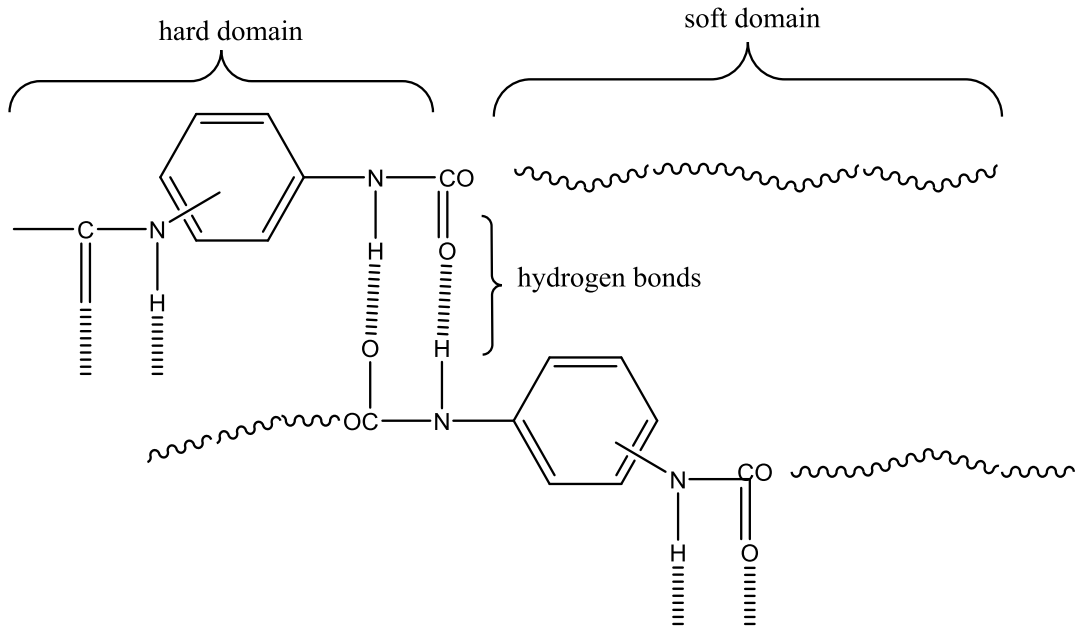
Poliüretanlar, çok yumuşaktan çok sert yapılara kadar çok çeşitli yoğunluklarda, çapraz bağ yoğunluklarında ve sertliklerde üretilen son derece çok yönlü bir polimer grubudur.

Pratik ve uygulanabilir nedenler göz önüne alındığında, poliüretanlar iki ana kategoriye ayrılabilir: elastik poliüretanlar, örneğin, esnek köpükler, elastomerler, kaplamalar, yapıştırıcılar, elyaflar vb. Ve sert poliüretanlar, örneğin, sert poliüretan köpükler, yapısal köpükler, ahşap ikameler, katı poliüretanlar, vb. Elastik ve sert poliüretanlardaki bu yaygın poliüretan sınıflandırması, esas olarak oligo-poliol yapısına dayanmaktadır.

Poliüretan sentezinde kullanılan oligo-poliollerin MW değeri 300-10000 dalton arasında değişmekte olup, düşük MW'li polimerler (oligomerler) bölgesinde, oligo-poliolün hidroksil gruplarının / moleküllerinin sayısı (oligo-poliol işlevselliği) genel olarak 2-8 OH grubu / mol aralığı.

Yaklaşık 2-3 hidroksil grubu / mol ve 2000-10000 daltonluk yüksek bir MW ile düşük işlevselliğe sahip bir polioliol, elastik bir poliüretana yol açar. Aksine, yaklaşık 3-8 hidroksil grubu / mol yüksek işlevselliğe sahip, 300-1000 daltonluk düşük MW oligo-polioliol, sert bir çapraz bağlı poliüretana yol açar.

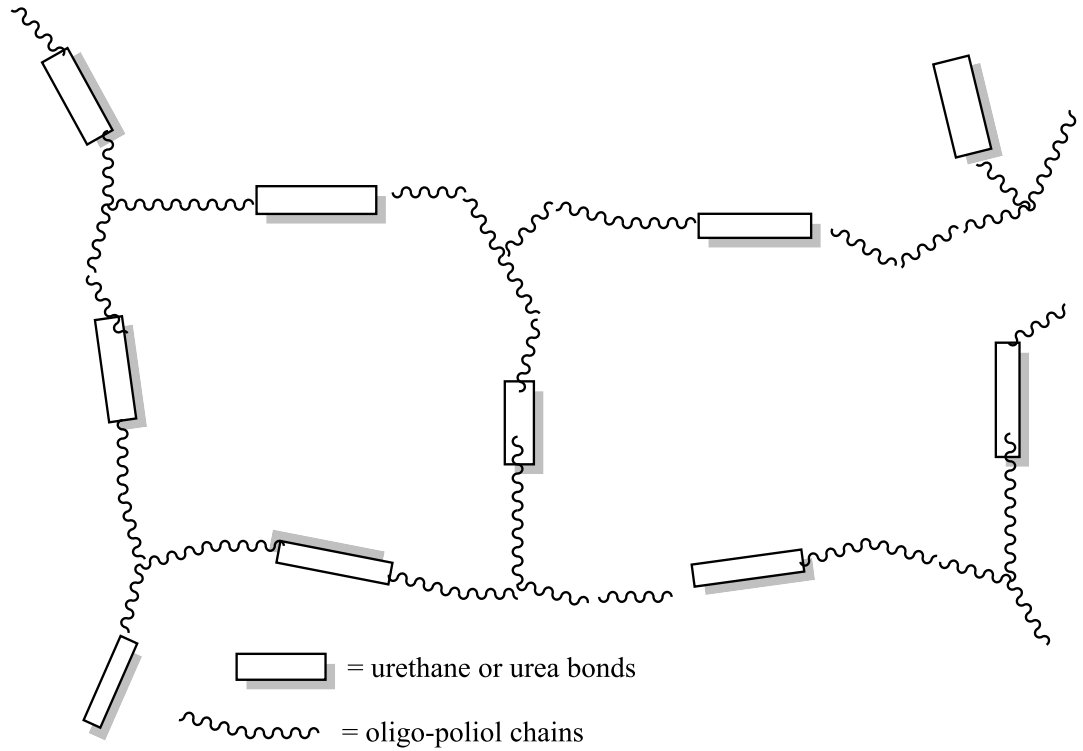
Yüksek MW diol ile reaksiyona giren bir diizosiyanat (örneğin 2000-4000 MW polieter veya polyester diol), çok elastik doğrusal poliüretanlara (poliüretan elastomerler) yol açar. Üretan bağları (ve üre bağları), hidrojen bağları ile birleşme olasılığı nedeniyle, bir poliüretan elastomerin "sert alanını" veya "sert bölümünü" oluşturur. Yüksek MW polioliol zincirlerinin yüksek mobilitesi, "yumuşak alanı" veya "yumuşak segmenti" temsil eder ve elde edilen poliüretan elastomerin yüksek elastikiyetini garanti eder Şekil 2.25.'de.



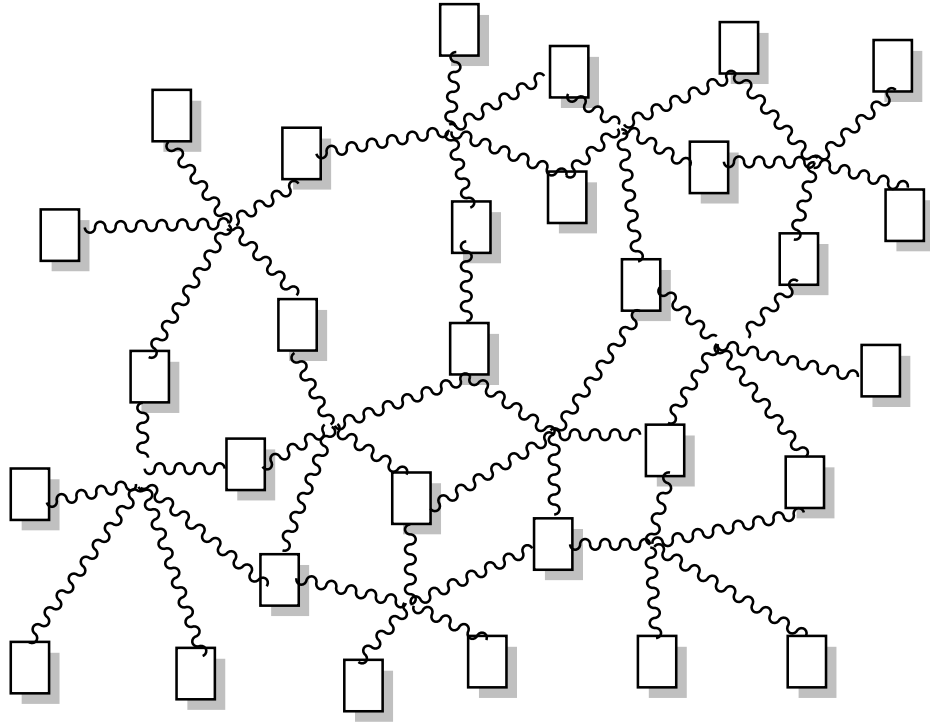
Şekil 2.25. Poliüretan elastomerlerin "sert alanları" ve "yumuşak alanları"

