

**SERT POLİÜRETAN KÖPÜK ÜRETİMİNDE KULLANILMAK
ÜZERE POLİETER POLİOL SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Sezer ÖZENLER
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Mart-2015

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Sezer ÖZENLER'in "Sert Poliüretan Köpük Üretiminde Kullanılmak Üzere Polieter Poliöl Sentezi Ve Karakterizasyonu" başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 16/03/2015 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (I. Danışman)	: Prof. Dr. YÜCEL ŞAHİN
Üye (II. Danışman)	: Doç. Dr. İLHAMİ ÇELİK
Üye	: Prof. Dr. ENDER SUVACI
Üye	: Doç. Dr. MURAT ERDEM
Üye	: Doç. Dr. ALİ ÖZCAN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SERT POLİÜRETAN KÖPÜK ÜRETİMİNDE KULLANILMAK ÜZERE POLİETER POLİOL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Sezer ÖZENLER

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

I. Danışman: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN

II. Danışman: Doç. Dr. İlhami ÇELİK

2015, 100 sayfa

Bu tez çalışmasında, ısı yalıtımında kullanmak amacıyla sert poliüretan köpük malzeme elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda ilk olarak, başlatıcı ve propilen oksit, bir katalizör eşliğinde tepkimeye sokularak polieter poliöl sentezlenmiştir. Polieter poliöl sentezinin optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve sentezlenen poliölün karakterizasyonu Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve hidroksil sayısı tayini (ASTM E 1899) ile yapılmıştır. Sentezlenen poliöl tek atış tekniği ile izosiyanatla (Difenilmetan-4,4'-diizosiyanat) tepkimeye sokularak sert poliüretan köpük elde edilmiştir.

Elde edilen sert poliüretan köpüğün fiziksel ve mekanik özelliklerini inceleme amacıyla, taramalı elektron mikroskobu analizi (SEM), ısı iletkenlik ölçümü, sıkışma dayanımı testi, açık kapalı hücre oranının ölçümü ve köpük testi gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polieter Poliöl, Sert Poliüretan Köpük, Isı Yalıtım Difenilmetan-4,4'-diizosiyanat (MDI)

ABSTRACT

Master of Science Thesis

CHARACTERIZATION AND SYNTHESIS OF POLYETHER POLYOL TO BE USED IN PRODUCTION OF POLYURETHANE RIGID FOAM

Sezer ÖZENLER

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program**

I. Supervisor: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN

II. Supervisor: Assoc. Prof. İlhami ÇELİK

2015, 100 pages

In this study, the aim is to obtain a rigid polyurethane foam material on the purpose of using it in the heat insulation. Accordingly; first of all the polyether polyol has been synthesized by plunging initiator and propylene oxide into reaction accompanied with a catalyzator. The optimization of the synthesis of the polyether polyol has been realized and the synthesized polyol characterization has been practiced with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Gel Permeation Chromatography (GPC) and Determination of Hydroxyl Value (ASTM E 1899). Rigid polyurethane foam has been gained by plunging isocyanate (Difenilmetan-4, 4'-diizosiyanat) into reaction with the synthesized polyol by one-shot technique.

In order to examine the physical and the mechanic characteristics of the obtained rigid polyurethane foam, the analysis of the scanning electron microscope (SEM), thermal conductometry, test of the compressive strength, the measurement of the open-closed cell rate and the foam test have been made.

Keywords: Polyether Polyol, Rigid Polyurethane Foams, Thermal Insulation, Diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI)

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının oluşturulması, planlanması ve işleyişi sürecinde bilgileri ve tecrübeleri ile her zaman yanımda olan değerli danışman hocalarım sayın Prof. Dr. Yücel Şahin ve sayın Doç. Dr. İlhami Çelik'e,

Çalışmalarım sırasında destek ve yardımını esirgemeyen bölüm arkadaşlarıma, laboratuvar grubumuza, Hakan GÖRÇAY ve Metin GENÇTEN'e,

Çalışmalarım sırasında ihtiyaç duyduğum teknik donanımların ve sarf malzemelerin kullanımını sağlayan Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi'ne,

Ve çalışmalarım sırasında beni yalnız bırakmayan, ilgi, destek ve sevgilerini benden hiç esirgemeyen sevgili ailem ve arkadaşlarıma,

Teşekkür ederim...

Sezer ÖZENLER

Mart-2015

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEMEL POLİÜRETAN KİMYASI	10
2.1. İzosiyanatlar	10
2.1.1. İzosiyanatların alkoller ile tepkimesi	11
2.1.2. İzosiyanatların su ile tepkimesi	11
2.1.3. İzosiyanatların üretilen ile tepkimesi	11
2.1.4. İzosiyanatların üretilen grupları ile tepkimesi.....	12
2.1.5. İzosiyanatların karboksilik asit ile tepkimeleri	12
2.1.6. İzosiyanatların dimerizasyonu	14
2.1.7. İzosiyanatların trimerizasyonu	15
2.1.8. İzosiyanatların epoksiler ile tepkimesi.....	15
2.1.9. İzosiyanatların siklik anhidritler ile tepkimesi.....	16
2.1.10. İzosiyanat türleri.....	16
2.2. Aromatik ve Alifatik İzosiyanat Türlerinin Aktifliği	18
2.3. Poliüretan Üretim Teknikleri	19
2.3.1. Önpolimer tekniği	19
2.3.2. Yalancı önpolimer tekniği	20
2.3.3. Tek atış tekniği.....	21
2.4. Polikatılma Tepkimesi.....	21

3. OLİGO-POLİOLLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ **23**

3.1. Hidroksil Sayısı	23
3.1.1. Hidroksil yüzdesi	24
3.2. İşlevsellik	25
3.3. Molekül Ağırlığı ve Dağılımı	27
3.4. Eşdeğer Ağırlık	28
3.5. Su İçeriği	28
3.6. Birincil Hidroksil İçeriği	29
3.7. Reaktivite	29
3.8. Özgül Ağırlık.....	31
3.9. Viskozite.....	31
3.10. Renk	32
3.11. Asit Sayısı	32

4. SERT POLİÜRETAN KÖPÜKLER VE ÜRETİMİNDE KULLANILAN POLİETER POLİOLLER **34**

4.1. Üçüncül Aminler Tarafından Katalizlenmiş Hidroksil Gruplarına Alkilen Oksitlerin Katılma Mekanizması	38
4.2. Poliüretan Üretiminde Kullanılan Katkı Maddeleri	45
4.2.1. Yüzey aktif maddeler	45
4.2.2. Şişirici ajanlar	46
4.2.3. Katalizörler	48
4.2.3.1. Üçüncül aminler.....	49
4.2.3.2. Kalay katalizörleri	51
4.2.4. Zincir uzatıcılar ve çapraz bağlayıcılar	52

5. DENEYSEL YÖNTEMLER **53**

5.1. Sert Poliüretan Köpük Üretiminde Kullanılan Polieter Poliölün Sentez Yöntemi	53
--	----

5.2. Poliölün Karakterizasyonu	56
5.2.1. Hidroksil sayısı tayini	56
5.2.2. Fourier transform infrared spektrofotometresi (FT-IR).....	56
5.2.3. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)	57
5.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	58
5.3. Diğer Yöntemler.....	59
5.3.1. Sert poliüretan köpük için ısı iletkenlik ölçümü.....	59
5.3.2. Poliüretanın açık kapalı hücre oranının ölçümü	60
5.3.3. Poliüretanın sıkışma dayanımı.....	60
5.3.4. Poliüretan köpük testi	60
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	62
6.1. Kullanılan Kimyasallar	62
6.2. Kullanılan Cihazlar	62
6.3. Poliölün Sentezlenmesi	64
6.3.1. Poliöl sentezinde gerçekleştirilen ön çalışmalar.....	66
6.4. Hidroksil Sayısı Tayini.....	69
6.5. Sert Poliüretan Köpük Oluşumu	70
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	72
7.1. Poliöl Sentezinde Gerçekleştirilen Ön Çalışma Sonuçları.....	72
7.2. Poliölün Karakterizasyonu	75
7.3. Sert Poliüretan Köpük Oluşumu ve Karakterizasyonu.....	78
7.4. Sert Poliüretan Köpüğün Fiziksel ve Mekanik Özellikleri	82
7.4.1. Isıl iletkenlik testi.....	82
7.4.2. Sıkışma dayanımı.....	82
7.4.3. Açık kapalı hücre oranının ölçümü.....	83
8. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER	84
KAYNAKLAR	86

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Poliüretanın genel yapısı	1
1.2. Poliüretanların dünyadaki tüketimi (2000-2004)	2
1.3. 2000 – 2004 arası polieter ve poliester poliollerin dünyadaki tüketimi	2
1.4. 2012 yılında plastiklerin küresel tüketim yüzdeleri	3
1.5. Poliüretanların ana uygulama alanları.....	4
1.6. Poliüretan tüketimi	4
1.7. İnşaat pazarı için 2012 yılında tüketilen poliüretan sert poliüretan köpükler...	5
1.8. Cihaz yalıtımı için sert poliüretan köpüklerin tüketim yüzdesi	5
1.9.Çapraz bağ yoğunluğu ve sertliğin fonksiyonu olarak poliüretanların sınıflandırılması.....	6
1.10. Poliüretan elastomerlerin sert ve yumuşak kısımları	7
1.11. Çapraz bağlı poliüretan elastomerler	7
1.12. Esnek poliüretan köpüğün çapraz bağlı yapısı.....	8
2.1. Hidroksil gruplarının aktiflik sıralaması	13
2.2. Aminlerin aktiflik sıralaması	13
2.3. Ticari TDI'nın kimyasal yapısı	16
2.4. Saf MDI'nın kimyasal yapısı	17
2.5. Ham MDI'nın kimyasal yapısı.....	17
2.6. Polimerik MDI'nın kimyasal yapısı.....	18
2.7. Bazı alifatik diizosiyanatların kimyasal yapısı	18
2.8. [NCO]/[OH] oranının poliüretanların molekül ağırlığı üzerine etkisi	22
3.1. Poliüretanlar için oligo-poliollerin genel yapısı.....	23
3.2. Çeşitli işlevselliğe sahip oligo-poliollerin genel yapıları a) monool, b) diol, c) triol, d) tetraol, e) pentol, f) heksol ve g) oktol.....	26
3.3. İki farklı oligo-poliol karışımının genel yapısı	27
3.4. Dar ve geniş molekül ağırlık dağılımının genel gösterimi.....	27
3.5. Oligo-poliol reaktiği üzerine birincil hidroksil varlığının etkisi.....	30
3.6. Çeşitli birincil hidroksil varlığına sahip oligo-poliol ile fenil izosiyanat tepkimesinin kinetik eğrisi.....	31

4.1. Aromatik yapılı başlatıcılar	38
4.2. Katalizör olarak kullanılan çeşitli üçüncül aminler	39
4.3. Katalizör olarak kullanılan çeşitli imidazoller	39
4.4. Molekül içi S_N^2	41
4.5. Hofmann degradasyonu	41
4.6. Silikon yüzey aktif maddelerin kimyasal yapısı	46
4.7. Üçüncül aminlerdeki sterik engel.....	50
4.8. a) Amin ve hidroksilin aktif kompleksi, b) amin ve izosiyanatın aktif kompleksi ve c) 1-metoksi-2-propanol, fenil izosiyanat, ve kalay arasındaki köprü kompleksi	51
5.1. Polieter poliol fabrikasyonu için akış şeması (katalizör: KOH)	54
5.2. Polieter poliol fabrikasyonu için akış şeması (katalizör: üçüncül amin)	55
5.3. Jel geçirgenlik kromatografisinin sistemi	58
5.4. Bir SEM şeması	59
5.5. Köpük yükselme eğrileri	61
6.1. Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR cihazı.....	62
6.2. Agilent 1100 jel geçirgenlik kromatografisi cihazı.....	63
6.3. Micromeritics accupyc ii 1340cihazı	63
6.4. Instron 5081 cihazı.....	64
6.5. Alüminyum yüzey üzerine eskitilen (170 °C) ve eskitilmemiş olan polimer filmleri için polieter poliolün OH sayısına karşı bağ kuvveti grafiği.....	65
6.6. Hidroksil sayısının boyutsal kararlılık ve ufalanabilirlik üzerine etkisi	66
6.7. Poliolün sentezlenmesi.....	68
6.8. Sentezlenen poliol	68
6.9. Isıl iletkenlik ölçümü için hazırlanan sert poliüretan köpük.....	71
6.10. Sert poliüretanın ısı iletkenlik ölçümü	71
7.1. Poliüretan köpüğün (a) 100 x büyütmede ve (b) 250x büyütmede SEM görüntüleri	72
7.2. Poliüretan köpüğün (a) 100 x büyütmede ve (b) 250x büyütmede SEM görüntüleri	73

7.3. Poliüretan köpüğün (a) 100 x büyütmede ve (b) 250x büyütmede SEM görüntüleri.....	74
7.4. Sentezlenen poliölün FT-IR spektrumu	75
7.5. Sentezlenen poliölün hidroksil sayısı tayini için potansiyometrik titrasyon eğrisi.....	76
7.6. Sentezlenen poliölün potansiyometrik titrasyon eğrisinin türevi.....	76
7.7. Sentezlenen poliölün jel kromatogramı	77
7.8. Oluşturulan poliüretanın FT-IR spektrumu.....	79
7.9. Poliüretan köpüğün (a), (b) 100 x büyütmede, (c) hücre boyutu ölçümü, (d) 250 x büyütmede ve (e) 500 x büyütmede SEM görüntüleri	79
7.10. Sıkışma dayanımı sonucu.....	83
8.1. Poliüretan polimerler ile ilgili 2003 – 2013 yılları arası yayın türleri	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

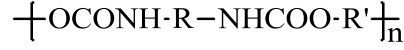
2.1. İzosiyanatların farklı aktif hidrojen içeren bileşiklere karşı göreceli tepkime değerleri.....	14
2.2. Aromatik ve alifatik izosiyanatlar arasındaki karşılaştırılmalı k_1 ve k_2 değerleri	19
3.1. Oligo-poliollerin ana türleri	33
4.1. Sert poliüretan köpüklerde kullanılan polieter polioller için sıklıkla kullanılan başlatıcı polioller.....	35
4.2. Sert poliüretan köpüklerde kullanılan polieter polioller için sıklıkla kullanılan başlatıcı poliaminler	36
4.3. Şişirici ajan olarak kullanılan hidrokarbonların fiziksel ve çevresel özellikleri	47
4.4. Çeşitli amin katalizörlerin aktivasyon enerjisi ve tepkime hız sabiti.....	49
4.5. Üretan katalizörleri olarak kullanılan amin türleri.....	50
6.1. Formülize poliöl bileşimi	70
7.1. Poliüretan köpük testi sonuçları	78
7.2. Isıl iletkenlik sonuçları.....	82

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

PVC	Polivinil klorür
CO ₂	Karbondioksit
kcal	Kilokalori
CO	Karbonmonoksit
k	Tepkime hız sabiti
ASTM	Amerikan test ve malzemeler derneği
ISO	Uluslararası standartlar teşkilatı
HCL	Hidroklorik asit
NMR	Nükleer manyetik rezonans
S _N ²	Nükleofilik yer değiştirme tepkimesi
CFC	Karbon-floro-karbon
PMDETA	Pentametil dietilentriamin
THF	Tetrahidrofuran
N	Newton

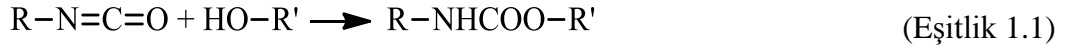
1. GİRİŞ VE AMAÇ

Poliüretanlar, aşağıdaki yapısal birim ile karakterize edilen (Şekil 1.1), hetero zincir polimerlerin özel bir grubudur.