Bu yapı aslında ilginç, ikincil bağlarla (hidrojen bağları) sanal olarak çapraz bağlı bir yapıdır. Daha yüksek sıcaklıklarda, hidrojen bağları yok edilir ve doğrusal poliüretan elastomeri, tüm yaygın termoplastiklere (termoplastik elastomerler) benzer şekilde erimiş halde işlemek mümkündür. Yüksek MW (3000-6500 dalton) ve düşük işlevselliğe sahip, yaklaşık 2-3 hidroksil grubu / mol bir polioliol, eğer bir diizosiyanat

ile reaksiyona sokulursa, düşük çapraz bağlı, esnek bir poliüretan yapıya yol açar. Bu yapı, esnek poliüretan köpüklerin bir özelliğidir. Ortaya çıkan yapı çapraz bağlı olduğu için, elde edilen poliüretanın MW değeri sonsuzdur. Yalnızca doğrusal poliüretanlar sonlu ve belirlenebilir bir MW'ye sahiptir. Rijit poliüretan yapılar, yaklaşık 3-8 hidroksil grubu / mol yüksek işlevselliğe sahip, düşük MW, polioller (150-1000 dalton) kullanılarak oluşturulur. Yüksek işlevselliğe sahip bu düşük MW oligo-poliollerin bir diizosiyanat veya poliizosiyanat (2-3 NCO grubu / mol) ile reaksiyona sokulmasıyla sert bir poliüretan yapı elde edilir. Bu yüksek sertlik, elde edilen poliüretan polimerin yüksek çapraz bağlanma yoğunluğunun net bir sonucudur.



Şekil 2.26. Esnek bir poliüretan köpüğün varsayımsal çapraz bağlı yapısı



Şekil 2.27. Sert poliüretan köpüklerde çapraz bağlama

Oligomerik zincirin kimyasal yapısından bağımsız olarak, oligo-poliollerin genel ve ortak özellikleri vardır ve bu özellikler aynı analitik yöntemlerle belirlenir. Bu ortak elemanlar, poliüretanlar için tüm oligo-polioller üzerinde genel bir bakış açısına izin verir [22].

2.4.2.1. Hidroksil Değeri

Poliüretanlar için oligo-poliollerin en yaygın özelliği, terminal hidroksil gruplarının varlığıdır. Hidroksil değeri, izosiyanatlarla reaksiyon için mevcut hidroksil gruplarının miktarının kantitatif değeri olarak tanımlanır. Hidroksil değeri (veya hidroksil endeksi), bir gram numune için miligram potasyum hidroksit eşdeğeri (mg KOH / g) olarak ifade edilir. Hidroksil değerinin tayini (OH #) için en önemli analitik yöntem, terminal hidroksil gruplarının organik anhidritlerle (asetik anhidrit veya ftalik anhidrit) reaksiyonudur. Bu reaksiyondan kaynaklanan asidik karboksil grupları, eşdeğer miktarda potasyum hidroksit ile nötralize edilir.

Nötralizasyon işleminde bir hidroksil grubu, bir mol KOH (56,100 mg KOH) tüketilir. Bir oligo-poliolün M_w 'sini, M_n 'yi ve hidroksil gruplarının/mol sayısını, f (f = işlevsellik) düşünün, Bu oligo-poliolün hidroksil sayısı şu şekilde hesaplanır: f hidroksil grupları / mol içeren 1 mol oligo-poliol için $f \times 56,100$ mg potasyum hidroksit gereklidir. Mg KOH / g olarak ifade edilen hidroksil sayısını (OH #) elde etmek için, kullanılan toplam mg KOH, oligo-poliolün M_n 'sine bölünmelidir, gerekli hesaplama denklem 2.1'de verilmiştir [22]:

$$OH\# = f \cdot 56100 / M_n \quad (2.1)$$

Denklem 2.1, çok önemli pratik uygulamalara sahip, oligo-poliol kimyasında temel bir denklemdir. Bir oligo-poliolün sayısal ortalamalı moleküler ağırlığı, M_w , işlevsellik ve OH # biliniyorsa, bu formülle kolayca hesaplanır:

$$M_n = f \cdot 56100 / OH\# \quad (2.2)$$

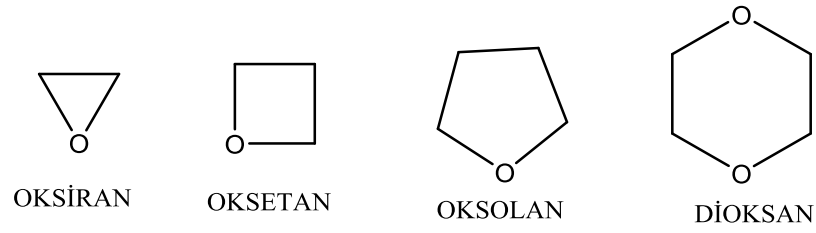
Burada:

OH # = mg KOH / g cinsinden oligo-poliolün hidroksil sayısı, M_n = sayısal ortalama moleküler ağırlık (g / mol), f = işlevsellik, OH gruplarının sayısı / mol ve 56,100 = miligram cinsinden eşdeğer KOH ağırlığı.

Yakın kızılötesi spektroskopisi (NIRA) ile hidroksil sayısını hızlı bir şekilde belirleyebiliriz. NIRA, sadece hidroksil sayısını değil, aynı zamanda etilen oksidi de belirlemek için uygun bir tekniktir. Bu teknikte analiz süresi saatlerden dakikalara indirilir [25].

2.5. Epoksitler

Epoksitler (oksiranlar), oksiran içinde 114 kJ / mol ve oksetan içinde 106 kJ / mol olan yüksek halka gerilimi ile karakterize edilen halkalı eterlerdir. Halkalı hidrokarbonlar için değerler aynı aralıktadır: siklopropan için 115 kJ / mol ve siklobütan için 111 kJ / mol.

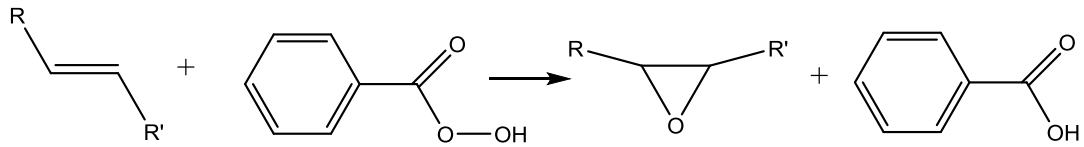


Şekil 2.28. Önemli döngüsel eterler ve bunların sistematik isimleri

Halka gerilimi, eterlerde $109,5^\circ$ 'lik normal tetrahedral karbon açısından ve 110° C-O-C iki değerli bağ açısından önemli ölçüde daha az olan 60° 'lik bağ açısından ortaya çıkar.

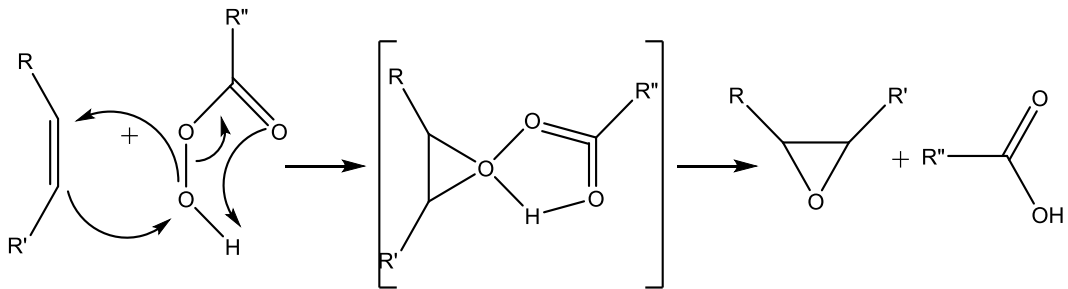
Küçük halkalar, ekli alkil grupları tarafından stabilize edilir; dolayısıyla 2-metiloksiran içindeki halka gerilimi 4 kJ / mol daha düşüktür. Halka gerilimi, epoksitleri diğer döngüsel eterlerden çok daha reaktif hale getirir.

1909'da Rus kimyager Prilezhaev, peroksibenzoik asit ile reaksiyona girerek çok sayıda olefini epoksitlere dönüştürdü.



Şekil 2.29. Prilezhaev'e göre epoksitlerin hazırlanması

Prilezhaev reaksiyonu, döngüsel geçiş durumunun geometrisi nedeniyle kelebek mekanizması olarak bilinen Bartlett tarafından önerilen mekanizma aracılığıyla ilerler.