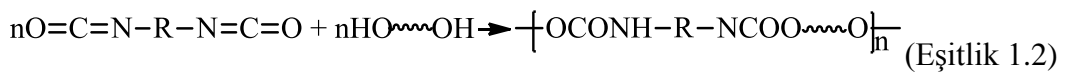


Şekil 1.1. Poliüretanın genel yapısı

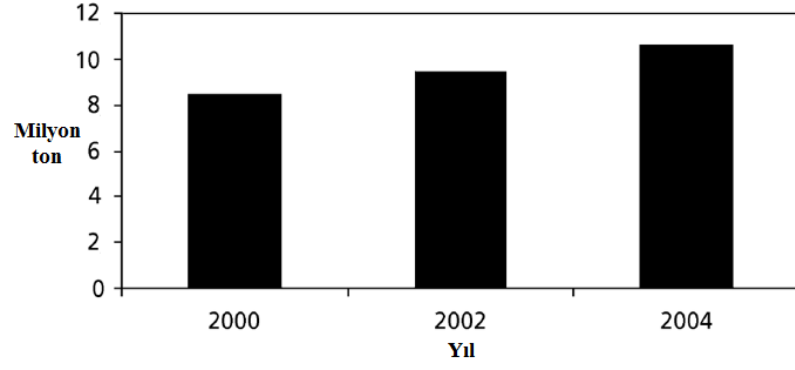
Üretan grupları (-NH-COO-) kuramsal olarak kararlı olmayan karbamik asit esterleridir. Üretan gruplarını çeşitli yöntemlerle üretmek mümkündür, fakat en önemlisi izosiyanat ile alkol arasındaki tepkimedir. Üretan yapısı ilk kez, 1849 yılının başlarında Wurtz tarafından (Eşitlik 1.1) sentezlenmiştir (Ionescu, 2005).



1937'de Dr. Otto Bayer, Almanya IG Farbenindustrie'deki sistematik ve yoğun araştırmalarında, iki uç hidroksil grubuna sahip poliester ve diizosiyanatın tepkimesiyle ilk poliüretanı sentezlemiştir. Bu yöntem tepkime ürününün sadece polimer olduğu bir polikatılma (poliadisyon) tepkimesidir (Eşitlik 1.2). Klasik bir polikatılma tepkimesinde ürünler polikondenzasyon polimeri ve su, alkol, amonyak gibi düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir.

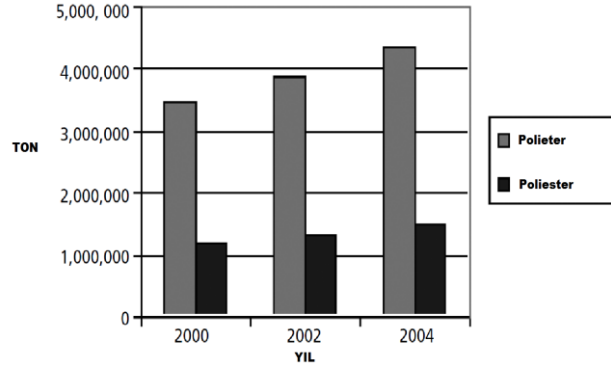


Poliüretanlar, tutarlı ve devamlı bir şekilde gelişmektedir ve poliüretanlar hakkında geleceğe dair beklentiler Doğu Avrupa, Asya ve Güney Amerika'da açılan yeni pazarlara bağlı olarak, iyimser yöndedir. 2000 – 2004 yılları arası poliüretan tüketiminin gelişimi Şekil 1.2'de gösterilmektedir. 2004 yılında yaklaşık 10,6 milyon metrik ton olan poliüretan tüketiminin gelişim dinamiği yaklaşık %4 – 6 oranındadır (Ionescu, 2005).



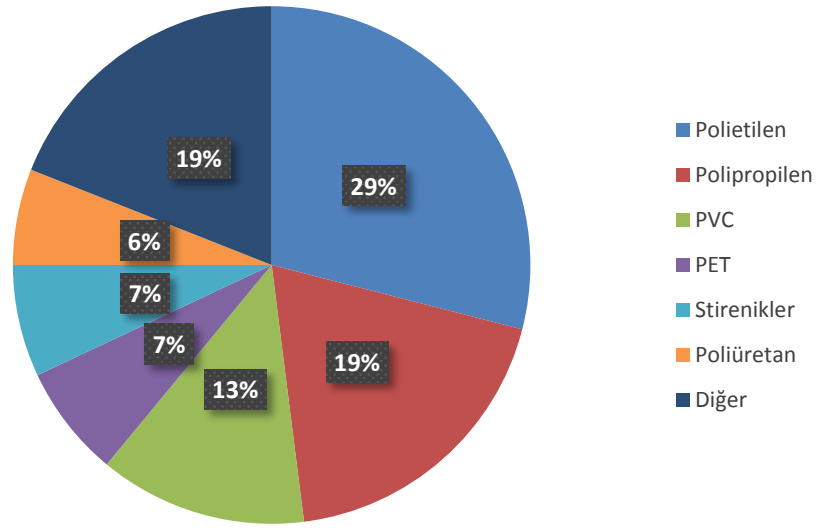
Şekil 1.2. Poliüretanların dünyadaki tüketimi (2000-2004) (Ionescu, 2005)

2000 – 2004 arası dönemde poliüretanlar için, polieter ve poliester poliollerin tüketimi Şekil 1.3’de gösterilmektedir.



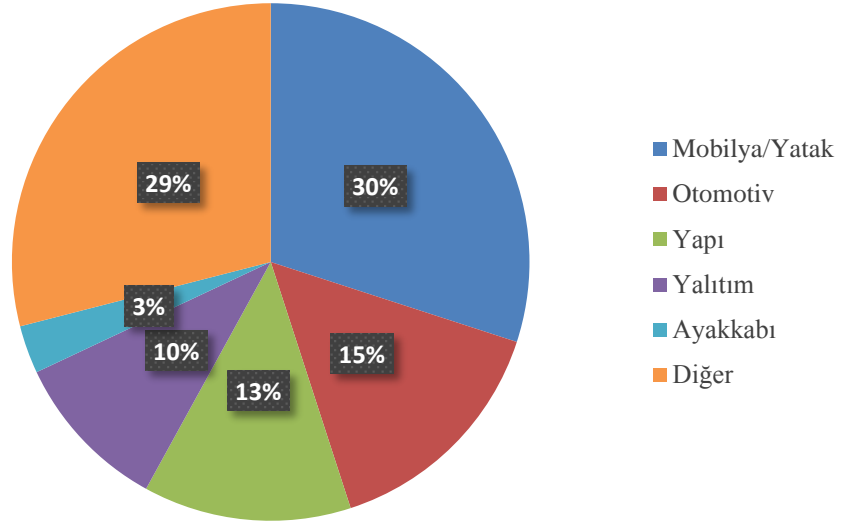
Şekil 1.3. 2000 – 2004 arası polieter ve poliester poliollerin dünyadaki tüketimi (Ionescu, 2005)

Poliüretanlar, dünya çapındaki plastik tüketiminin %6’sını oluşturur (Şekil 1.4) (Sonnenschein, 2014).



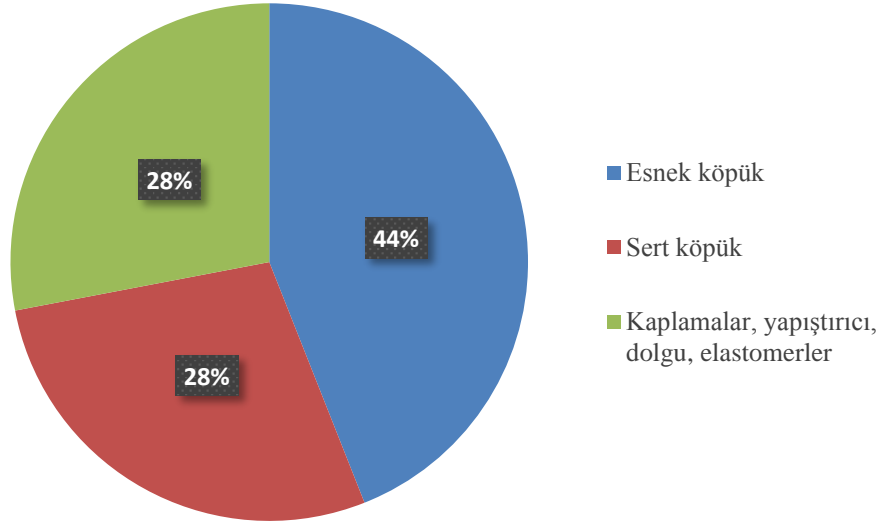
Şekil 1.4. 2012 yılında plastiklerin küresel tüketim yüzdeleri (Sonnenschein, 2014)

Poliüretan uygulamalarının ana alanı mobilya endüstrisidir (Şekil 1.5). Dünya çapındaki toplam poliüretan üretiminin yaklaşık %30'u esnek köpükler ile yatak üretiminde kullanılır. Esnek ve yarı esnek poliüretanların ikinci önemli uygulama alanı otomotiv sanayidir (koltuk kaplama, tamponlar ses yalıtımı v.b.). Sert poliüretan köpükler ısı yalıtım amacıyla, binaların, buzdolapların, depo ve tesisatlarda, kimya ve besin endüstrisinde kullanılırlar. Poliüretan elastomerler, ayakkabı tabanları, pompa ve boru hatları, endüstriyel lastikler (araba), mikro hücreli elastomerler v.b üretiminde kullanılır. Poliüretan yapıştırıcılar, dolgu macunları, kaplama gibi özel uygulamaları olan poliüretanları temsil eder (Ionescu, 2005).



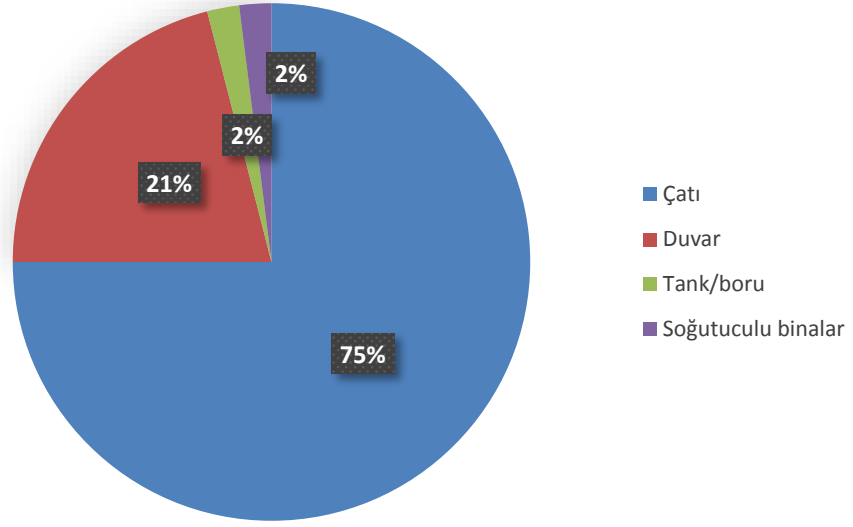
Şekil 1.5. Poliüretanların ana uygulama alanları (Ionescu, 2005)

Dünya çapındaki poliüretanların %72'sinin poliüretan köpük olarak kullanıldığı Şekil 1.6'da görülmektedir.

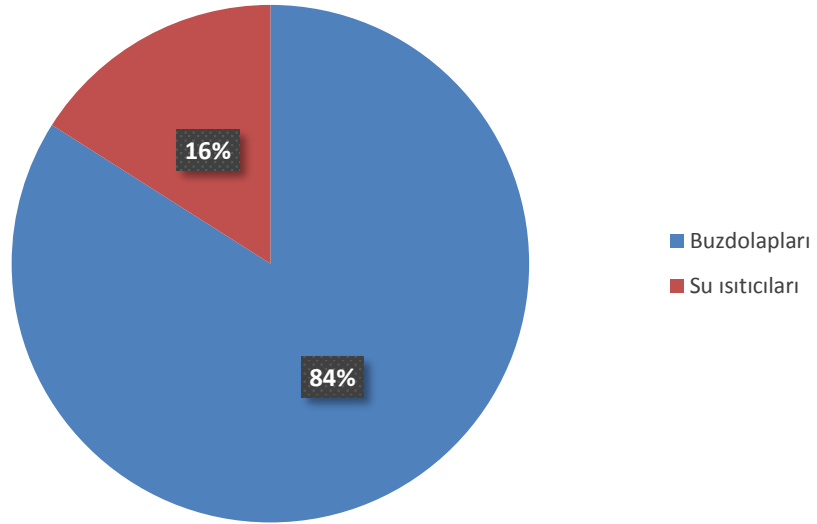


Şekil 1.6. Poliüretan tüketimi (Ionescu, 2005).

İnşaat sektörü ve cihaz uygulamalarında kullanılan sert poliüretan uygulamalarının yüzdeleri Şekil 1.7 ve Şekil 1.8'de gösterilmektedir (Sonnenschein, 2014).

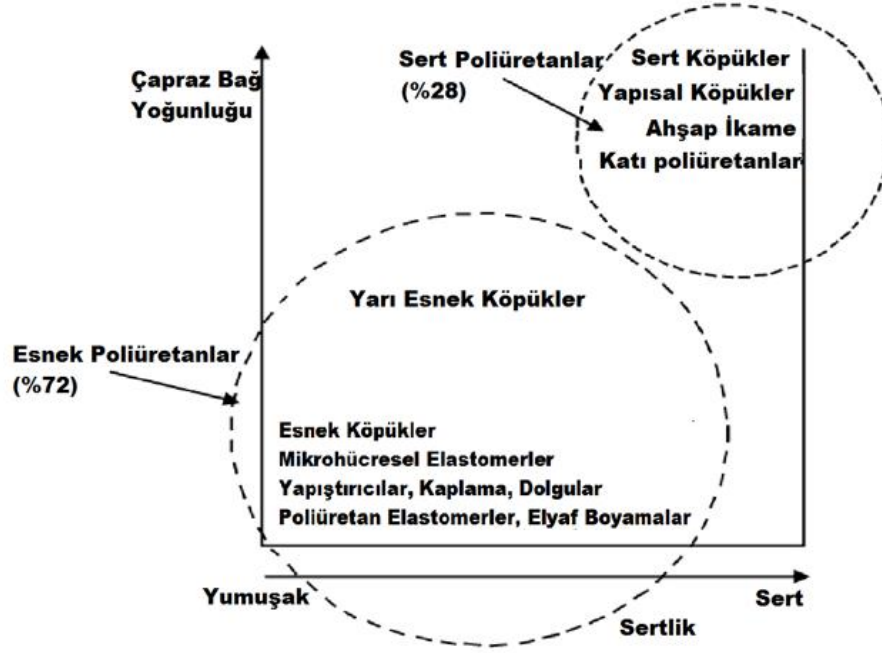


Şekil 1.7. İnşaat pazarı için 2012 yılında tüketilen poliüretan sert poliüretan köpükler



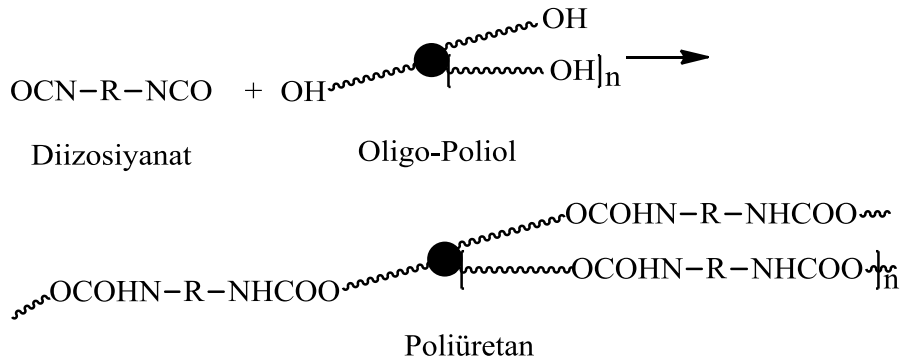
Şekil 1.8. Cihaz yalıtımı için sert poliüretan köpüklerin tüketim yüzdesi

Köpük, bir katı faz (devamlı faz) ve bir gaz fazından (kesikli faz) oluşan kompozit bir malzemedir. Şekil 1.9'da gösterildiği gibi poliüretanlar, çapraz bağ yoğunluğu ve sertlik skalasında, çok yumuşaktan çok sert yapılara kadar üretilmiş değişken polimerlerdir (Ionescu, 2005).



Şekil 1.9. Çapraz bağ yoğunluğu ve sertliğin fonksiyonu olarak poliüretanların sınıflandırılması (Ionescu, 2005)

Poliüretanlar pratik ve uygulamaya yönelik düşünüldüğünde, elastik poliüretanlar (esnek köpükler, elastomerler, kaplamalar, yapıştırıcılar) ve sert poliüretanlar (sert poliüretan köpükler, yapısal köpükler, ağaç imitasyonları, katı poliüretanlar) olarak ikiye ayrılabilir. Poliüretanların, elastik ve sert poliüretanlar olarak genel sınıflandırılmaları temel olarak oligo-poliol yapısına dayanır. Poliüretan sentezi için genel gösterim aşağıdaki gibidir (Eşitlik 1.3) (Ionescu, 2005).

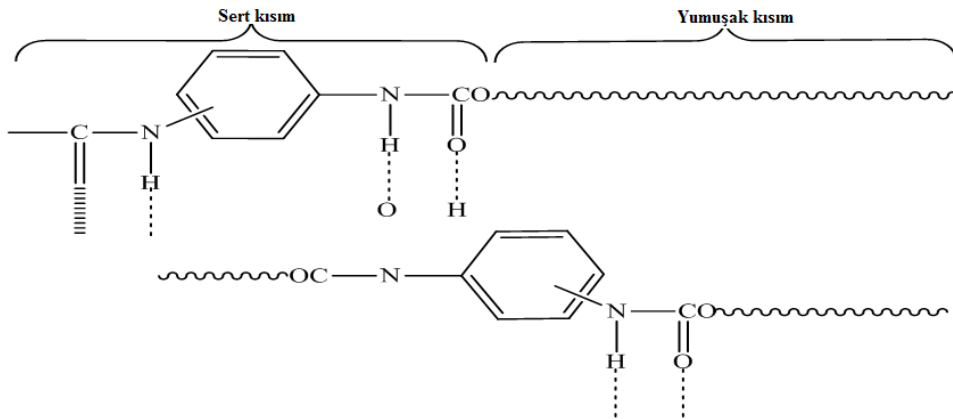


~~~~~ = Polieter zincir, poliester zincir, polihidrokarbon zincir (Eşitlik 1.3)

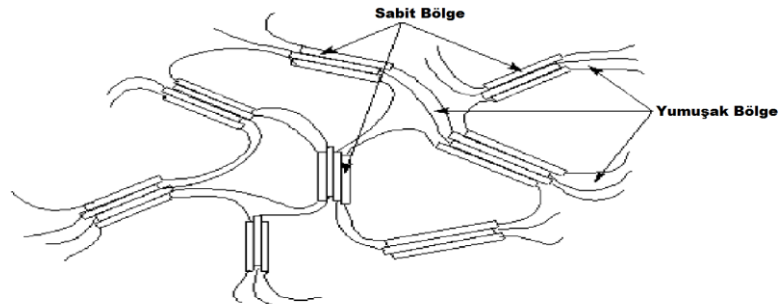
Poliüretan sentezinde kullanılan oligo-poliollerin molekül ağırlığı 300-10000 Dalton arasında çeşitlenir. Düşük molekül ağırlıklı oligo-poliolün hidroksil grup/mol sayısı genelde 2 – 8 OH grup/mol aralığındadır.

2000 – 10000 Dalton arası yüksek molekül ağırlıklı ve 2 – 3 hidroksil grup/mol (düşük işlevsellikli) polioli, elastik poliüretan; 300 – 1000 Dalton arası düşük molekül ağırlıklı ve 3 – 8 hidroksil grup/mol (yüksek işlevsellikli) oligo-polioli sert poliüretan elde edilmesini sağlar.

Polieter ya da yüksek molekül ağırlıklı (2000 – 4000 Dalton) poliester diol ile tepkimeye giren bir diizosiyanat, çok elastik ve doğrusal poliüretanı oluşturur (poliüretan elastomerler). Üretan grubunun, hidrojen bağlarıyla etkileşimi ile poliüretan elastomerin sert kısımları (sert segment) oluşur (Şekil 1.10 ve 1.11) (Ionescu, 2005).



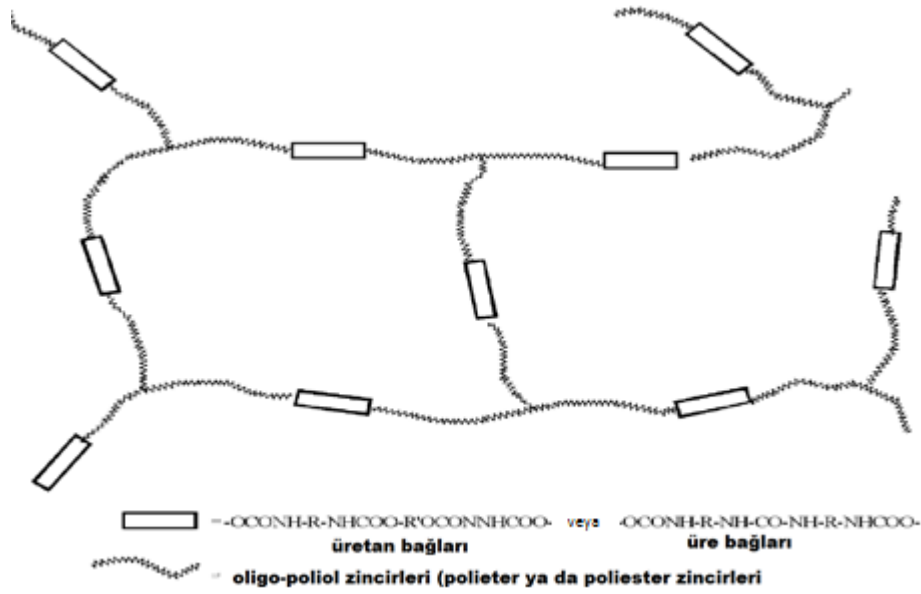
Şekil 1.10. Poliüretan elastomerlerin sert ve yumuşak kısımları (Ionescu, 2005)



Şekil 1.11. Çapraz bağlı poliüretan elastomerler (Ionescu, 2005)

Bu yapı gerçekte, ikincil bağlar tarafından çapraz bağlanmış yapıdadır. Yüksek molekül ağırlıklı (3000 – 6500 Dalton) ve düşük işlevsellikli (2-3 hidroksil grubu/mol) bir poliol bir izosiyanat ile tepkimeye sokulursa düşük çapraz bağlı ve esnek poliüretan yapısını oluşturur. Bu yapı, esnek poliüretan köpüklerin özelliğidir.

Şekil 1.12’de bir oligo-poliol (3000 – 6500 Dalton) ve diizosiyanattan oluşmuş bir esnek poliüretan köpük gösterilmiştir (Ionescu 2005).



Şekil 1.12. Esnek poliüretan köpüğün çapraz bağlı yapısı (Ionescu, 2005)

Dünyada sürekli artan enerji ihtiyacını karşılamak adına; enerji üretimi ve enerji uygulamaları kadar var olan enerjiyi etkili kullanmak da önemli bir alandır. Isıl yalıtımda büyük avantajlara sahip ve neredeyse rakipsiz olan sert poliüretan köpükler de enerjiyi verimli kullanmak için yapılabilecek birçok uygulamadan biri olması sebebiyle önem arz etmektedir.

Sert poliüretan köpük üretiminde kullanılan formülize poliolün %80’i saf poliolden oluşmaktadır. Yalıtım amaçlı kullanılan sert poliüretan köpüğün ham maddeleri ticari kaynaklı olması sebebi ile patentlerle korumalıdır ve içerik hakkında tam bilgi verilmemektedir. Ülkemizde kullanılan poliollerin neredeyse tamamı ithal edilmektedir. Diğer yandan, poliüretanın her geçen gün artan önemi

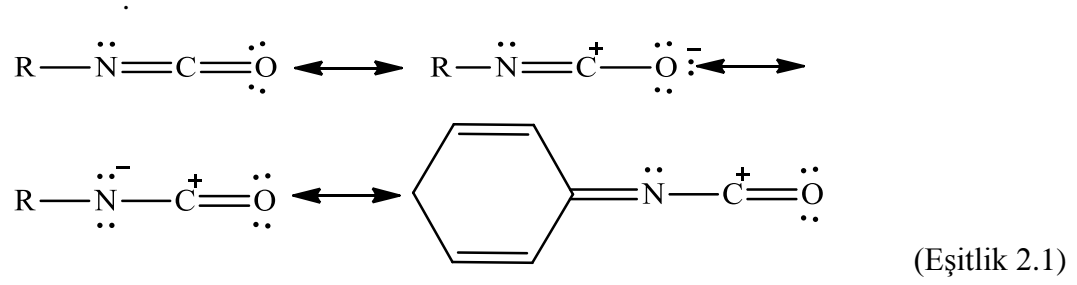
ve kullanımı dñşünñldñğñnde, ùlkemizde bu kullanımı karşılayabilecek şekilde polirol ùretimi, karakterizasyonu ve formñlasyonu da yapılmadığı açıktır.

Tez çalışmasında, sentezlenen katalizñr ile polirol oluşumundan başlayıp poliñretan ùretimine kadar geçen kimyasal sñreci teorik ve deneysel olarak ortaya koymaya çalışmakla birlikte; ısıl iletkenliği dñřñk, ùretimi kolay, sıkışma dayanımı yñksek ve kapalı hñcre boyutu dñřñk sert poliñretan kñpñk elde edilmesi amaçlanmıştır.

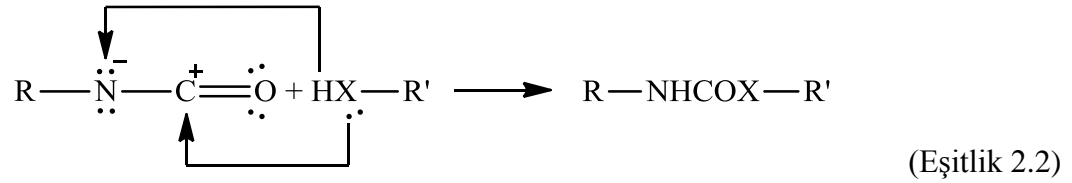
## 2. TEMEL POLİÜRETAN KİMYASI

### 2.1 İzosiyanatlar

İzosiyanat grubunun yüksek aktifliği aşağıdaki rezonans yapısı ile açıklanabilir (Eşitlik 2.1).



Karbon atomu düşük elektron yoğunluğuna sahipken oksijen atomunda elektron yoğunluğu daha yüksektir. Karbon atomu artı yüklü, oksijen atomu eksi ve azot atomu göreceli olarak orta derecede eksi yüklüdür. Aktif hidrojen (HXR; X: O, N vb; R: alkil veya aril) ile izosiyanatın tepkimesi gerçekte hidrojenin C=N çift bağına katılmasıdır (Eşitlik 2.2) (Ionescu, 2005).



Aktif hidrojen bileşiğinin nükleofilik merkezi (hidroksil grubu için oksijen atomu ya da aminler için azot atomu) izosiyanattaki elektrofilik karbon atomuna saldırır ve hidrojen ise izosiyanat grubunun azot atomuna katılır. Elektron çeken gruplar, izosiyanat gruplarının aktifliğini artırırken elektron veren gruplar ise izosiyanat gruplarının aktifliğini düşürür. Örneğin, aromatik izosiyanatlar, alifatik izosiyanatlardan daha aktiftir. Bununla birlikte izosiyanat ya da HXR gruplarındaki sterik engel de aktifliği belirgin derecede düşürür (Ionescu, 2005).

### 2.1.1. İzosiyanatların alkoller ile tepkimesi

Poliüretan sentezindeki en önemli tepkime olan izosiyanat ve alkoller arasındaki tepkime ekzotermiktir ve üretanı oluşturur (Eşitlik 2.3).



### 2.1.2 İzosiyanatların su ile tepkimesi

İzosiyanatların su ile tepkimesi sonucu CO<sub>2</sub> gazı ve üre grupları oluşur. Bu tepkime poliüretan köpüklerin hücreli yapısını oluşturmak için gereken şişirici ajan sağlama adına çok uygundur (Eşitlik 2.4).



Oluşan amin bileşiği diğer izosiyanat molekülleriyle çok hızlı tepkime verir ve üre oluşur (Eşitlik 2.5).

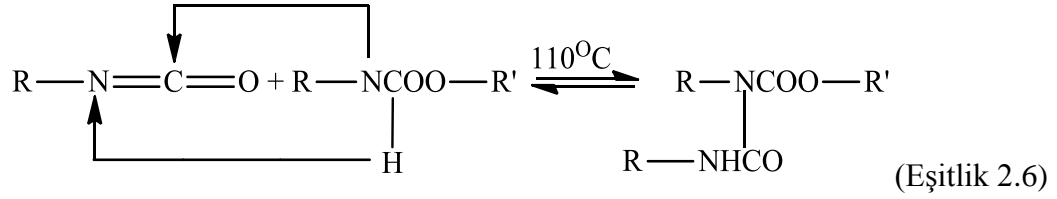


İzosiyanatın suyla tepkimesi, alkolle olan tepkimesinden daha ekzotermiktir. Bir mol su yaklaşık 47 kcal/mol ısı açığa çıkarır. Bir mol su iki mol –NCO grubuyla tepkime vermektedir ve poliüretan üretiminde gerekli izosiyanat miktarının hesaplanmasında çok önemlidir (Ionescu, 2005).

### 2.1.3 İzosiyanatların üretan ile tepkimesi

Hidrojen atomunun azot atomuna bağlı olmasına istinaden üretan grupları aktif hidrojen içeren bileşikler olarak düşünülebilir. Üretan grubu ile izosiyanatın tepkimesinde allofon oluşur (Eşitlik 2.6).

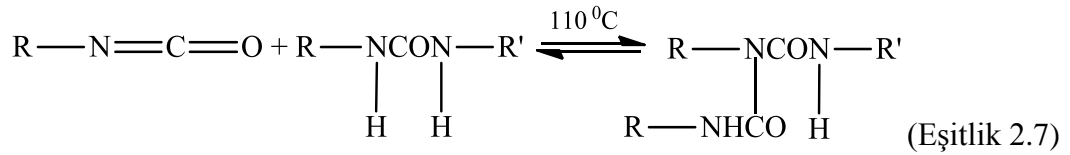




Karbonil gruplarının elektron çekici etkisi nedeniyle ürean grupları, amin gruplarına göre daha düşük reaktiviteye sahiptir. Allofon oluşumunu sağlamak için 110 °C'den daha fazla sıcaklık değerleri gereklidir. Allofon oluşumu tersinir bir tepkimedir (Ionescu, 2005).

#### 2.1.4 İzosiyanatların üre grupları ile tepkimesi

Allofon oluşumuna benzer olarak, ürenin N-H grupları biüre oluşturmak için izosiyanatlar ile tepkimeye girerler (Eşitlik 2.7).



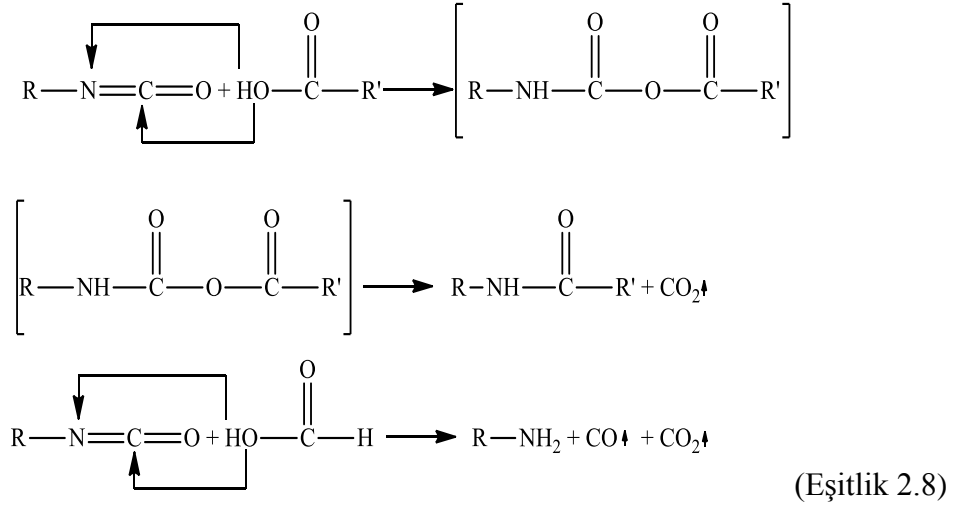
Ayrıca allofon oluşumuna benzer olarak, üre ve izosiyanat arasındaki tepkime bir denge tepkimesidir ve yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyar (>110 °C).

Poliüretan kimyasında allofon ve biüre oluşumu özellikle fazla miktarda izosiyanat kullanıldığında gözlemlenir (Ionescu, 2005).

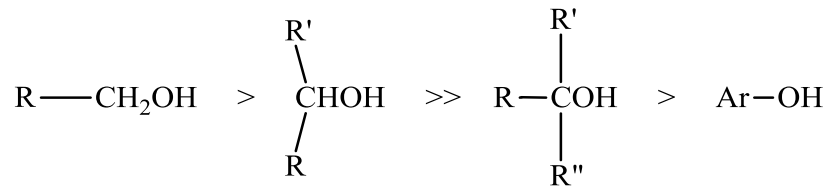
#### 2.1.5 İzosiyanatların karboksilik asit ile tepkimeleri

İzosiyanatların karboksilik asitler ile olan tepkime reaktivitesi; aminler, alkol ve suyla olan tepkimelerinden çok daha düşüktür. Son ürün olarak amit ve CO<sub>2</sub> gazı oluşur.

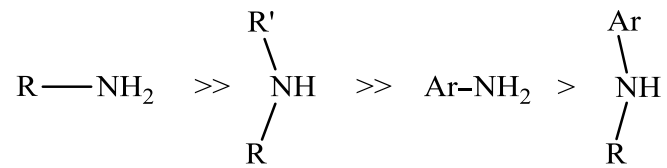