Şekil 2.30. Bartlett'e (Kelebek mekanizması) göre bir peroksi asit ile epoksidasyon mekanizması

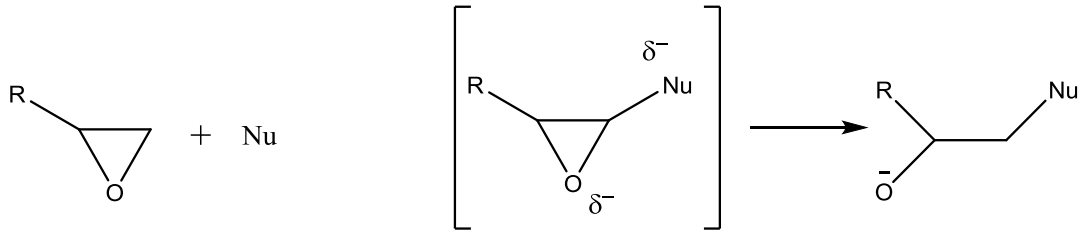
Epoksitlerin temel reaksiyonları iki gruba ayrılabilir:

- Nötr çözelti içinde nükleofillerle reaksiyona girer.
- Baz katalizli veya asit katalizli reaksiyonlar.

2.5.1. Nükleofillerle reaksiyonlar

Genel bir kural olarak, eterler bazlara karşı etkisizdir, bu yüzden çok sayıda organik reaksiyonda çözücü olarak hizmet ederler. Buna karşılık, epoksitler, nükleofiller tarafından saldırıya uğradığında hafif koşullarda halka açılmasına uğrar.

Bazık veya nötr koşullarda, nükleofil, bir S_N2 reaksiyonunda halka açılması ve daha az süstitüe edilmiş karbon atomuna saldırır; bu, C-O bağınu kutuplaştıran bir geçiş durumu yaratır, ancak nükleofilik saldırının noktası sterik faktörler tarafından belirlenir.



Şekil 2.31. Epoksit halkasının bir nükleofilik saldırıda açılışının arkasındaki mekanizma

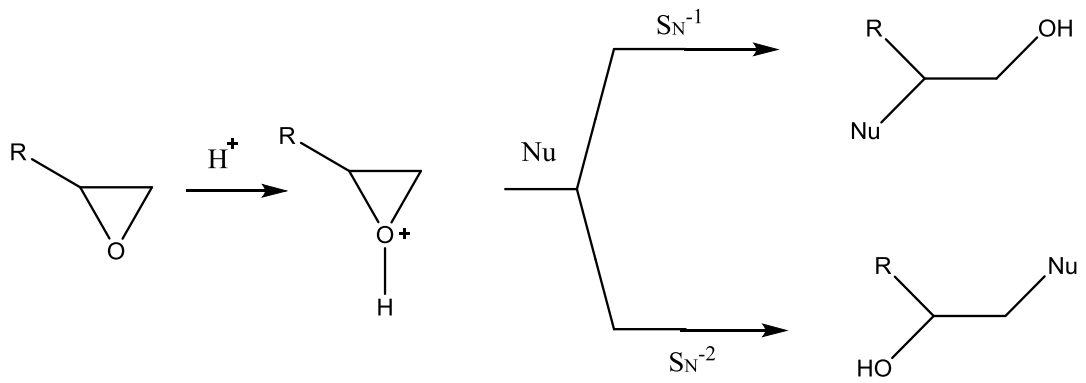
Nükleofilik saldırı, daha az süstitüe edilmiş karbondan meydana gelir ve sadece bir ürün üretilir.

2.5.2. Asit katalizli reaksiyonlar

Halka açılması, epoksi grupları asit katalizörlerin varlığında nükleofillerle reaksiyona girdiğinde meydana gelir. Reaksiyon, eterin HBr tarafından bölünmesine benzer, ancak çok daha hafif koşullarda meydana gelir.

Asit koşullarında halka açılması, büyük miktarda SN1 karakterine sahip olan bir SN2 reaksiyonunu takip eder. Diğer yazarlar bunu SN2 ve SN1 reaksiyonlarının bir karışımı olarak görürler, çünkü daha sonra bir karbenyum iyonunun oluşumu sübstitüe edicilerin elektron veren etkisiyle stabilize edilir.

Bir SN1 reaksiyonu, sterik olarak daha engellenmiş karbon atomunda sübstitüe ile ürünler yaratır, çünkü burası karbenyum iyonunun en çok stabilize edilebildiği yerdir. Epiklorohidrin bazlı olan ve sadece bir alkil sübstitüe edicisine sahip bileşiklerde reaksiyon, bir SN2 veya bir SN1 mekanizmasına göre reaksiyona girebilen bir oksonyum iyonu yoluyla ilerler.



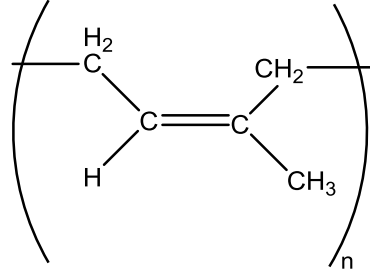
Şekil 2.32. Epoksit halka açılmasının asit katalizinin arkasındaki mekanizma

İki mekanizma aynı anda gerçekleştiğinde, her iki rejyoizomerin (konumsal izomerler) karışımları üretilir [26].

2.5.3. Doğal kauçuğun epoksitlendirilmesi

En önemli polimerik malzemelerden biri, %93-94 cis-1,4-poliizopren içeren doğal kauçuktur (NR) (Şekil 2.6.). NR lateks, kauçuğun *Hevea brasiliensis* ağacından sulu bir emülsiyon olarak çıkarıldığı formdur. Kauçuk partiküllerin boyutları yaklaşık 50 Å ila yaklaşık 30.000 Å (3µm) arasında değişir. İstisnai olarak çapı 5 veya 6 µm'ye kadar olan parçacıklar bulunur. Moleküler ağırlık (MW) normalde kauçuk ağacının yaşına,

hava durumuna, kauçuk izolasyon yöntemine ve diğer faktörlere bağlı olarak 104-107 g / mol aralığındadır.



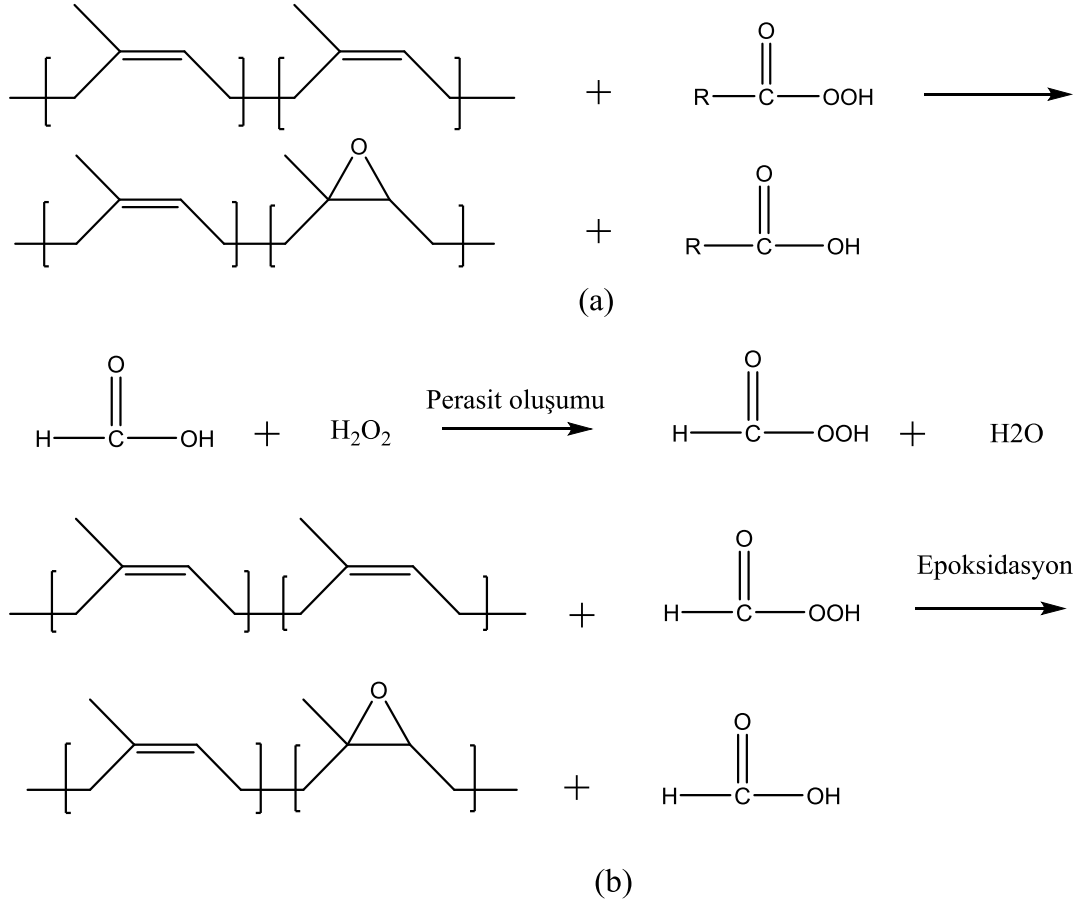
Şekil 2.33. Cis 1,4-poliizoprenin kimyasal yapısı.