İzosiyanatlar ile formik asidin tepkimesi özel bir durumdur. Bir mol formik asit bir mol CO<sub>2</sub> ve bir mol CO olmak üzere iki mol gaz oluşturur. Formik asit, aynı su gibi şişirici ajan olarak kabul edilebilir (Eşitlik 2.8).



Birincil hidroksil grupları, ikincil hidroksil gruplarından daha reaktif (yaklaşık üç kat) ve üçüncül ya da fenolik hidroksil gruplarından ise çok daha reaktiftir (yaklaşık iki yüz kat).



Şekil 2.1. Hidroksil gruplarının aktiflik sıralaması



Şekil 2.2. Aminlerin aktiflik sıralaması

Çizelge 2.1 izosiyanatların farklı aktif hidrojen içeren bileşiklere karşı göreceli tepkime değerlerini göstermektedir.

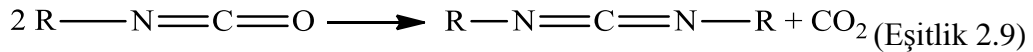
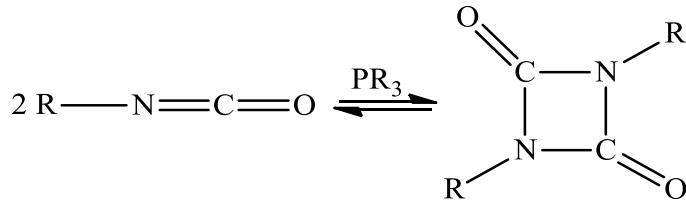
**Çizelge 2.1.** İzosiyanatların farklı aktif hidrojen içeren bileşiklere karşı göreceli tepkime değerleri  
(Ionescu, 2005)

| Aktif hidrojen içeren bileşikler | Formül                                  | Göreceli tepkime oranı (Katalizörsüz, 25 °C) |
|----------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------|
| Birincil alifatik amin           | R—NH <sub>2</sub>                       | 2500                                         |
| İkincil alifatik amin            | R <sub>2</sub> —NH                      | 5000 – 1250                                  |
| Birincil aromatik amin           | Ar—NH <sub>2</sub>                      | 5 – 7,5                                      |
| Birincil hidroksil               | R—CH <sub>2</sub> —OH                   | 2,5                                          |
| Su                               | HOH                                     | 2,5                                          |
| Karboksilik asit                 | R—COOH                                  | 1                                            |
| İkincil hidroksil                | R <sub>2</sub> —CH—OH                   | 0,75                                         |
| Üre                              | R—NH—CO—NH—R                            | 0,375                                        |
| Üçüncül hidroksil                | R <sub>3</sub> —C—OH                    | 0,0125                                       |
| Fenolik hidroksil                | Ar—OH                                   | 0,0025 – 0,0125                              |
| Üretan                           | R— $\overset{\text{H}}{\text{N}}$ —COOR | 0,0025                                       |

İzosiyanatlar aktif hidrojen içeren bileşiklerin katılımı olmadan da bazı önemli tepkimelere girerler. Bu tepkimeler poliüretan kimyasında büyük öneme sahiptir. Bunlar; dimerizasyon, trimerizasyon, karbodiimit formu ve epoksitler ve siklik anhidritler ile tepkimesidir (Ionescu, 2005). Bu tepkimeler aşağıdaki gibi özetlenebilir.

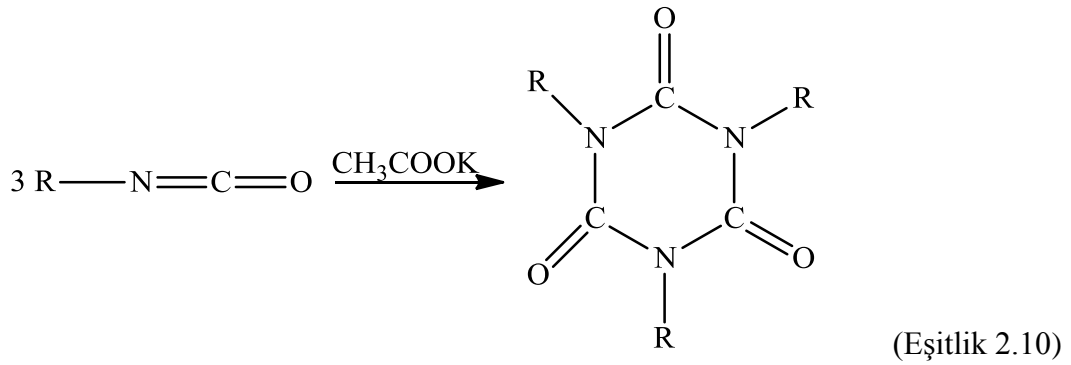
### 2.1.6. İzosiyanatların dimerizasyonu

İzosiyanatlar üreinedion ve karbodiimit oluşumu olarak iki çeşit dimerizasyon tepkimesi verirler (Eşitlik 2.9).



### 2.1.7. İzosiyanatların trimerizasyonu

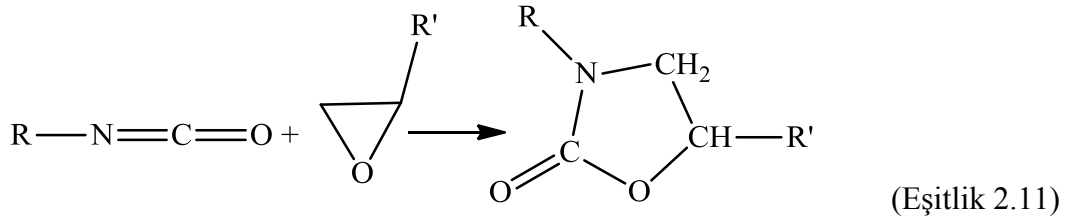
İzosiyanatların trimerizasyonu potasyum asetat, tris [dimetilaminometil], fenol gibi özel katalizörlerin varlığında –NCO grupları arasında gerçekleşen önemli bir tepkimedir. Tepkime, fazla miktarda izosiyanat varlığında üretan-izosiyanürik ve izosiyanürik köpüklerin üretimi için kullanılır. Yüksek derecede çapraz bağlı yapılar oluşur (Eşitlik 2.10) (Ionescu, 2005).



İzosiyanatların trimerizasyonu temel olarak köpüklerin ısı kararlılığını ve alev geciktirici özelliğini geliştirme amacıyla kullanılır. Bu köpükler, binalar için en etkili ısı yalıtım ürünleridir (Silva ve Bordado, 2004).

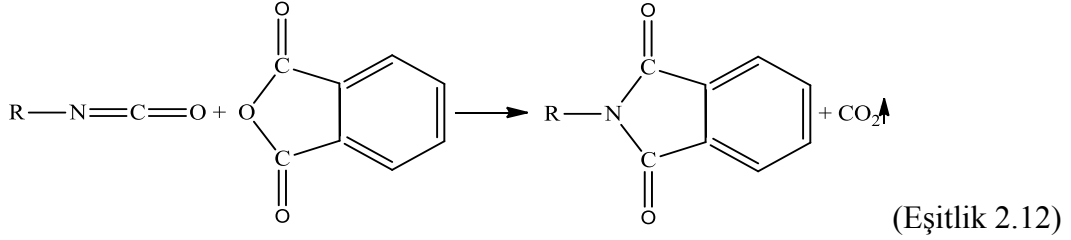
### 2.1.8. İzosiyanatların epoksiler ile tepkimesi

İzosiyanat gruplarının özel katalizörlerin varlığında epoksi halkaları ile tepkimesi halkalı ürethanların oluşumuna neden olur (Eşitlik 2.11).



### 2.1.9. İzosiyanatların siklik anhidritler ile tepkimesi

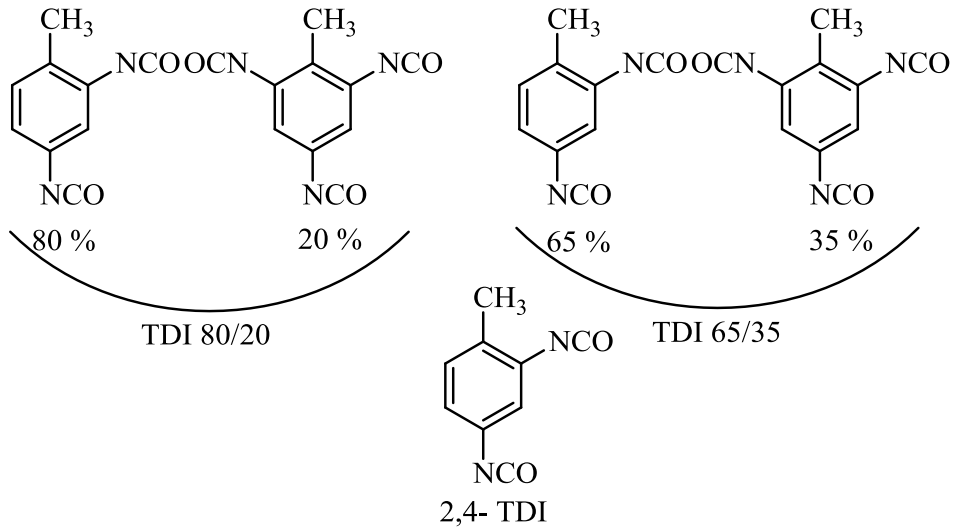
İzosiyanat ve siklik anhidrit tepkimesi siklik imitleri oluşturur (Eşitlik 2.12).



### 2.1.10. İzosiyanat türleri

Poliüretanlar için oligo-polioller yapı ve tür bakımından çok çeşitli şekilde ticarileştirilmiştir. Bu duruma karşın sınırlı sayıda izosiyanatlar kullanılır. Poliüretan üretiminin büyük kısmını kapsayan en önemli izosiyanatlar aromatik olanlardır: toluen diizosiyanat (TDI) ve difenilmetan-4,4'-diizosiyanat (MDI).

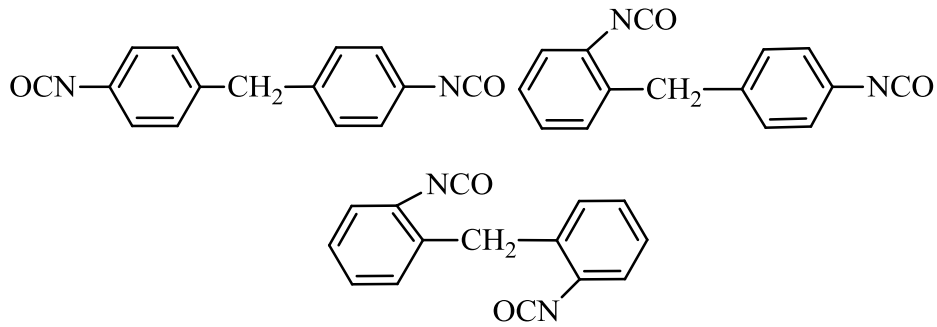
Alifatik izosiyanatlar, heksametilen diizosiyanat (HDI), izoforon diizosiyanat (IPDI) ya da 4,4'-disikloheksil diizosiyanat (HDMI) daha az ölçüde ve sadece özel uygulamalar için kullanılır. TDI 2,4- ve 2,6- izomerlerinin karışımı olarak ticarileştirilmiştir. TDI'nın en önemli uygulaması esnek poliüretan köpük üretimidir. Ticari TDI yapıları Şekil 2.3'de gösterilmiştir (Ionescu, 2005).



Şekil 2.3. Ticari TDI'nın kimyasal yapısı

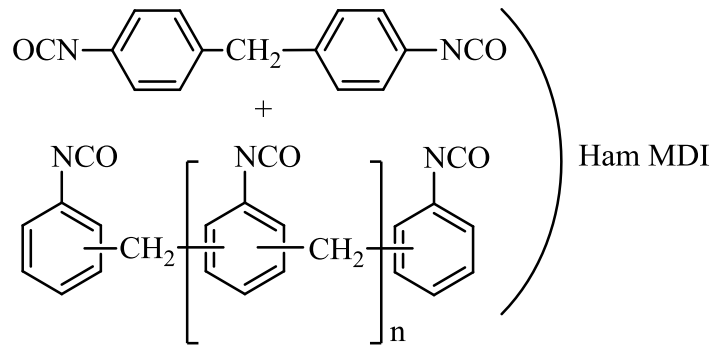
En önemli ikinci aromatik izosiyanatlar olan MDI çeşitli şekil ve işlevselliklerde ticarileşmiştir: saf MDI, ham MDI ve polimerik MDI (PMDI) en önemli ticari izosiyanatlardır.

İki NCO grup/mol içeren saf MDI temel olarak 4,4'- izomerleri şeklinde ticarileşmiştir fakat 4,4'- ve 2,2'- izomerleri de kullanılır. Saf MDI'nın genel uygulamaları (özellikle 4,4'- izomerleri): poliüretan elastomerler, mikro hücreli elastomerler ve bazı esnek köpüklerdir. Saf MDI yapıları Şekil 2.4'de gösterilmiştir (Ionescu, 2005).



Şekil 2.4. Saf MDI'nın kimyasal yapısı

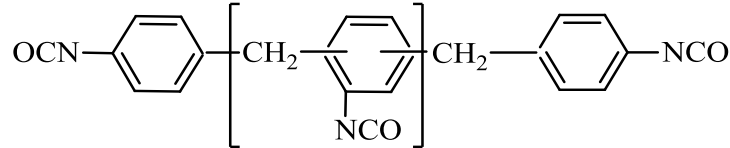
Ham MDI 4,4'- MDI izomeri (yaklaşık %48 – 50) ve 3, 4, 5, ve daha fazla aromatik halka sayısına sahip yüksek molekül ağırlıklı izomerleri ile 2 – 3 arası –NCO grup/mol işlevselliğine sahiptir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Ham MDI'nın kimyasal yapısı

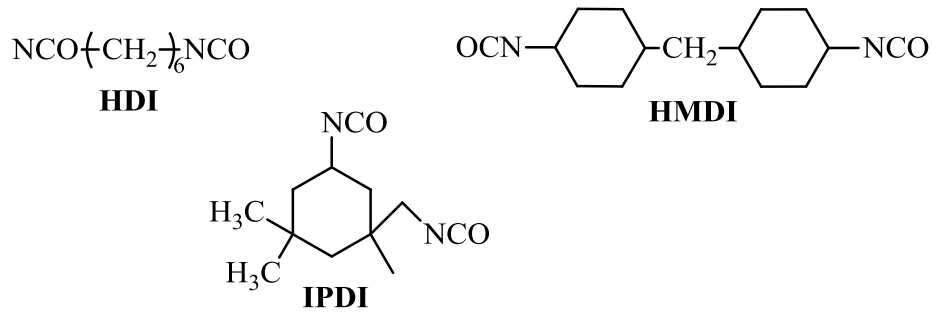
Polimerik MDI, kahverengimsi bir sıvı olup MDI ve diğer MDI izomerlerinin (2,4-, 2,2'-) bir karışımıdır. Polimerik MDI (PMDI), 2,1 – 3 arasında

–NCO grup/mol işlevselliğine sahiptir. PMDI'nın başlıca kullanım alanı, yalıtım amaçlı sert poliüretan köpük üretimi ile inşaat ve buzdolabı endüstrisidir (Şekil 2.6) (Anonim, 2000). Ticari olarak polimerik MDI ısı kararlılık ve yanmazlık özelliklerinin iyileştirilmesi sağlamak için sert poliüretan köpük üretiminde kullanılır (Szycher, 2013).



Şekil 2.6. Polimerik MDI'nın kimyasal yapısı

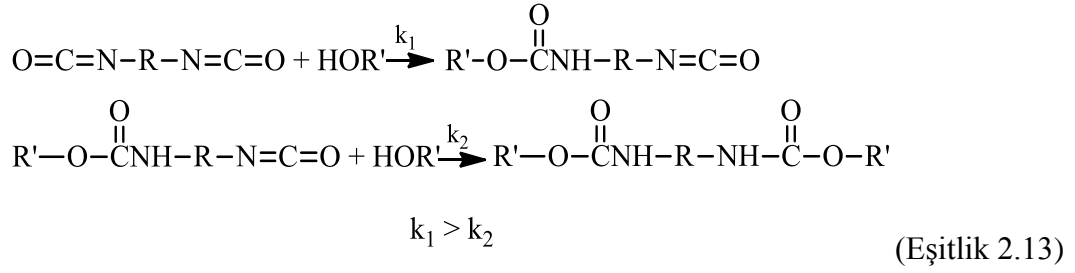
Ham MDI ve PMDI sert poliüretan köpükler gibi yüksek çapraz bağa sahip poliüretanlarda kullanılır. TDI ve PMDI karışımı da yüksek elastikiyete sahip esnek köpüklerin eldesi gibi uygulamalarda kullanılır. Önemli alifatik izosiyanatlar Şekil 2.7'te gösterilmiştir (Ionescu, 2005).



Şekil 2.7. Bazı alifatik diizosiyanatların kimyasal yapısı

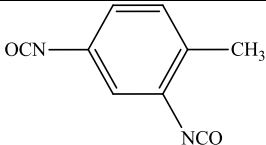
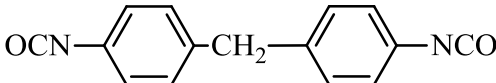
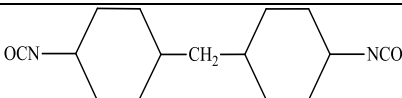
## 2.2. Aromatik ve Alifatik İzosiyanat Türlerinin Aktifliği

İzosiyanatların aktif hidrojen içeren bileşikler üzerindeki aktiflikleri karmaşıktır. Mükemmel molekül simetrisine rağmen diizosiyanatların –NCO grupları farklı aktifliklere sahiptir. Bu etkinin açıklaması: aktif hidrojen bileşiğinin ilk izosiyanat ile tepkimesinden sonra, diizosiyanat ilk olarak üretan izosiyanata dönüşür. İkinci izosiyanat grubu, birinci izosiyanat grubundan çok daha düşük aktifliğe sahiptir. Bu durumun sebebi, üretan grubunun elektron verme isteğidir (Eşitlik 2.13).



$k_1$  ve  $k_2$  değerleri arasındaki fark ve aromatik izosiyanatların yüksek aktifliği (TDI, MDI) alifatik izosiyanatlarla (HDI, HMDI) karşılaştırılmalı olarak Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

**Çizelge 2.2.** Aromatik ve alifatik izosiyanatlar arasındaki karşılaştırılmalı  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri (Ionescu, 2005)

| Diizosiyanat | Kimyasal yapı                                                                        | $k_1$ | $k_2$  |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------|
| 2,4- TDI     |   | 400   | 12,121 |
| Saf MDI      |  | 320   | 2,909  |
| HDI          | $\text{NCO}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$                                              | 1     | 2,000  |
| HMDI         |  | 0,57  | 1,425  |

### 2.3. Poliüretan Üretim Teknikleri

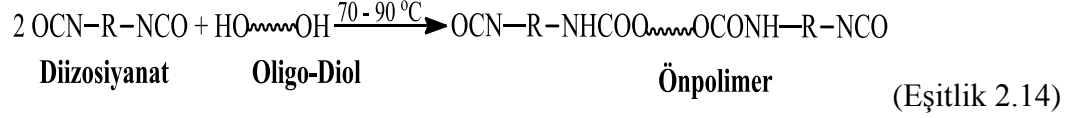
Poliüretan üretiminde önpolimer, yalancı önpolimerler ve tek atış gibi bazı özel teknikler kullanılır.

#### 2.3.1. Önpolimer tekniği

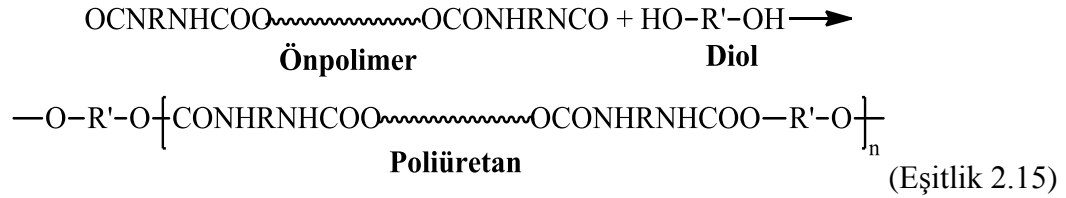
Önpolimerler, diizosiyanat ile bir oligo-poliolün 1/1 mol oranında tepkimeye girmesiyle oluşur (bir diizosiyanat grubu poliolün bir hidroksil grubu ile



tepkimeye girer). Önpolimer adı verilen serbest uç –NCO gruplu bir yapı üretilir (Eşitlik 2.14).

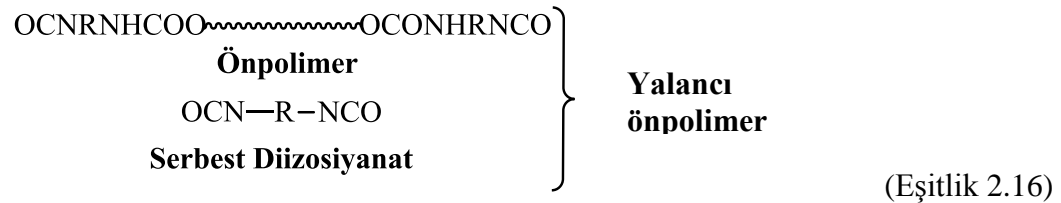


Bir önpolimerin etilen glikol, dietilen glikol, 1,4- bütandiol ya da bir diamin gibi zincir uzatıcılarla tepkimesinden yüksek molekül ağırlıklı poliüretanlar oluşur (Eşitlik 2.15). Bu teknik poliüretan elastomerlerin, kaplamaların ve esnek köpüklerin üretiminde sıklıkla kullanılır.



### 2.3.2. Yalancı önpolimerler tekniği

Yalancı önpolimerler, önpolimerlere benzer bir yolla elde edilirler. Önpolimerden farklı olarak, oligo-poliol ve izosiyanat arasındaki tepkime yüksek miktarda izosiyanat varlığında gerçekleştirilir. Yalancı önpolimerler, önpolimerler ve serbest izosiyanatların bir karışımıdır (yaklaşık %16 – 31 serbest izosiyanat) (Eşitlik 2.16).



Yalancı önpolimerler, genelde katı izosiyanatın sıvıya dönüştürülmesinde, esnek poliüretan köpüklerde, mikro hücreli elastomerlerde ve diğer poliüretan uygulamalarında kullanılır.

### 2.3.3. Tek atış tekniği

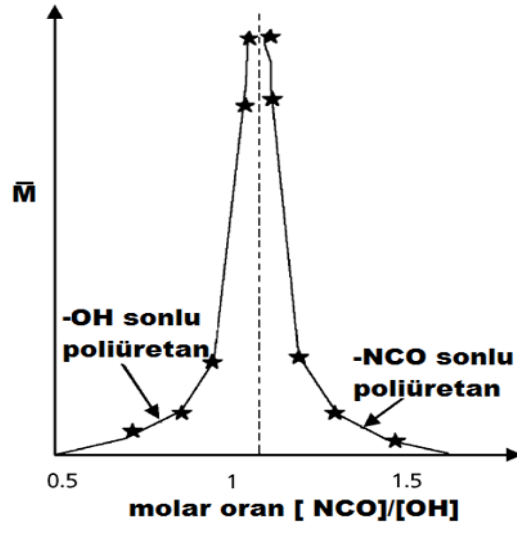
Poliüretan elde etmede en çok kullanılan tekniklerden biridir. Poliüretan üretimine katılan tüm ham maddenin, sadece bir adımda ve kısa sürede çok etkili karıştırılmasıyla oluşan bir tekniktir. Poliüretan üretimine giren maddeler: izosiyanat, oligo-poliol, zincir uzatıcılar ya da çapraz bağlayıcılar, silikon, şişirici ajanlar, katalizörler (üçüncül aminler, kalay içerikli katalizörler) ve diğer yardımcı ham maddelerdir (alevlenme önleyiciler v.b). Tek atış tekniğinde en önemli nokta çok kısa sürede ve etkili karıştırmadır.

Çok sayıda bileşeni olan bu yöntemi basitleştirmek adına, birbirleriyle tepkimeye girmeyen bileşenlerin karışımı köpükleşmeden önce hazırlanır. İki bileşen; poliolik bileşen (izosiyanat hariç diğer tüm maddelerin uygun oranda karıştırılmasıyla hazırlanan formülize poliol) ve izosiyanat bileşeni (izosiyanat) arasındaki etkili tepkime ile poliüretan oluşturulur. Genelde sert poliüretanlarda sadece iki bileşen kullanılır. Esnek köpüklerde, özellikle hidrolize olabilen bileşenlerle suyun temasını engellemek adına poliolik bileşen ikiye bölünür (Ionescu, 2005).

### 2.4. Polikatılma Tepkimesi

Genel olarak basamaklı katılma polimerizasyonunda, monomerler, dimerler, trimerler, oligomerler ve polimerler zincir büyümesine katılan aktif türlerdir. Başlangıçta monomerler, monomerler ile tepkimeye girerek dimerleri oluşturur. Dimerler, monomerlerle ve dimerlerle tepkimeye girerek sırasıyla, trimer ve tetramerleri oluştururlar. Yüksek moleköl ağırlıklı polimer, polimerizasyonun son basamağında oluşur.

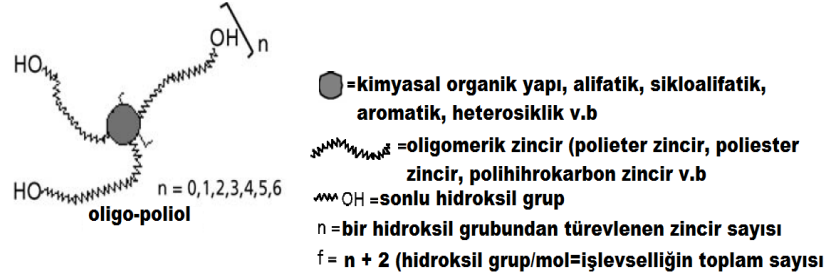
Azami moleköl ağırlığı, eşit mol oranında ( $[NCO]/[OH] = 1$ ) gözlenir. Ufak bir miktar reaktant fazlalığı, ürün poliüretanın moleköl ağırlığını önemli oranda düşürebilir (Şekil 2.8) (Ionescu, 2005).



Şekil 2.8. [NCO]/[OH] oranının poliüretanların molekül ağırlığı üzerine etkisi

### 3. OLİGO-POLİOLLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Poliüretanlar için uç hidroksil grupları içeren polioller oligo-poliol olarak adlandırılan, en yüksek molekül ağırlığı 10000 Daltondan düşük olan polimerlerdir (Şekil 3.1).

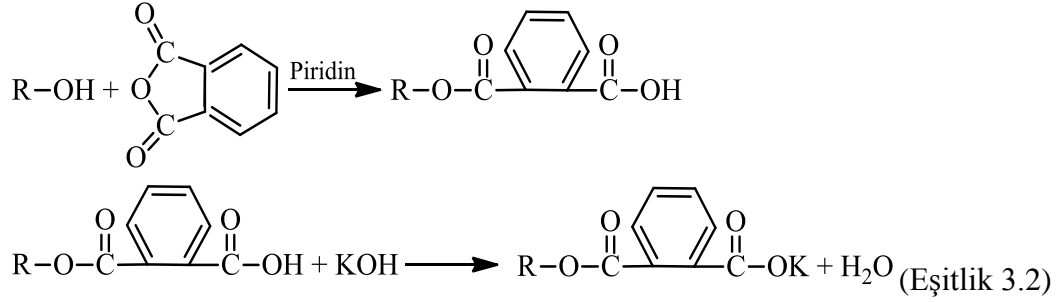
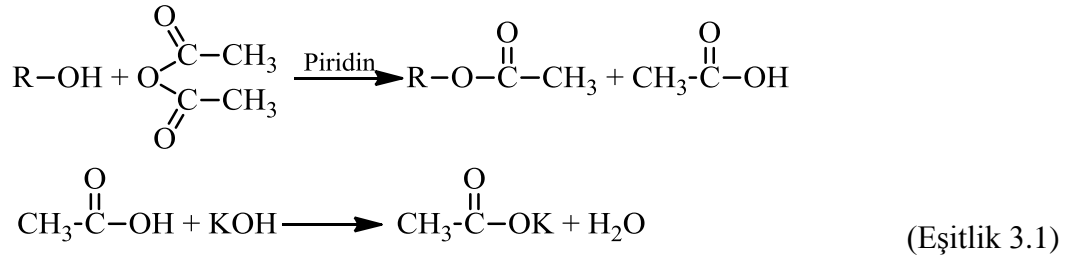


Şekil 3.1. Poliüretanlar için oligo-poliollerin genel yapısı (Ionescu, 2005)

Poliüretan eldesinde kullanılan bir oligo-poliol genellikle molekül başına 2 ile 8 adet hidroksil grubuna sahiptir. Daha yüksek sayıda hidroksil grubu içeren polioller (dendritik polioller) poliüretan oluşumunda nadiren kullanılır. Oligo-polioller için önemli bazı özellikler aşağıda özetlenmiştir.

#### 3.1. Hidroksil Sayısı

Oligo-poliollerin temel ortak özelliği uç hidroksil gruplarının varlığıdır. Hidroksil sayısı, izosiyanatlarla tepkime vermeye uygun hidroksil gruplarının sayısal değerini tanımlar. Hidroksil sayısı bir gram örneğe denk Potasyum hidroksitin (KOH) miligram cinsinden (mg KOH/g) ifadesidir. Hidroksil sayısı saptanmasındaki en önemli analitik yöntem, organik anhidritlerle (asetik ya da fitalik anhidrit) uç hidroksil gruplarının tepkimesidir. Bu tepkimede ortaya çıkan asidik karboksil grupları eşit moleküler nicelikte KOH ile nötürleştirilir.



Eşitlik 3.1 ve 3.2 bir hidroksil grubu ve bir mol KOH'un nötralleşme işleminde harcandığını gösterir.

Bir oligo-poliolün molekül ağırlığını  $\overline{M}_n$  ve hidroksil grubu sayısını  $f_x$  olarak kabul edersek, oligo-poliolün hidroksil sayısı aşağıdaki Eşitlik 3.3 ile hesaplanır.

$$OH \# = \frac{f_x \times 56100}{\overline{M}_n} \quad (\text{Eşitlik 3.3})$$

Hidroksil sayısını belirlemede diğer bir yöntem, uç hidroksil grupları ile *p*-toluensülfonil izosiyanatın tepkimesi ASTM E1899'da açıklanan bir metottür. ASTM E1899 deneysel yöntemler bölümünde ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Hidroksil sayısı, yakın kızılötesi spektroskopisi (NIR) ile de belirlenebilmektedir (Ionescu, 2005).

### 3.1.1. Hidroksil yüzdesi

Hidroksil yüzdesi (%OH) bir polioldaki hidroksil grubu derişimini ifade etmenin bir diğer biçimidir. Hidroksil yüzdesi, oligo-poliol molekülündeki bütün

hidroksil gruplarının gravimetrik yüzdesi olarak tanımlanır. Hidroksil yüzdesi, hidroksil sayısı 33'e bölünerek elde edilir (Eşitlik 3.4).

$$\%OH = \frac{f \times 17}{\frac{f \times 56100}{OH \#}}$$
$$\%OH = \frac{OH \#}{33} \quad (\text{Eşitlik 3.4})$$

### 3.2. İşlevsellik

İşlevsellik bir oligo-poliolün ikinci önemli karakteristiğidir ve oligo-poliolün OH grubu sayısı/mol şeklinde tanımlanır. Bir oligo-poliolün işlevselliğini saptamak kolay değildir. İşlevselliğin saptanması için en pratik yöntem oligo-poliolün molekül ağırlığının değerlendirilmesine dayanır. İşlevsellik, oligo-poliolün hidroksil sayısı ve molekül ağırlığı tayin edildikten sonra aşağıdaki temel Eşitlik 3.5 kullanılarak hesaplanır.