NR'nin avantajları olağanüstü esneklik, mükemmel ısınmaya karşı özellikleri ve yüksek mekanik mukavemettir. Dahası, sentetik muadilleri çoğunlukla yenilenemeyen petrole dayalı kaynaklardan üretilirken, yenilenebilir bir kaynaktır. Bu nedenle, NR, onu ve türevlerini kullanmak için yüksek düzeyde bir ilgi yarattı [27].

Epoksidasyon, hava oksidasyonu, hipokloröz asit, hidrojen peroksit ve organik perasit dahil olmak üzere çeşitli reaktifler kullanarak karbon-karbon çift bağını oksiranlara (epoksitler) dönüştüren kimyasal reaksiyondur. NR'nin epoksidasyonu, sönümlenme, hava geçirgenliği, yağ ve çözücü direnci gibi özellikleri geliştirdiği için çekici bir modifikasyon yöntemidir. Peroksikarboksilik asit ilk olarak 1920'lerde NR ile reaksiyona girmek için kullanıldı. Epoksitlenmiş NR (ENR) ticari üretimi 1988'den beri Malezya'da gerçekleştirilmektedir, ENR10 (% 10 mol epoksit içeriğine sahip), ENR25 (% 25 mol epoksit içeriğine sahip) ve ENR50 (% 50 mol epoksit içeriğine sahip) . Bununla birlikte, ENR10'un özellikleri NR'ye çok benziyor ve daha sonra piyasadan çekildi. Epoxyprene 25 ve Epoxyprene 50 ticari adları altında iki sınıf mevcuttur. NR'nin epoksidasyonu için yaygın olarak kullanılan reaktif organik perasittir ve iki prosedür izlenebilir;

- Reaksiyona önceden oluşturulmuş perasidin eklenmesi (Şekil 2.34.a).
- Alternatif olarak perasit, in situ performik asitle olduğu gibi reaksiyon sırasında yerinde hazırlanabilir (Şekil 2.34.b).

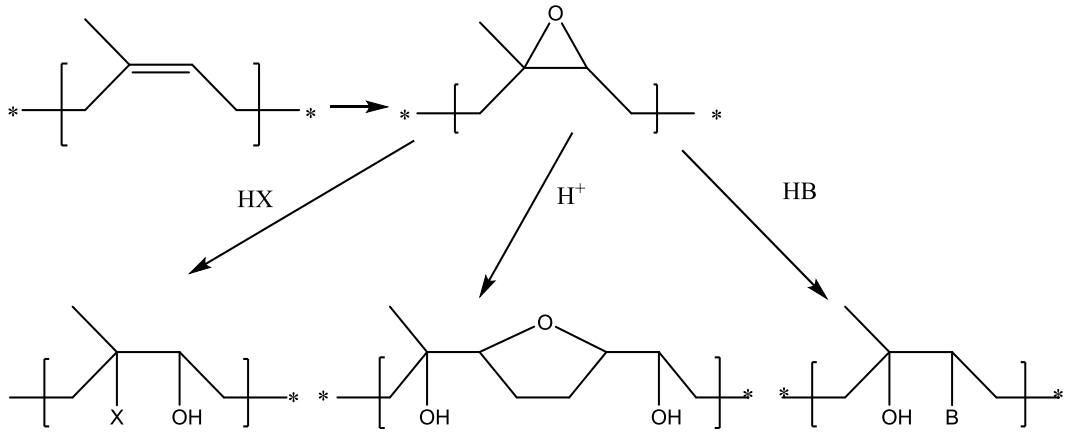
NR'nin epoksidasyonu, organik bir çözelti veya sulu bir ortamda gerçekleştirilebilir.



Şekil 2.34. Doğal kauçuğun (a) önceden oluşturulmuş perasit (RCO_3H) ve (b) formik asit (HCOOH) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) reaksiyonundan üretilen in situ performik asit kullanılarak epoksidasyonu.

Doymamış polimerleri organik çözücü içinde epoksitlemek için kullanılan çeşitli perasit türleri vardır. Sulu ortamda, özellikle NR lateks ile perasetik asit ve performik asit, birkaç araştırmacı tarafından yapılmıştır. Lateks, esas olarak iyonik olmayan tipte yüzey aktif maddelerle stabilize edilir ve iyice karışmasını sağlamak ve asit eklendiğinde pıhtılaşmayı önlemek için karıştırılır. HCL, formik asit veya asetik asit gibi bir asit ile asitleştirme daha sonra perasetik asit veya hidrojen peroksit ve formik asit karışımının eklenmesinden önce gerçekleştirilir. Önceden oluşturulmuş perasetik asit durumunda, epoksidasyon için $5\text{--}35\text{ }^\circ\text{C}$ 'lik bir sıcaklık aralığı kullanılır. NR'nin perasetik asit epoksidasyonunun kinetik çalışmaları, reaksiyonun perasit ve kauçukta

ikinci derece olduğunu ortaya koydu. Epoksidasyonun toplam aktivasyon enerjisi 56,2 kJ / mol'dür. in situ performik asit durumunda, reaksiyon normal olarak hidrojen peroksit ve formik asidin aynı anda eklenmesiyle gerçekleştirilir. Performik asit epoksidasyonunun aktivasyon enerjisi incelendi ve 55 ± 6 kJ / mol olduğu bulundu. NR'nin epoksidasyon derecesinin reaksiyon süresine ve sıcaklığına, ayrıca reaktan miktarına ve lateksin kuru kauçuk konsantrasyonuna bağlı olduğu bulundu. ENR'deki epoksitlenmiş grup, tetrahidrofuran, hidroksil ve ester grupları dahil olmak üzere NR zincirine diğer işlevselliklerin dahil edilmesinde bir ara aşama olarak kullanılabilir (Şekil 2.35.) [28].



Şekil 2.35. Epoksitlenmiş NR'nin çeşitli ikincil değişiklik

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

Yüksek amonyak konsantre NR lateks (%60) kuru kauçuk içeriği (DRC), Malezya Kauçuk Araştırma Enstitüsü'nden elde edildi, hidrojen peroksit (%30 w/w H₂O), formic asit (%90), halka açılması için kullanılan tioglikolik asit, karbon tetraklorür, sodyum süfat, sodyum bikarbonat ve MDI Merck KGaA, Almanya'dan temin edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin FTIR spektrumları elmas kristale sahip ATR ekipmanı ile Shimadzu IR prestige-21 spektrumu cihazında 650-4000 cm⁻¹ arasında 4 cm⁻¹ çözünürlükte 25 tarama aralığında yapılmıştır. Elde edilen datalar IR solution ve Perkinelmer yazılımı ile işlenmiştir. Hazırlanan ENR'ler, 400-3400 cm⁻¹lik bir frekans aralığı FT-IR üzerinde Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak mol yüzdeler oksidasyonu için kullanıldı.

DSC deneyleri, Mettler Toledo DSC1 200W üzerinde gerçekleştirildi. Yaklaşık 3 mg numune alüminyum kap (40 µL) içerisine konularak -80°C ile 125°C arasında ısıtma soğutma oranı 10°C dk⁻¹ ve azot akışı 50mL dk⁻¹ olacak şekilde ayarlanarak yapılmıştır.

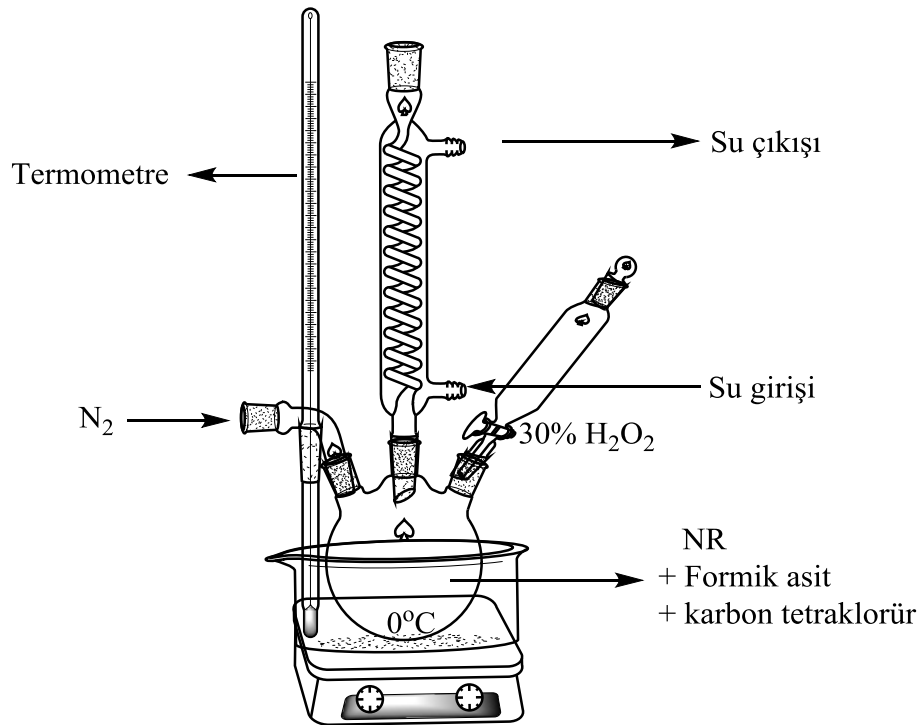
3.2. Deneysel Çalışmalar

3.2.1. Doğal kauçuk (NR) epoksitlendirilmesi

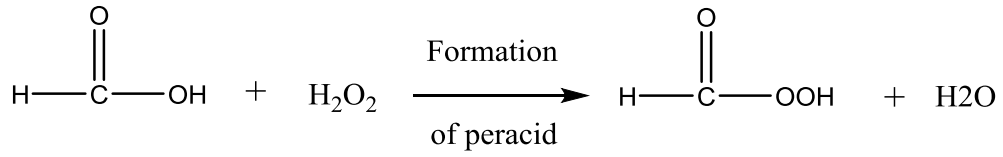
İlk olarak, 50g NR lateks (% 5), amonyağı uzaklaştırmak için oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. karıştırma 30 dakika sürdürüldü. Lateks daha sonra manyatik bir karıştırıcı