$$\overline{M}_n = \frac{f \times 56100}{OH \#} \quad (\text{Eşitlik 3.5})$$

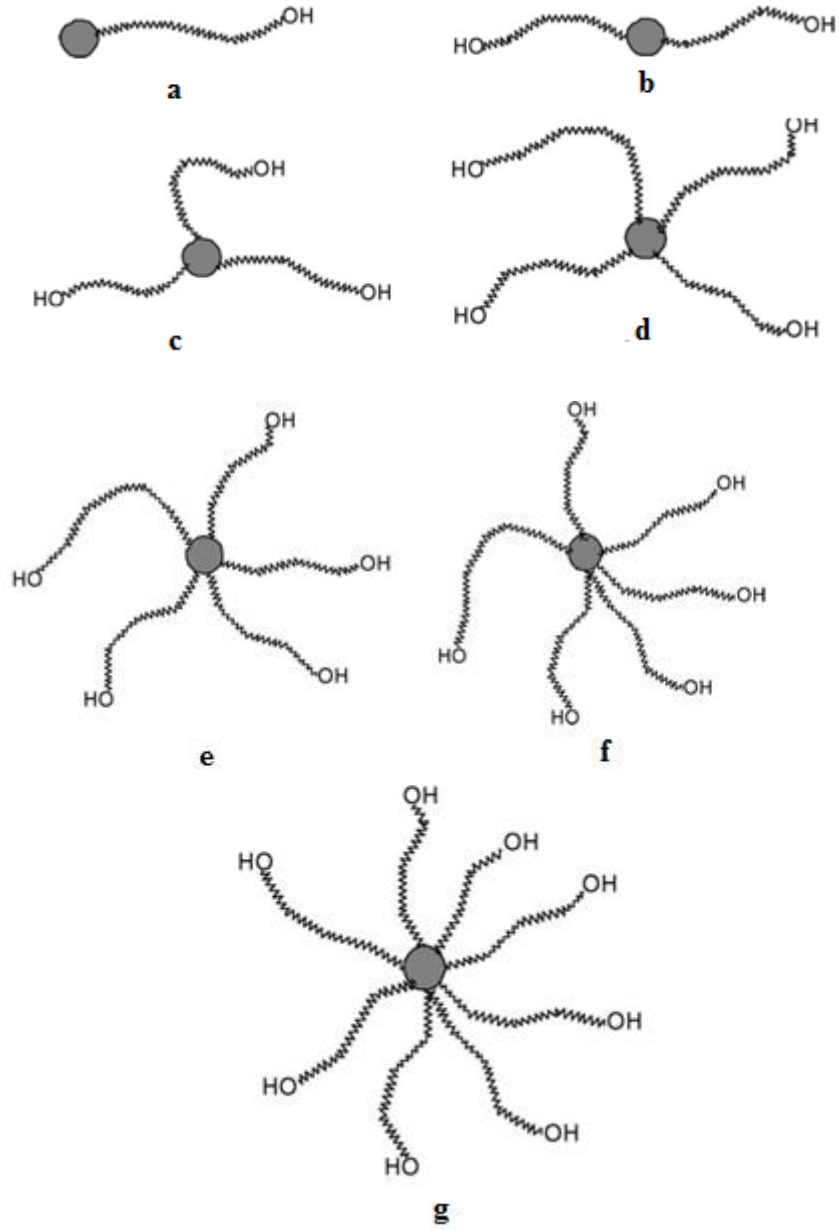
Farklı işlevsellikli iki oligo-poliolün karışımı durumunda ( $f_1$ ,  $f_2$ ), oligo-poliol karışımının eşdeğer işlevselliği aşağıdaki Eşitlik 3.6 ile hesaplanır:

$$fe = x_1 \times f_1 + x_2 \times f_2 \quad (\text{Eşitlik 3.6})$$

$x_1$  ve  $x_2$ : her bir oligo-poliolün molar oranı

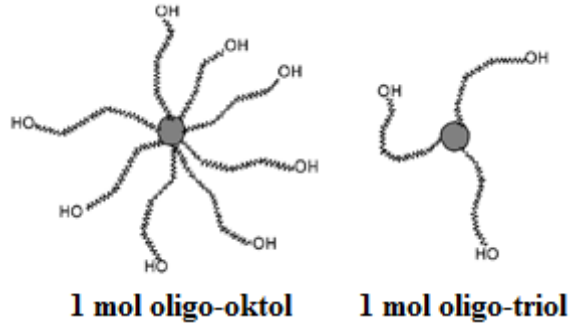
$f_1$  ve  $f_2$ : her bir oligo-poliolün işlevselliği

Çeşitli işlevselliğe sahip oligo-poliollerin genel yapısı aşağıdaki Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



**Şekil 3.2.** Çeşitli işlevselliğe sahip oligo-poliollerin genel yapıları a) monool, b) diol, c) triol, d) tetraol, e) pentol, f) heksol ve g) oktol

Örneğin, birer mol oligo-oktol ve oligo-triol karışımı için işlevsellik 5,5 OH grubu/mol'dür (Şekil 3.3) (Ionescu, 2005).



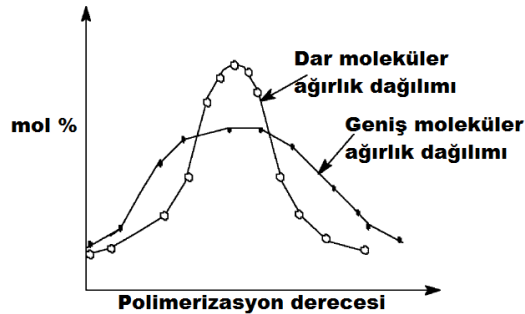
Şekil 3.3. İki farklı oligo-poliol karışımının genel yapısı

### 3.3. Molekül Ağırlığı ve Dağılımı

Molekül ağırlık dağılımı oligo-poliollerin önemli bir özelliğidir. Bütün polimerlerde olduğu gibi oligo-poliollerin de molekül ağırlık dağılımı (MAD), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_w$ ) ve sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_n$ ) arasındaki oran ile hesaplanır (Eşitlik 3.7).

$$MAD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (\text{Eşitlik 3.7})$$

Bu iki değer de jel geçirgenlik kromatografisi yöntemi ile belirlenir (Şekil 3.4). Oligo-poliollerin molekül ağırlık dağılımlarının saptanmasında çözücü olarak tetrahidrofur (THF) kullanılır.



Şekil 3.4. Dar ve geniş molekül ağırlık dağılımının genel gösterimi



Poliüretan üretim çalışmaları, özellikle yüksek molekül ağırlıklı oligo-poliol bazlı elastik poliüretan (elastomerler, esnek köpükler) alanında, dar molekül ağırlık dağılımlı oligo-poliollerin, geniş molekül ağırlık dağılımlılardan çok daha iyi fiziksel ve mekanik özelliklere sahip poliüretanları oluşturduğu bilinmektedir. Genel bir kural olarak; anyonik, katyonik ya da halka-açılma polimerizasyonu yöntemiyle elde edilen oligo-polioller, polikondenzasyon prosesiyle elde edilen oligo-poliollerden daha dar molekül ağırlık dağılımına sahiptir. Polimerizasyon molekül ağırlık dağılımı: 1,05- 1,3 ve polikondenzasyon: 2,5-2,8 (Ionescu, 2005).

### 3.4. Eşdeğer Ağırlık

Bir oligo-poliolün eşdeğer ağırlığı, molekül ağırlığının işlevselliğe bölünmesi ile Eşitlik 3.8'deki gibi hesaplanır.

$$EA = \frac{M}{f} = \frac{f \times 56100}{OH \#}$$
$$EA = \frac{56100}{OH \#} \quad (\text{Eşitlik 3.8})$$

Bir oligo-poliolün eşdeğer ağırlığı bir diizosiyanatın eşdeğer ağırlığı (izosiyanatın molekül ağırlığı –NCO grup sayısına bölünür) ile tepkime verir.

### 3.5. Su İçeriği

Su içeriği, oligo-polioldeki serbest suyun (kimyasal olarak bağlı olmayan) yüzdesi olarak ifade edilir. Su izosiyanat ile tepkimeye girdiğinden polioldaki su içeriği önemlidir. Oligo-polioller için su içeriği tayininde, ASTM D4672 ve ISO 14897 test metotları kullanılır. Su içeriği klasik Karl-Fischer yöntemi ile saptanır. Genel kural olarak su içeriği, oligo-poliollerin büyük bir kısmı için kabul edilebilir olan %0,05 – 0,1 arasındadır (ASTM D4672).

### 3.6. Birincil Hidroksil İçeriği

Poliüretanlar için oligo-poliollerdeki hidroksil grupları sadece birincil ya da ikincil hidroksil gruplarıdır. Üçüncül hidroksil grupları izosiyanat ile tepkimesinde çok düşük reaktiviteye sahip olduklarından poliüretanlar için kullanılan oligo-poliollerde kendilerine yer bulamaz.

Uç birincil hidroksil grubu içeren oligo-polioller, ikincil hidroksil gruba sahip oligo-poliollere göre izosiyanatlarla tepkimesinde daha reaktiftirler. Birincil ve ikincil hidroksil gruplarının, büyük benzerlikleri nedeniyle spesifik bir kimyasal reaktifle tepkimesi ile birincil hidroksil grubu içeriğini saptamak zordur. Kimyasal yöntemler genelde hidroksil türler arasındaki reaktivite farkına dayanır. Rekabete dayalı tepkime kinetiği yöntemi denilen ilk yöntem, birincil ve ikincil hidroksil gruplarının asetik anhidrit ya da fitalik anhidrit ile ortak bir reaktifle tepkimelerinin ikinci dereceden kinetiğine dayanır.

Birincil hidroksil grup saptamasında, spesifik reaktif trifenilklorometandır. Yüksek sterik engeline bağlı olarak, birincil hidroksil grupları ile seçici bir tepkime meydana getirir. Ne yazık ki bu yöntemde hassasiyet çok yüksek değildir. Çünkü ikincil hidroksil grupları ile küçük bir ölçüde de olsa (%8 – 10) tepkimeye girerler. Yöntem basittir ve sadece ürün olan HCl'in güçlü bir baz ile nötrleştirilmesini gerektirir.

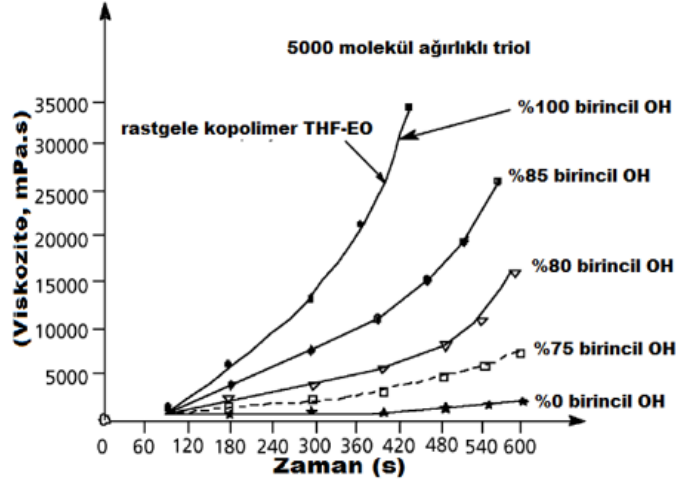
Primer hidroksil tayininde en kesin ve genel yöntem NMR spektroskopisi yöntemidir. <sup>19</sup>F NMR ve <sup>13</sup>C NMR yöntemlerinin ikisi de ASTM D4273'de bahsedilmektedir (Ionescu, 2005).

### 3.7. Reaktivite

Oligo-poliollerin uç hidroksil gruplarının poliizosiyanatlarla tepkimesi ile tüm oligo-polioller yüksek molekül ağırlıklı poliüretanları oluşturur. Reaktivite, poliüretanı oluşturmak adına bir oligo-poliolle bir izosiyanatın tepkime oranının bir ölçümüdür (Ionescu, 2005).

Viskozitenin ölçümünde, Brookfield Viskozite Testi (BVT) pratik bir yol olarak kullanılır. Özellikle etilen oksit bağlı polieter poliollerin reaktifliğini saptamak için kullanılır.

Şekil 3.5’de 5000 Dalton molekül ağırlıklı etilen oksit bağlı polieter triollerin reaktifliği üzerine primer hidroksil içeriği etkisi gösterilmiştir.



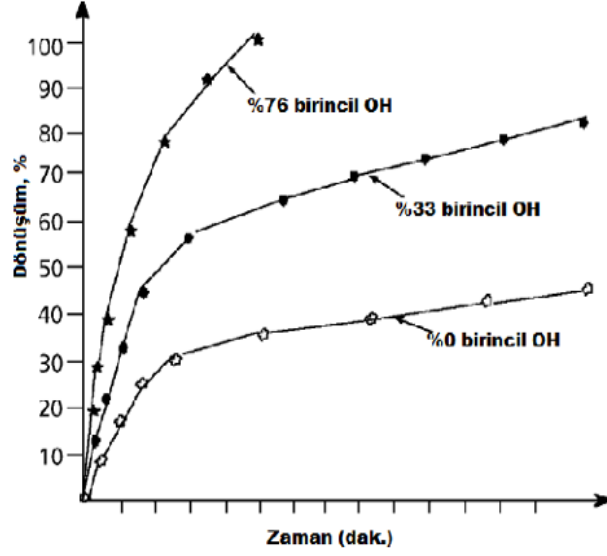
Şekil 3.5. Oligo-poliol reaktifliği üzerine birincil hidroksil varlığının etkisi (THF: Tetrahidrofur, EO: Etilen oksit) (Ionescu, 2005).

Düşük reaktiviteli oligo-poliollerin (%0 birincil hidroksil) zamana bağlı olarak en düşük viskozite artışına sahip oldukları gözlemlenmiştir. Buna karşın %85 – 100 birincil hidroksil grubu içerikli çok yüksek reaktiviteli oligo-polioller en yüksek zamana bağlı viskozite artışına sahiptir. Sonuç olarak zamana bağlı viskozite artışı değerlendirme yöntemi, oligopoliollerin reaktivitesini öğrenmede çok basit ve yararlı bir yöntemdir.

Oligo-poliollerin reaktivitesini belirlemede kullanılan güvenilir bir yöntem de oligo-poliolün fenil izosiyanatla tepkimesinin kinetiğinin çalışılmasıdır. TDI ya da MDI'nın –NCO grupları için bir model Eşitlik 3.9'daki gibidir.



Fenil izosiyanatın kullanılmasının avantajı, tepkime kinetiğinin jelleşme olmadan %100 dönüşüme kadar geliştirebilme olasılığıdır. Şekil 3.6 çeşitli primer hidroksil yüzdesine sahip oligo-poliollerin fenil izosiyanat ile tepkime kinetiği eğrisini gösterir. Primer hidroksil içeriği artışıyla reaktivitenin belirgin artışı açıktır.



**Şekil 3.6.** Çeşitli birincil hidroksil varlığına sahip oligo-poliol ile fenil izosiyanat tepkimesinin kinetik eğrisi. [Fenil izosiyanat] = [OH] = 0,5 mol/l. Çözücü: Toluen; Katalizör: Trietil amin (Ionescu, 2005)

### 3.8. Özgül Ağırlık

Oligo-poliollerin özgül ağırlığı sabit sıcaklıkta (25 °C) yoğunluk-ölçer gibi klasik bir yöntem ile belirlenir (ASTM D4669).

### 3.9. Viskozite

Viskozite düzenli ve tek tip akışa karşı gösterilen dirençtir. Bütün oligo-poliollerin bir özelliği, pratikte hepsinin oda sıcaklığında ya da düşük sıcaklıklarda sıvı olmasıdır (40 – 50 °C). Bu durum önemli bir teknolojik avantajdır. Çünkü yüksek molekül ağırlıklı poliüretan polimeri, işlenmesi çok kolay olan düşük ya da orta viskoziteli sıvı ortamlarda elde edilir. Oligo-poliolün viskozitesi Brookfield

viskozimetresi kullanılarak saptanır. Oligo-poliol viskozitesinin belirlenmesi için standart test yöntemi ASTM D4878'dir (Ionescu, 2005).

### 3.10. Renk

Oligo-poliol renk tayini için Gardner ve APHA Renk Standart Test Yöntemi ASTM D 4890'dır. APHA renk skalası, genelde açık renkli ya da renksiz oligo-polioller için kullanılır (örn: yüksek molekül ağırlıklı polieter polioller ya da poliester polioller). Gardner renk skalası, sarıdan-kahverengiye daha yoğun renge sahip oligo-polioller (örn: sukroz bazlı polieter, orto-toluen diamin bazlı polioller) için kullanılır (Ionescu, 2005).

### 3.11. Asit Sayısı

Bir oligo-poliol ile poliizosiyanat tepkimesi üçüncül aminler tarafından katalizlenir. Artık asidite varlığı, asit baz nötrleşmesiyle, üçüncül aminlerin katalitik aktivitesini azaltır. Poliüretan sentezinde tepkimenin olumsuz etkilenmesini önlemek için oligo-poliollerin asitliğini dikkatlice kontrol etmek önemlidir. Asit sayısı, bir gram örneğin asitliğini nötrleştirmek için gerekli mg KOH sayısı şeklinde ifade edilir (mg KOH/g). Oligo-poliollerin büyük bir kısmı için kabul edilebilir azami asitlik yaklaşık 0,005 - 0,1 mg KOH/g'dır. Poliollerde asitlik sayısı ASTM D4662'ye göre saptanır.

Sonuç olarak, poliüretanlar için oligo-poliollerin ortak özelliklerini saptamak için kullanılan standart analitik yöntemler: hidroksil sayısı, hidroksil yüzdesi, primer hidroksil içeriği, molekül ağırlığı, eşdeğer ağırlık, molekül ağırlık dağılımı, viskozite, özgül ağırlık, asitlik ve renktir.

Özet olarak kimyasal yapıları ne olursa olsun oligo-polioller bazı genel ve ortak özelliklere sahiptir:

- Bütün oligo-polioller düşük molekül ağırlıklı polimerlerdir.
- Bütün oligo-polioller uç hidroksil gruplara sahiptir.
- Bütün oligo-polioller birincil ve ikincil hidroksil grubu sahibidir.

- Bütün oligo-polioller 2 – 8 OH grup/mol aralığında işlevselliğe ve OH sayısına sahiptir.
- Bütün oligo-polioller oda sıcaklığı ya da daha düşük sıcaklıklarda (40 – 60 °C) sıvıdırlar ve düşük viskoziteye bağlı olarak yüksek molekül ağırlıklı poliüretanlar için işlenmeleri çok kolaydır.
- Bütün oligo-polioller ortak standart test yöntemleri tarafından saptanmış genel ve ortak özellikler tarafından karakterize edilmiştir.

Daha önce de bahsedildiği gibi, uygulamaya yönelik nedenler için, oligo-poliol güncel olarak iki önemli gruba ayrılır: Elastik poliüretanlar için oligo-polioller ve sert poliüretanlar için oligo-polioller (Çizelge 3.1) (Ionescu, 2005).

**Çizelge 3.1.** Oligo-poliollerin ana türleri (Ionescu, 2005)

| <b>Elastik poliüretanlar için oligo-polioller</b> | <b>Sert poliüretanlar için oligo-polioller</b>        |
|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 1. Polieter poliöl                                | 1. Polieter poliöl                                    |
| 2. Polimer poliöl                                 | 2. Aminik poliöl                                      |
| 3. Politetrahidrofuran poliöl                     | 3. Yoğunlaşmaya dayalı poliöl                         |
| 4. Poliester poliöl                               | 4. Poliester poliöl                                   |
| 5. Akrilik poliöl                                 | 5. Yenilenebilir kaynaklardan poliöl                  |
| 6. Akrilik polioller                              | 6. Alev geciktirici poliöl                            |
| 7. Diğer oligo-polioller                          | 7. Yeni oligo-poliöl yapıları                         |
|                                                   | 8. Poliüretan atıkların kimyasal geri kazanım poliölü |

#### 4. SERT POLİÜRETAN KÖPÜKLER VE ÜRETİMİNDE KULLANILAN POLİETER POLİOLLER

Poliüretan alanında sert poliüretan köpükler önemli özelliklerinden dolayı geniş kullanım alanlarına sahiptir. Sert poliüretan köpüklerin genel özellikleri;

- Dökme ya da püskürtme tekniği ile kullanım yerinde üretilebilmesi
- Fiziksel özelliklerinin geniş bir yelpazede elde edilebilirliği
- Düşük ağırlık ve yüksek mukavemet
- Metal, ahşap, cam, seramik yüzeylere mükemmel yapışma (Szycher, 2013).

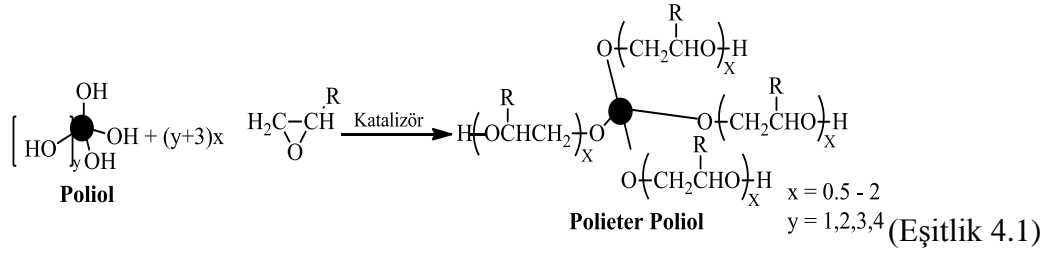
Sert poliüretan köpük elde etmek için kullanılan poliölün çeşitli özelliklere sahip olması gerekmektedir. Kullanılan poliölün genel özellikleri;

- 3 – 8 hidroksil grup/mol'e sahip olması
- Hidroksil grubu başına 0,5 – 2 etilen/propilen oksit biriminden türevlenmesi
- Hidroksil sayısının 300 – 800 mg KOH/g arasında bulunması
- Eşdeğer ağırlığın 60 – 200 arası bir değerde olması (Ionescu, 2005).

Poliöl kombinasyonlarının ya da poliölün eşdeğer ağırlığının köpük özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Genel olarak poliölün eşdeğer ağırlığı 300'den 100 ya da daha düşük bir değere düştüğünde ise;

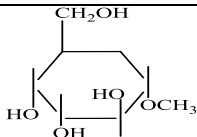
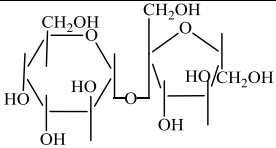
- Yüksek sıkışma dayanımı
- Yüksek kapalı hücre oranı
- Düşük oranda su buharı geçirgenliği
- Düşük su absorpsiyonu
- Yüksek ısı direnç
- Düşük oranda gaz kaybı (şişirici ajan)
- Kırılma direncine karşı dayanımın artması (Szycher, 2013).

Poliolik başlatıcılar tarafından başlatılan poliüretan köpükler için sentezlenen poliollerin etilen oksit veya propilen oksit ile polimerizasyonunun genel sentez tepkimesi Eşitlik 4.1'de verilmiştir.



Sert poliüretan köpükler için sentezlenen polieter poliollerde başlatıcı olarak kullanılan düşük molekül ağırlığına sahip en önemli polioller: gliserol, trimetilolpropan (TMP), trietanolamin, pentaeritritol, dipentaeritritol,  $\alpha$ -metil glikozit, ksilitol, sorbitol ve sukrozdur. Çizelge 4.1’de bu başlatıcıların poliöl kimyası ile ilgili bazı özellikleri verilmiştir (Ionescu, 2005).

**Çizelge 4.1.** Sert poliüretan köpüklerde kullanılan polieter polioller için sıklıkla kullanılan başlatıcı polioller (Ionescu, 2005)

| Başlatıcı olarak kullanılan poliöl | Kimyasal yapı                                                                                  | Molekül ağırlığı | f | Hidroksil sayısı mg KOH/g |
|------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|---|---------------------------|
| Gliserol                           | $\text{HOCH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$                                                          | 92,10            | 3 | 1827,3                    |
| Trimetilol-propan                  | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$                                       | 132,0            | 3 | 1275,0                    |
| Trietanolamin                      | $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$                                                  | 149,19           | 3 | 1128,0                    |