ve 250 ml karbon tetraklorür eklenerek reflüks sisteminde üç boyunlu bir balona aktarıldı, 0 °C'de termostatlı bir yağ banyosuna yerleştirildi, sonra 0.36 mol formik asit, 15 dakikada damla damla ilave edildi. 15 dakika karıştırıldıktan sonra, gerekli epoksidasyon seviyesine göre önceden belirlenmiş 1 mol hidrojen peroksit, sürekli karıştırma altında yavaşça (15 dakikadan fazla) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 18 saat karıştırıldı. Elde edilen bileşik, damıtılmış su ile pH 7.0'a ayarlandı. Su fazı ve organik faz ayrıldı. Organik faza susuz sodyum sülfat ilave edilerek bekletildi. Sodyum sülfat daha sonra süzülerek çıkarıldı. organik fazın çözücüsü olan karbon tetraklorür, vakumla çıkarıldı. Reaksiyondan sonra, ENR'nin epoksidasyon oranını belirlemek için bir lateks numunesi alındı. hazırlanan ENR, 400-3400 cm^{-1} frekans aralığında Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak mol yüzdesi epoksidasyonu için karakterize edildi. % Mol epoksidasyonu, 870 ve 835 cm^{-1} 'de karakteristik FT-IR piklerinden elde edilen veriler kullanılarak denklem 3.1'den % 46 olarak hesaplandı.

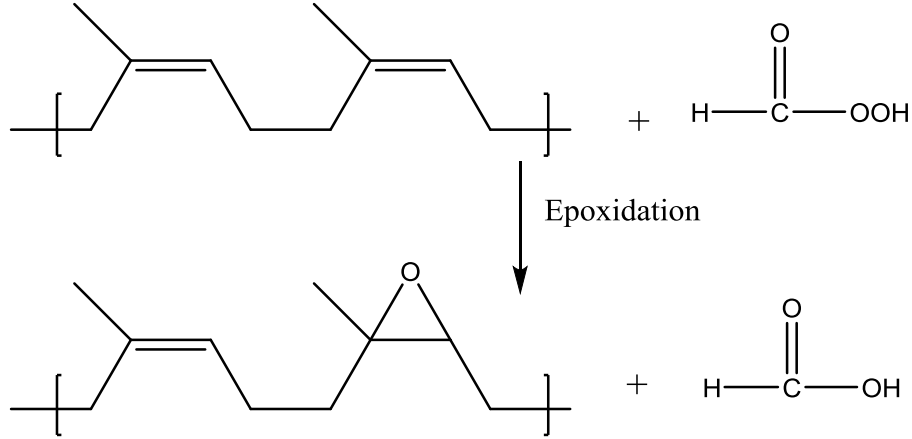
$$\text{Mol \% epoksidasyonu} = [A_{870} / (A_{870} + A_{835})] \times 100 \quad (3.1)$$



Şekil 3.1. Doğal Kavçuğun (NR) epoksitlendirme düzeneği



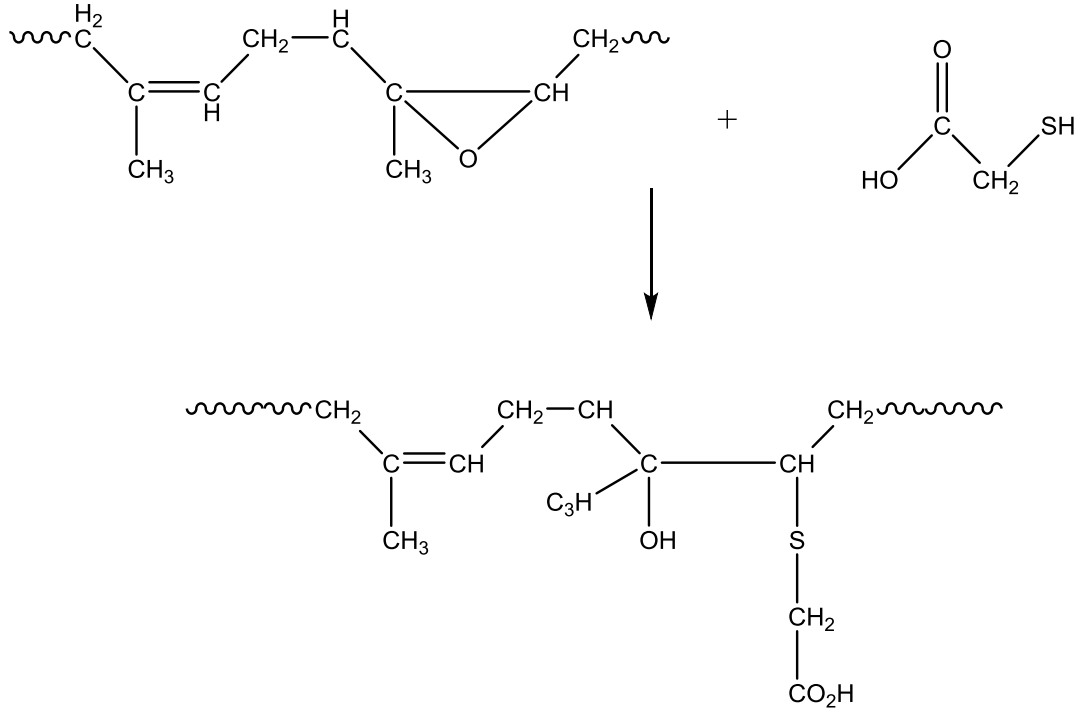
Şekil 3.2. performik asit oluşum reaksiyonu



Şekil 3.3. Doğal Kavçuğun (NR) epoksitlendirme reaksiyonu

3.2.2. Tiyoglikolik asit ile açma

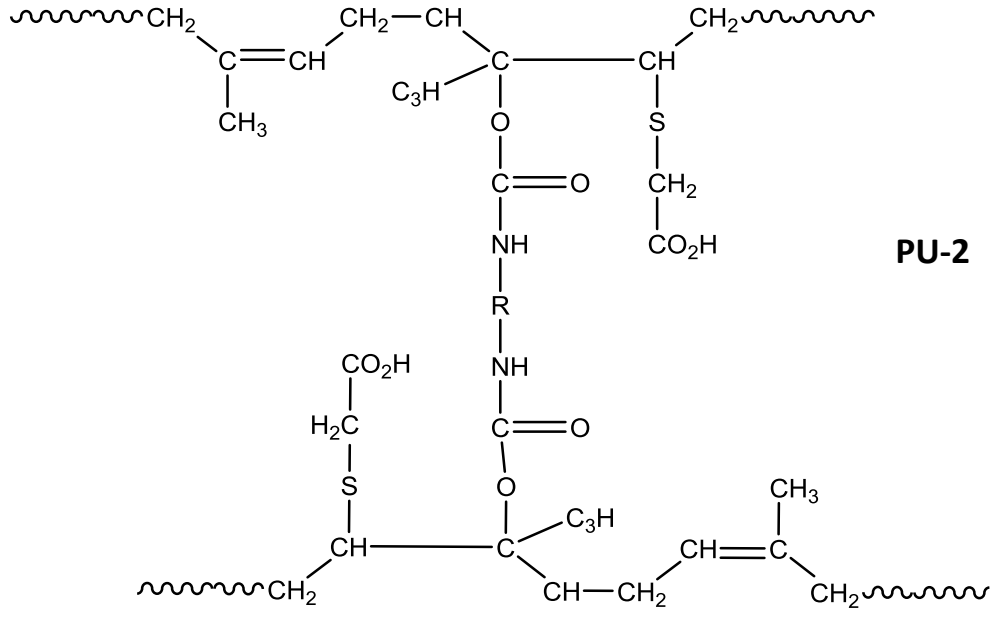
5 gram taze hazırlanmış ENR, 3 boyunlu bir şişeye yerleştirildi. 250 ml karbon tetraklorür içinde çözülmüş ve 3 farklı deneyde TGA oranı (0.25, 0.50, 0.75 mol)'da 3 farklı poliöl elde etmek için oda sıcaklığında ara sıra karıştırılarak 1 saatin üzerinde eklenmiştir. Reaksiyonun 17 saat daha devam etmesine izin verildi. Bu sürenin sonunda değiştirilen malzeme (ENR-TGA) su ile pH 7'ye ayarlandı. Organik faz ve su fazı ayrıldı. Organik faza Susuz sodyum sülfat ilave edilerek kurutuldu. Daha sonra sodyum sülfat süzüldü ve karbon tetraklorür, viskoz sıvı poliöl 1,2,3 verecek şekilde buharlaştırıcı ile çıkarıldı. Tepkimeye girmemiş epoksi grupları TGA ile tepkimedan önce ve sonra ENR'nin % epoksit değeri alınarak hesaplanmıştır. (sırasıyla 4.98, 15.66, 21.86).



Şekil 3.4. Tiyoglikolik asit ile açma reaksiyonu

3.2.3. Elde edilen poliollerden poliüretan sentezi

5 gr polyol-2 tartılarak kalıba konuldu. Daha sonra 0.75 g 4,4'-metilen bis (fenil izosiyanat) (MDI) eklenerek 2 dakika karıştırıldı, kabarcıklar uzaklaştırıldı ve oda sıcaklığında 24 saat bekletildi ve film formunda PU-2 elde edildi.



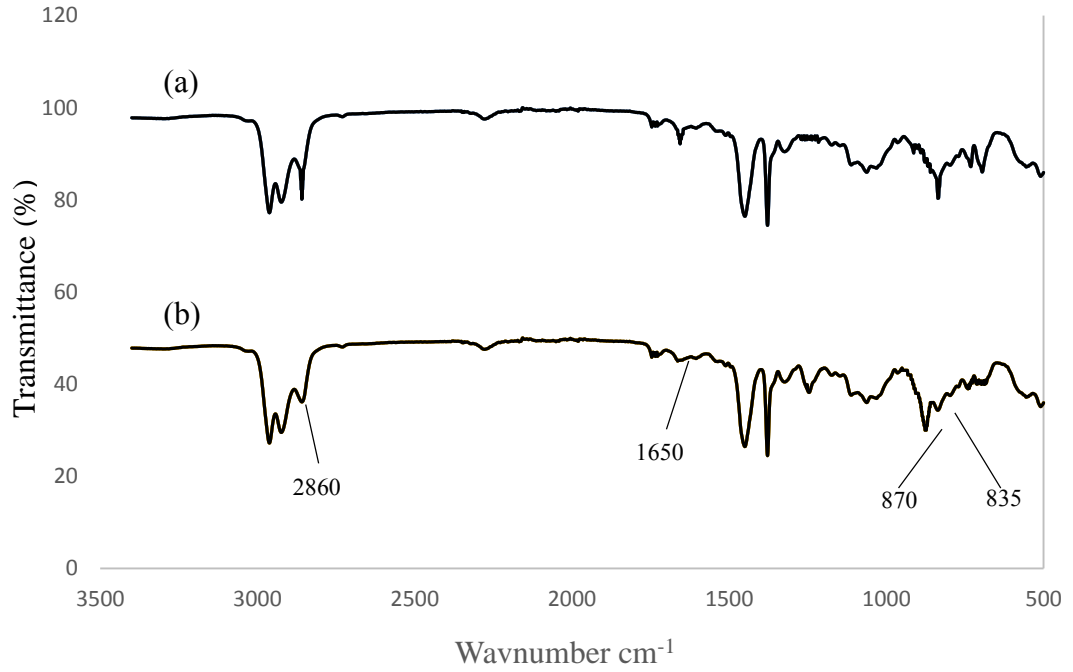
Şekil 3.5. Poliöl 2'den poliüretan 2 eldesi

Daha sonra elde edilen poliollere FTIR, DSC, hidroksil değeri analizleri, ayrıca film formunda poliüretanlara çekme testi, FTIR, DSC testleri uygulandı.

BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. Poliollere ve Poliüretanlara Ait Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopi Verileri

Yapılan deneyler sonucu elde edilen ENR'nin ve kaynak olarak kullanılan NR'e ait FTIR spektrumları Şekil 4.1.'de verilmiştir. NR'nin karakteristik pikleri (Şekil 4.1. (a)) 2860, 1650, 1450, 1375 ve 835 cm^{-1} 'de ortaya çıkan C-H gerilme, C = C gerilme, -CH₂- eğilme titreşim, CH₂ ve = CH 'nin CH eğilme titreşime sırayla aittir. NR moleküllerindeki C = C bağları rastgele epoksit gruplarına dönüştürülürken, epoksit halkasının simetrik gerilmesine ve asimetric gerilmesine bağlı olan 1240 ve 870 cm^{-1} 'de NR spektrumunda bulunmayan ENR spektrumunda yeni karakteristik pikler ortaya çıktı. (Şekil 4.1. (b)). Bu nedenle, mol% epoksidasyonu arttıkça, 870 cm^{-1} 'deki pik buna göre artmış ve ENR'de C = C sayısındaki azalma, 1650 ve 835 cm^{-1} 'deki pikteki düşüşüyle yansıtılmıştır. Bu, performik asidin (*in situ* HCOOH ve H₂O₂'nin reaksiyonundan elde edilen) NR zincirlerindeki C = C bağları ile reaksiyonundan epoksit halkalarının oluşumunu doğruladı.



Şekil 4.1. (a) NR ve (b) ENR'nin FT-IR spektrumları.

Denklem (3.1) kullanılarak hazırlanan ENR'lerin hesaplanan mol% epoksidasyonu ve FT-IR spektrumlarından elde edilen veriler Tablo 4.1.'de listelenmiştir. NR'nin C = C bağları ile reaksiyona giren latekstekki asit içeriği ve ENR'lerin mol% epoksidasyonu %28-46 mol aralığındaydı.

Düşük mol% epoksidasyonlu ENR'nin genellikle daha yüksek gerilme kristalizasyonuna ve esnekliğine sahip olduğu, ancak daha yüksek mol% epoksidasyonlu ENR'den daha düşük yağ direncine sahip olduğu bilinmektedir.

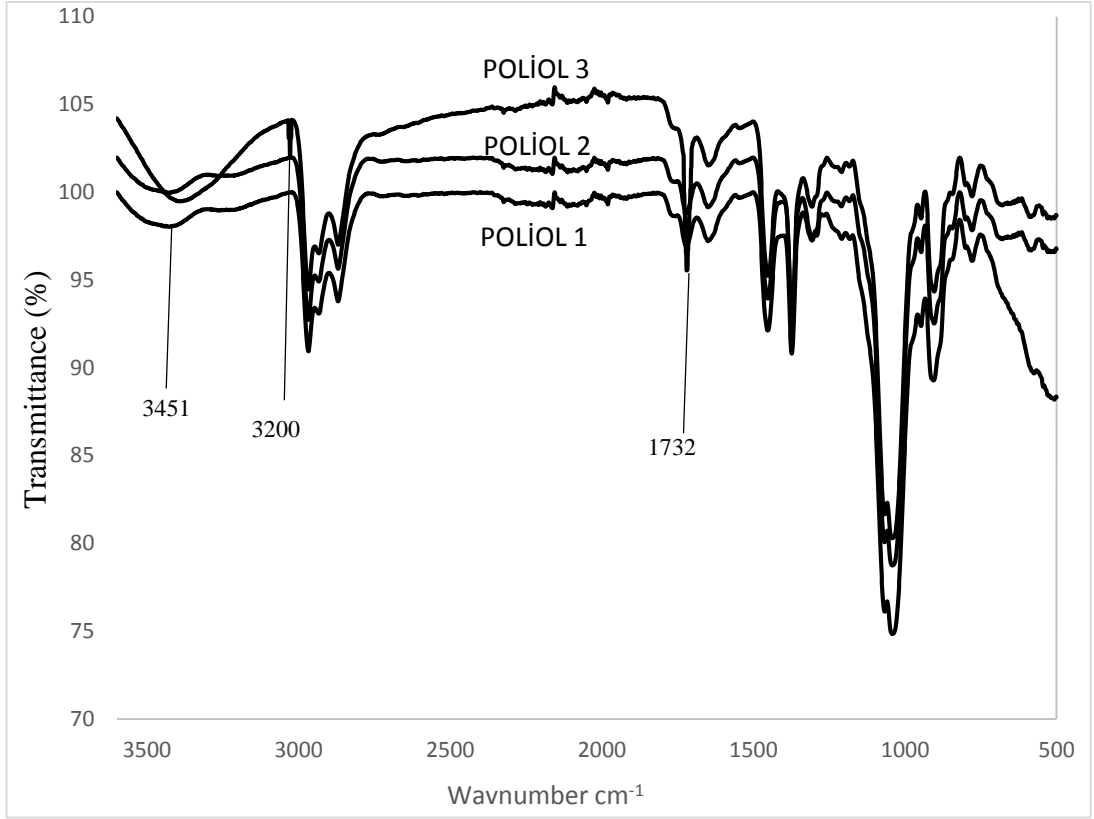
ENR'den en fazla hidroksil içeriğini elde etmek için, TGA ile reaksiyona girecek en yüksek mol% epoksidasyonlu ENR kullanıyoruz (%46 mol).

Tablo 4.1. ENR'lerin hesaplanan mol% epoksidasyonu

İçerik	1	2	2	4	5	6
NR	2.5a	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Formik asit	0.36b	0.36	0.36	0,15	0,25	0.36
H2O2	0.5b	0.75	1.25	1	1	1
Mol % epoksidasyon	25	30	42	21	35	46

(a) gr cinsinden kuru içerik, (b) Mol cinsinden içerik.

Şekil 4.2. TGA ile işlenmiş ENR-46'nın FTIR spektrumlarını göstermektedir. Genel olarak, halka açılmış ürünlerin asit muamelesi yoluyla FTIR spektrumları, ENR-46 ve OH piklerinin karakteristiğini göstermiştir. Asitle muamele edilmiş ENR-46 için ek asetat ve ester zirveleri gösterilmiştir. Asitle muamele edilmiş ENR-46'da (Şekil 4.2. (poliol-1)), 3451 cm^{-1} 'deki geniş bant OH, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarına karşılık geldi. OH, daha sonra komşu karbonun asetat grubunun karboniliyle ($\text{C} = \text{O}$) etkileşime girdi. Bu, benzer polimer zincirinde molekül içi hidrojen bağları oluşturdu. OH ve $\text{C} = \text{O}$ 'nun diğer polimer zincirleri arasındaki etkileşimi, moleküller arası hidrojen bağları üretti (yani, $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$). 2960 , 2926 , 2862 , 1447 , 1373 ve 1243 cm^{-1} 'deki tepe ENR-46'nin CH'sine aitti. 3028 cm^{-1} 'deki tepe $\text{C} = \text{CH}$ 'ye karşılık gelirken, 1656 'da 835 cm^{-1} ENR 46'nın $\text{C}=\text{C}$ ' sine aittir. Epoksit grubu, saflaştırılmış ENR-46'ya kıyasla 869 cm^{-1} 'de daha düşük dalga numarası bölgesine kaydırıldı. Bu, polimer zincirleri içinde asetatın aralıklı varlığından kaynaklanıyor olabilir. $\text{C} = \text{O}$ işlevselliği, 1732 cm^{-1} 'de keskin ve yoğun bir tepe ve 1243 cm^{-1} 'de ester tepe olarak gözlendi ve esterin C-O-C grubunun asimetric ve simetric titreşimleri sırasıyla 1143 , 1067 cm^{-1} idi. Saflaştırılmış ENR-46 spektrumunun (Şekil 4.2. (Poliol-2)) asitle muamele edilmiş ENR-46 spektrumu (Şekil 4.2. (Poliol-3)) ile karşılaştırılması, reaksiyondan sonra epoksit tepe yoğunluğunda bir azalma olduğunu gösterir. Reaksiyonun kapsamı, eq kullanılarak tahmin edildi ve $870\text{--}835\text{ cm}^{-1}$ 'deki metil pik, bu çalışmanın dahili standardı olarak kullanıldı. Bu yarı kantitatif FTIR yaklaşımına dayanarak, orijinal epoksit halkasından, halka açma reaksiyonunun %21,86'ü asitle muamele edilmiş ENR-46'da meydana geldi.



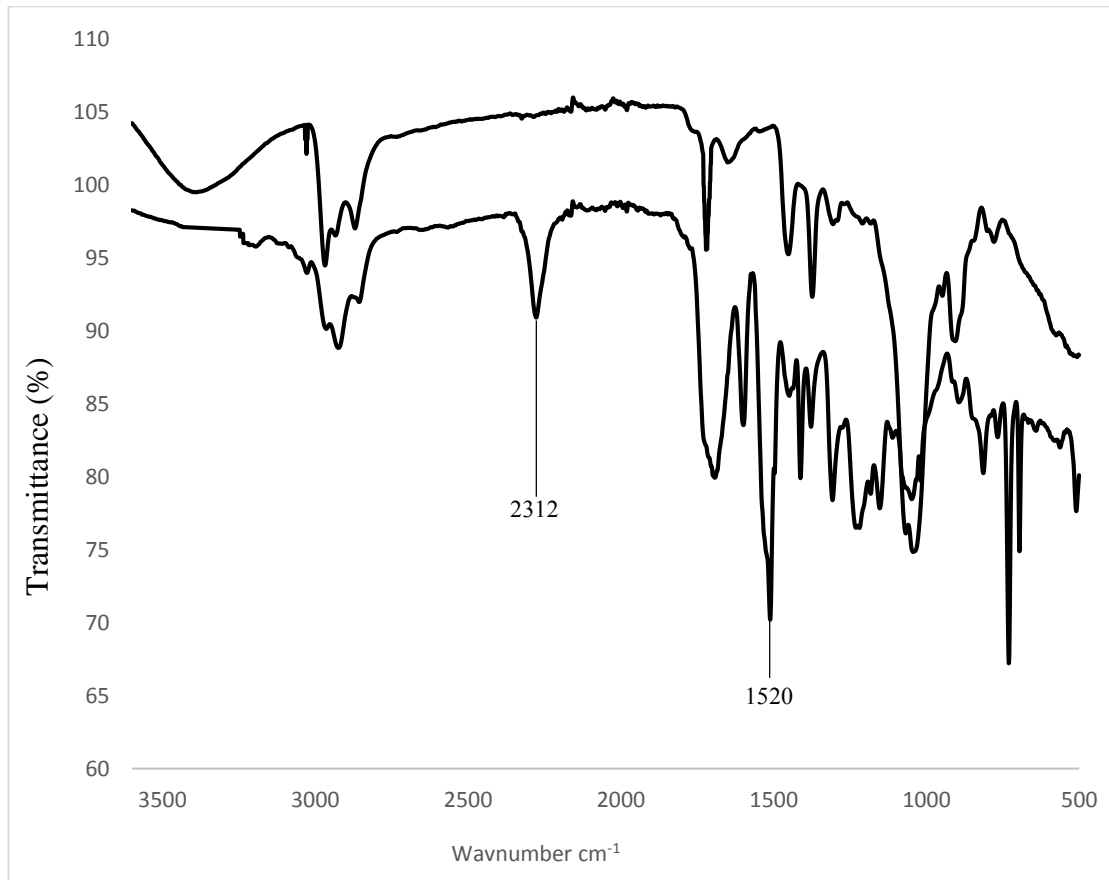
Şekil 4.2. poliollere ait FTIR verileri

Bu çalışmalarda kullanılan ENR-TGA maddesindeki NR epoksit dönüşümünün derecesi %15,66 idi. TGA konsantrasyonundaki artışın NR epoksidin dönüşüm derecesi üzerindeki etkisi Tablo 4.2.'de gösterilmektedir. Bu sonuçlar, NR epoksit dönüşüm yüzdesinin TGA konsantrasyonu arttıkça arttığını göstermektedir.

Tablo 4.2. NR epoksinin TGA konsantrasyonu ile % dönüşümünün değişimi

TGA (Mol)	Dönüşümün yüzdesi %
0.25	4.98
0.50	15.66
0.75	21.86

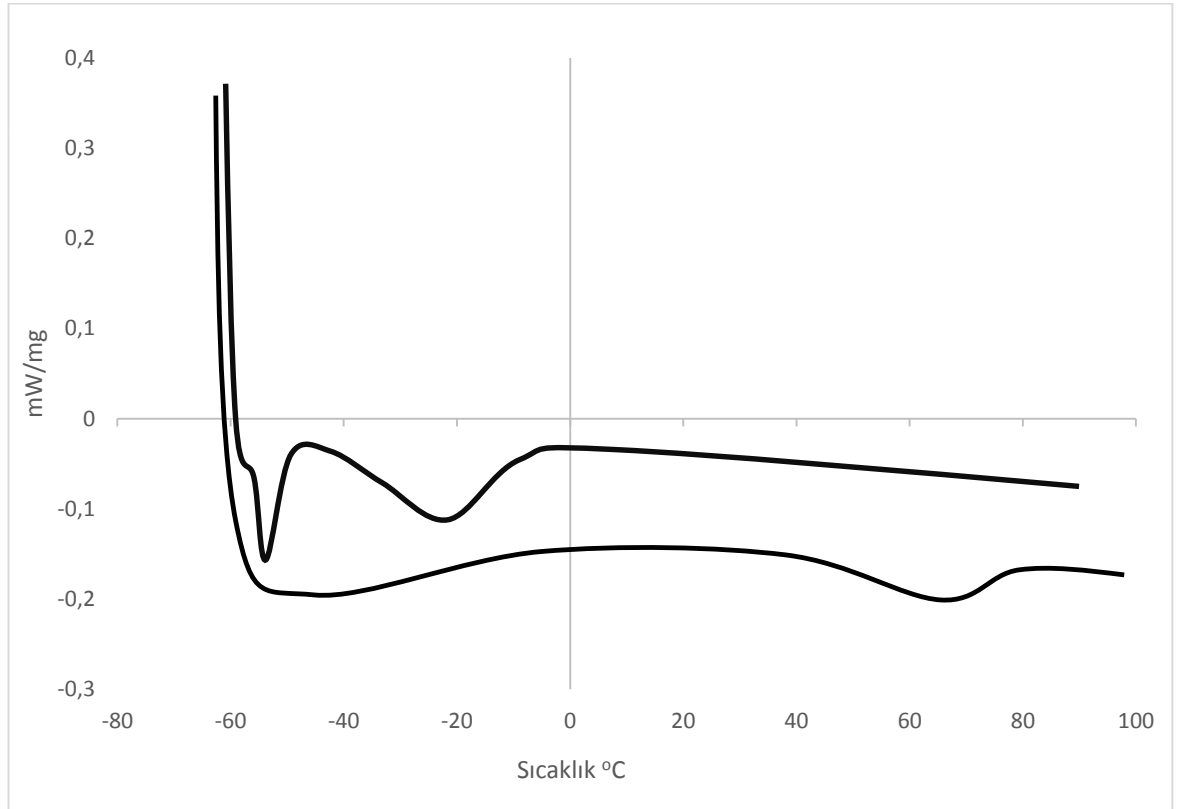
Poliol-2 ve PU-2'de gerçekleştirilen FTIR analizi Şekil 4.3.'de gösterilmiştir. Hidroksil ve karbonil gruplarının karakteristik pikleri 3373 ve 1726 cm^{-1} bölgelerinde elde edilmiştir. 2938 ve 2845 cm^{-1} arasında gözlenen iki pik, karbonil ile C-H bağının simetrik ve simetrik olmayan gerilmesine bağlandı. PU-2'de 2312 cm^{-1} 'de izosiyanatların ve 1736, 1608, 1570 ve 1520 cm^{-1} 'de polimerize ürethanların bant özellikleri gözlenir. Bu bantlar, gerilmiş C = O ve N-H bağları için tipiktir.



Şekil 4.3. Poliöl 2 ve poliüretan 2'e ait FTIR spektrumları

4.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

Epoksitlenmiş doğal kauçuk (ENR) kaynaklı polioliol-2'nin DSC analizi (Şekil 4.4.), -48 ila -20 °C arasında değişen açık camı geçişleri göstermiştir. ENR dayalı polioliol-2 birden fazla geçiş gösterdi; Birincisi TG'ye atanmış. Cam geçiş sıcaklıklarının üzerindeki geniş ve zayıf endoterm'ler, polioliol-2 yapısındaki kristalize zincirlerin eritilmesinden kaynaklanmıştır. Polioliol 2'den hazırlanan PU-2'nin camı geçiş sıcaklığı 68°C de gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4. Polioliol 2 ve poliüretan 2 'e ait DSC verileri

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

TGA oranına bağlı olarak farklı işlevsellikteki polyoller elde edildi. Epoksi halkanın açılımını FTIR spektroskopisinde gözlemlendi. En yüksek işlevsellikteki polyol 21.86%, 0.75 mol TGA'dan başlanarak elde edilmiştir.

Poliüretan hazırlanmasında yeni yapılan polioller uygulandı. PU'nun özellikleri polioller işlevselliğine bağlıdır, Gerilme mukavemeti ve solventte çözünürlük, en yüksek OH sayılarına sahip sistemlerde en yüksek olan poliollerin OH sayısı ile iyi ilişkilidir.

Tioglikolik asit ile modifiye edilmiş epoksitlenmiş doğal kauçuk, biyo-bazlı PU üretmek için izosiyanatlarla reaksiyona girer.

Film formunda PU oluşumunu FTIR spektroskopisindeki karakteristik pikleri (N-H bağları) ile doğrulandı ayrıca DSC profilleri ile uyumluydu, TG'nin 68°C'de gösterdiği piki PU'nın oluşumunu ispatladı.

Yeni PU'lar önemli ölçüde yenilenebilir içeriğe sahiptir ve yüksek derecede biyolojik olarak parçalanabilirliğe sahip olmaları beklenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Kyoto Protocol. https://unfccc.int/kyoto_protocol. Erişim Tarihi: 10.03.2021
- [2] Corma, A., Iborra, S. & Velty, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chem. Rev.* 107, 2411–2502 (2007).
- [3] Zhang, C. et al. Soy-castor oil based polyols prepared using a solvent-free and catalyst-free method and polyurethanes therefrom. *Green Chem.* 15, 1477 (2013).
- [4] Szycher, M. *Szycher's handbook of polyurethanes*. (Taylor & Francis, 2013). doi:10.1038/142853a0.
- [5] Koltzenburg, S., Maskos, M. & Nuyken, O. *Polymer Chemistry*. (Springer Berlin Heidelberg, 2017). doi:10.1007/978-3-662-49279-6.
- [6] IUPAC. <https://iupac.org/>. Erişim Tarihi: 25.03.2021
- [7] Saldívar-Guerra, E. & Vivaldo-Lima, E. *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. (John Wiley & Sons, Inc., 2013). doi:10.1002/9781118480793.
- [8] Young, R. J. *Introduction to Polymers*. (Springer US, 1981). doi:10.1007/978-1-4899-3178-8.
- [9] Gooch, J. W. Natural polymers. *Encyclopedic Dictionary of Polymers* (Springer, Cham, 2016). doi:10.1007/978-3-319-26414-1.
- [10] *Degradable Polymers*. (Springer Netherlands, 2002). doi:10.1007/978-94-017-1217-0.
- [11] Gadhve, R. V., Mahanwar, P. A. & Gadekar, P. T. Bio-Renewable Sources for Synthesis of Eco-Friendly Polyurethane Adhesives—Review. *Open J. Polym. Chem.* 07, 57–75 (2017).

- [12] Chen, Y.-C. & Tai, W. Castor Oil-Based Polyurethane Resin for Low-Density Composites with Bamboo Charcoal. *Polymers (Basel)*. 10, 1100 (2018).
- [13] Çalıkoğlu, Y. Epoksitlendirilmiş soya yağından tioglikolik asit ve tioglikolik asit metil esteri ile halka açarak oluşan poliollerden yeni poliüretan sentezi ve karakterizasyonu. (SAKARYA ÜNİVERSİTESİ, 2017).
- [14] Noreen, A., Zia, K. M., Zuber, M., Tabasum, S. & Zahoor, A. F. Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review. *Prog. Org. Coatings* 91, 25–32 (2016).
- [15] Zafar, F. & Sharmin, E. *Polyurethane*. vol. 53 (InTech, 2012).
- [16] Nicholson, J. W. *The Chemistry of Polymers. The Chemistry of Polymers* (Royal Society of Chemistry, 1997). doi:10.1039/9781847552655.
- [17] Sonnenschein, M. F. *Polyurethanes*. (John Wiley & Sons, Inc, 2014). doi:10.1002/9781118901274.
- [18] Hořgör, Z. Fosfin oksit içeren poliüretan-silika nanokompozitler ve kaplama performanslarının incelenmesi. (TRAKYA ÜNİVERSİTESİ, 2011).
- [19] Ravve, A. *Principles of Polymer Chemistry. Journal of the American Chemical Society* vol. 76 (Springer New York, 2012).
- [20] Charles, E. & Carraher, J. *Polymer chemistry*. (Marcel Dekker, Inc., 2003).
- [21] Tu, Y.-C. *Polyurethane foams from novel soy-based Polyols*. PhD thesis (University of Missouri, 2008).
- [22] Ionescu, M. *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*. *INFORMS Journal on Computing (Rapra Technology)*, 2005).
- [23] Ashida, K. *Polyurethane and related foams: chemistry and technology*. (CRC Press, 2006).
- [24] Thomson, T. *Polyurethanes as specialty chemicals principles and applications*. (CRC Press, 2004). doi:10.1201/9781420039665.
- [25] Turley, P. A. & Pietrantonio, A. Rapid hydroxyl number determination by near infrared reflectance analysis. *J. Cell. Plast.* 20, 274–278 (1984).
- [26] Dornbusch, M., Christ, U. & Rasing, R. *Epoxy resins fundamentals and applications*. *Kunstst Ger Plast* vol. 66 (Vincentz network, 2016).

- [27] Prasoetsopha, N. Studies of modified natural rubber or epoxy resin blend. (Suranaree University of Technology, 2009).
- [28] Kohjiya, S. & Ikeda, Y. Chemistry, manufacture and applications of natural rubber. (Woodhead Publishing Limited., 2014).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Alaa Eddin ALNAHHAS

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya	Devam ediyor
Lisans	Şam Üniversitesi / Fen Bilimleri Fakültesi / Kimya	2014
Lise	Alazma Lisesi	2010

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2016-Halen	T.C Eğitim Bakanlığı	Gönüllü Eğitici
2019-2020	Sakarya Eğitim ve Araştırma Hasyanesi	Tercüman

YABANCI DİL

İngilizce, Arapça

HOBİLER

Bisiklet, Yümek