| Pentaeritrol                       | $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$                                                             | 136,0            | 4 | 1650,0                    |
| Dipentaeritrol                     | $(\text{HOCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{---}$<br>$\text{---C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ | 254,0            | 6 | 1325,19                   |
| $\alpha$ -metil glikozit           |             | 194,19           | 4 | 1155,56                   |
| Ksilitol                           | $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$                                             | 152,0            | 5 | 1845,39                   |
| Sorbitol                           | $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$                                             | 182,17           | 6 | 1847,7                    |
| Sukroz                             |             | 342,30           | 8 | 1311,1                    |

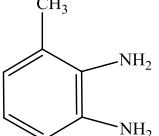
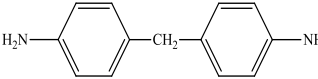
Başlatıcı olarak kullanılan bazı polioller alifatik, bazı polioller ise sikloalifatik yapıya sahiptir. Sikloalifatik bir başlatıcı ile sentezlenen polieter poliöl ile aynı işlevsellikte ve aynı hidroksil sayısına sahip alifatik bir başlatıcı ile



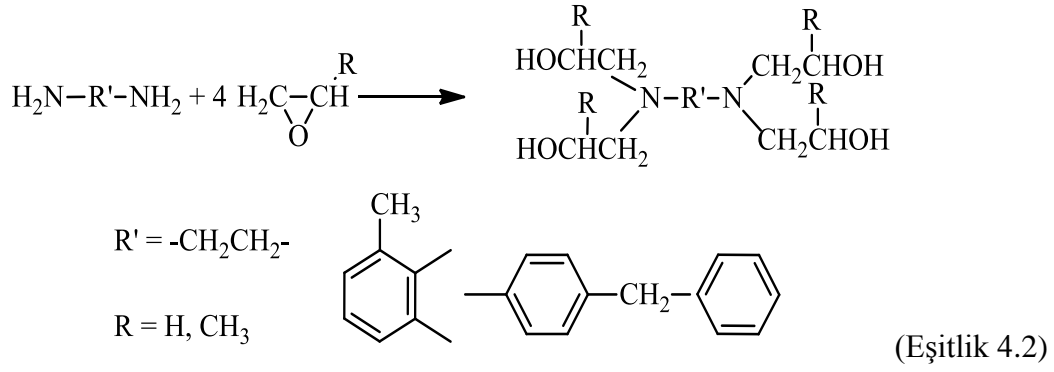
sentezlenen polieter polioller karşılaştırıldığında; sikloalifatik başlatıcı ile sentezlenen polioller yapısal olarak düşük hareket kabiliyeti ve yüksek sertliklerine bağlı olarak daha üstün fiziko-mekanik, ısı, ve yangın dayanım özelliğinde sert poliüretan köpükler oluşturular.

Polieter poliollerin sentezi için kullanılan ikinci önemli başlatıcı grubu ise alifatik veya aromatik amino grubuna sahip poliaminlerdir. Bu başlatıcıların polioller kimyası ile ilgili özellikleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Aminlerin hidroksil gruplarına sahip olamamaları sebebiyle Çizelge 4.2’de verilen hidroksil sayısı değerleri varsayımsaldır. Ancak hidroksil sayısı, alkoksilasyondan sonraki ürün amino poliollerin hidroksil sayısının hesaplanmasında çok yararlıdır (Ionescu, 2005).

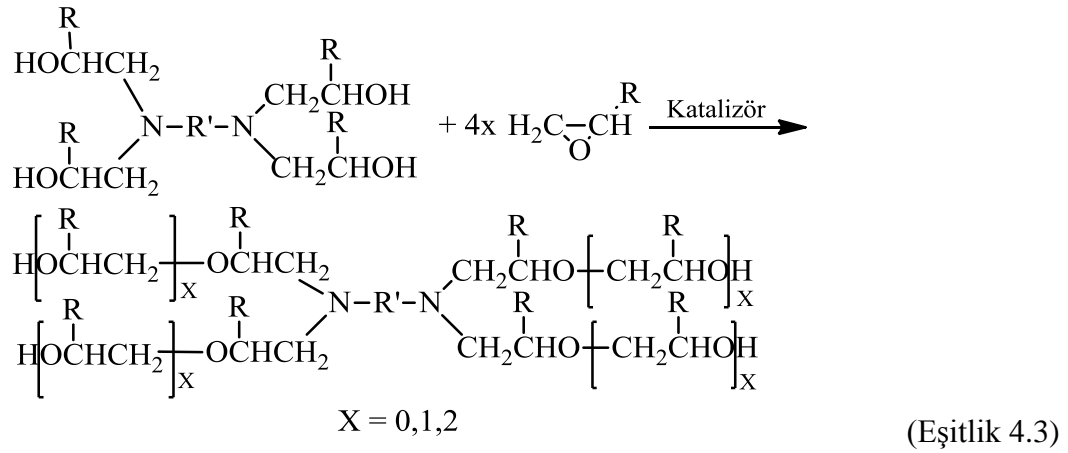
**Çizelge 4.2.** Sert poliüretan köpüklerde kullanılan polieter polioller için sıklıkla kullanılan başlatıcı poliaminler (Ionescu, 2005)

| Başlatıcı olarak kullanılan polioller | Kimyasal yapı                                                                                                                                    | Molekül ağırlığı | f | Hidroksil sayısı mg KOH/g |
|---------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|---|---------------------------|
| Etilendiamin                          | $H_2NCH_2CH_2NH_2$                                                                                                                               | 60,10            | 4 | 3733,7                    |
| Dietilentriamin                       | $\begin{array}{c} H_2NH_2CH_2C \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \quad NH \\ \quad \quad \quad / \\ H_2NH_2CH_2C \end{array}$ | 103,20           | 5 | 2718,0                    |
| Orto-toluendiamin                     |                                                               | 122,16           | 4 | 1836,9                    |
| Difenilmetandiamin                    |                                                               | 198,27           | 4 | 1131,78                   |

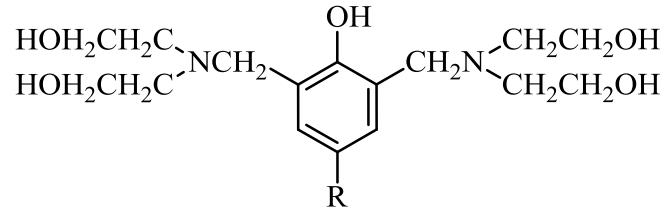
Başlatıcı amindeki amino grupları etilen oksit ya da propilen oksit ile tepkime vererek amino polioller dönüşürler (Eşitlik 4.2)



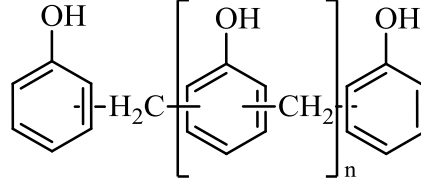
Ürün polieterik bir yapıya sahip değildir. Hidroksil gruplarına etilen oksit ya da propilen oksit bağlanması devam ettirildiğinde polieter polioller oluşur (Eşitlik 4.3).



Polieter poliollerin sentezi için kullanılan üçüncü önemli başlatıcı grubu ise mannich bazları ya da novolaklar gibi aromatik bileşiklerin aldehitlerle olan kondenzasyon tepkimesidir (Şekil 4.1). Bu başlatıcı grupları etilen oksit ya da propilen oksitlerle tepkimelerinde, sert poliüretan köpüklere iyi fiziko-mekanik, ısı ve yanmazlık özelliği ve boyutsal kararlılık kazandıran aromatik polioller oluştururlar (Ionescu, 2005).



**Mannich Baz**

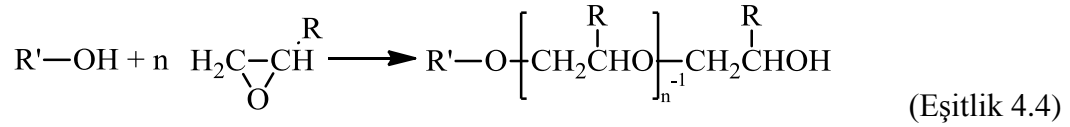


**Novolak**

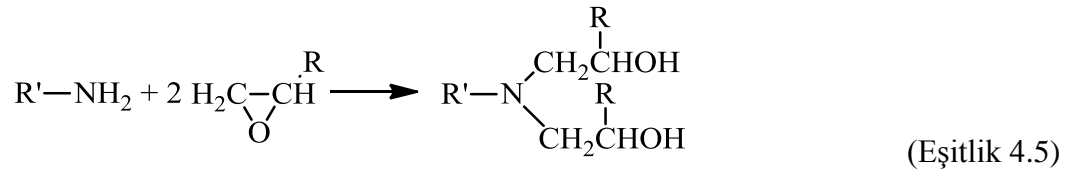
**Şekil 4.1.** Aromatik yapılı başlatıcılar

Genel olarak, sert poliüretan köpükler için polieter polioller sentezinde gerçekleşen iki ana tepkime:

1-) Hidroksil gruplarına etilen oksit ya da propilen oksit katılması (Eşitlik 4.4);

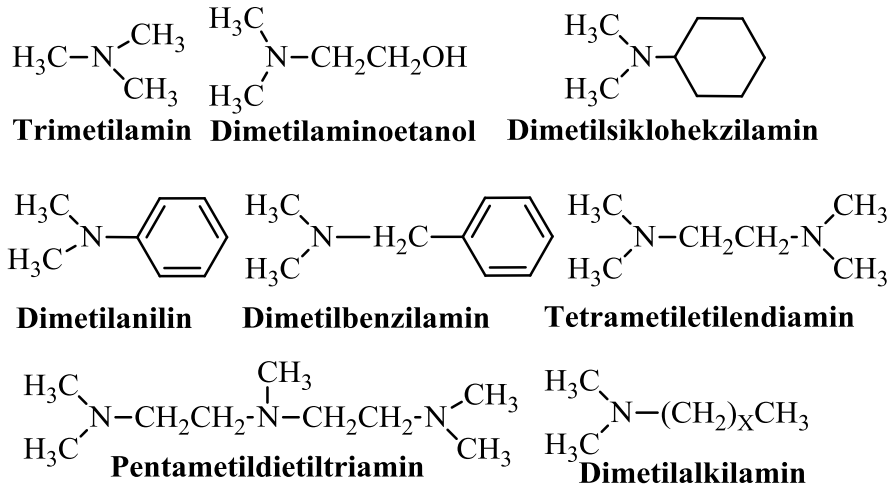


2-) Etilen oksit ya da propilen oksitin amino gruplarına katılması (Eşitlik 4.5);



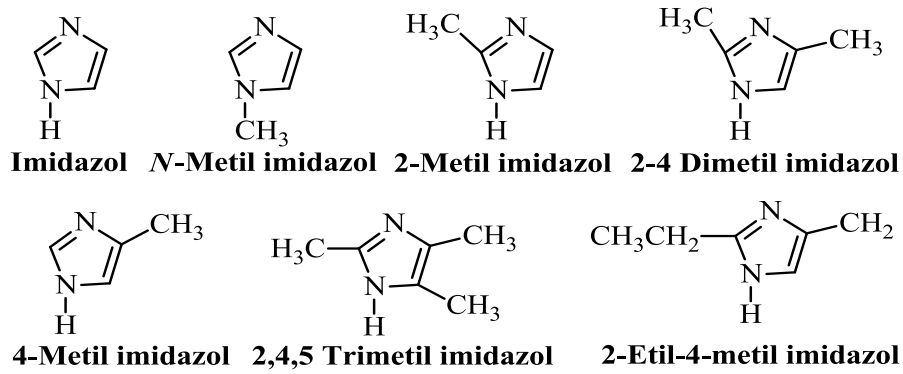
#### 4.1. Üçüncül Aminler Tarafından Katalizlenmiş Hidroksil Gruplarına Alkilen Oksitlerin Katılma Mekanizması

Hidroksil gruplarına propilen oksit katılmasında katalizör olarak kullanılan en etkili üçüncül aminler en az iki metil grubuna sahip düşük sterik engele sahip aminlerdir (Şekil 4.2).



**Şekil 4.2.** Katalizör olarak kullanılan çeşitli üçüncül aminler

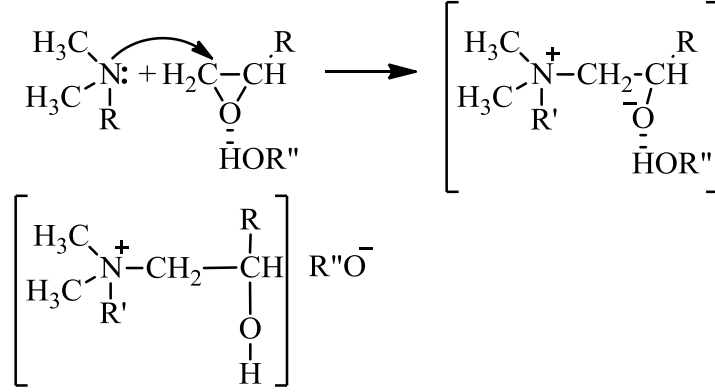
Hidroksil gruplarına propilen oksitin katılma tepkimesinde, çok yüksek katalitik verime sahip olan aromatik aminler, imidazoller ya da alkil süstitüe imidazollerdir (Şekil 4.3).



**Şekil 4.3.** Katalizör olarak kullanılan çeşitli imidazoller

Trietilamin, tripropilamin, tribütülin ve trietanolin gibi azot atomunun yüksek sterik engel altında bulunduğu üçüncül aminler çok düşük katalitik aktiviteye sahiptir. Ayrıca; triizopropanolin ve tetra (hidroksi propil) etilendiamin hidroksil gruplarına propilen oksit katılmasında katalitik aktivite göstermez (Ionescu, 2005).

Hidroksil gruplarına propilen oksit eklenmesinin ilk adımında; hidroksil grubunun hidrojen atomu ile oksiranik oksijen arası hidrojen bağı ile aktive olur. Daha sonra oksiran halkasının  $\alpha$ -karbon atomuna üçüncül aminin  $S_N^2$  saldırısı gerçekleşir (Eşitlik 4.6).

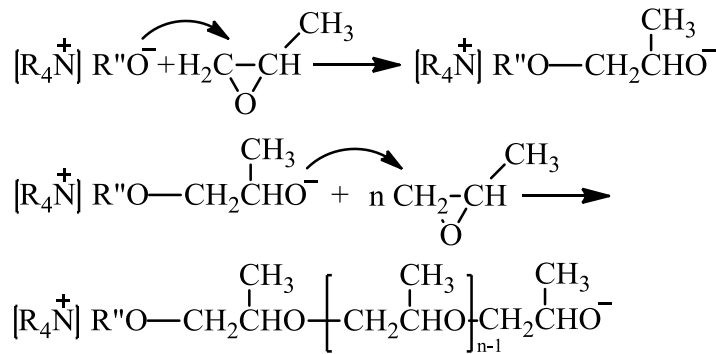


**Dördüncül amonyum alkolat**

(Eşitlik 4.6)

Hidroksil grubu yokluğunda yukarıdaki tepkime gerçekleşmez. Sert poliüretan köpükler için polieter poliollerin sentezinde, propilen oksit halkalarının açılmasına yardım eden hidroksil gruplarının varlığı çok miktardadır. 3 – 5 kcal/mol civarında zayıf hidrojen bağları propilen oksiti aktifleştirmek için yeterlidir.

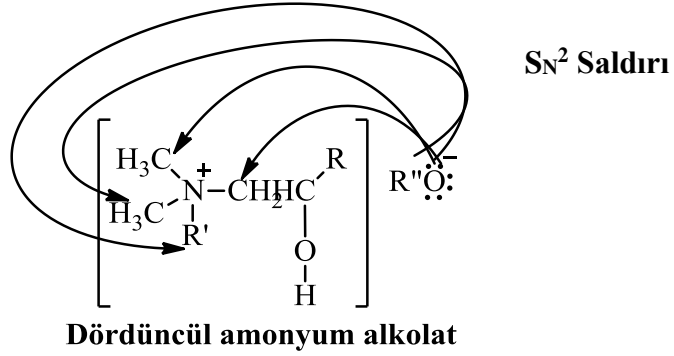
Dördüncül amonyum alkolat potasyum alkolatlarla benzer davranış göstererek hidroksil gruplarına propilen oksitin anyonik polimerizasyonunu katalizler. Aradaki tek fark potasyum katyonlarının yerini amonyum katyonlarının almasıdır (Eşitlik 4.7) (Ionescu, 2005).



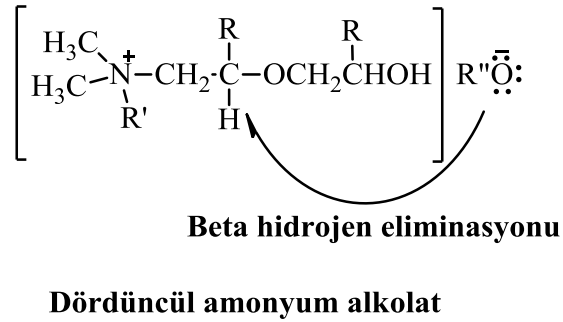
(Eşitlik 4.7)

Potasyum alkolatlar ile amonyum alkolatlar arasındaki büyük fark; potasyum alkolatların polimerizasyon sıcaklığında mükemmel kararlılığa sahip iken amonyum alkolatlar kararlı değildir ve iki şekilde bozunabilirler:

- 1) Molekül içi  $S_N^2$  (Şekil 4.4)
- 2) Hofmann degradasyonu ( $\beta$  hidrojen atomunun ayrılması) (Şekil 4.5)

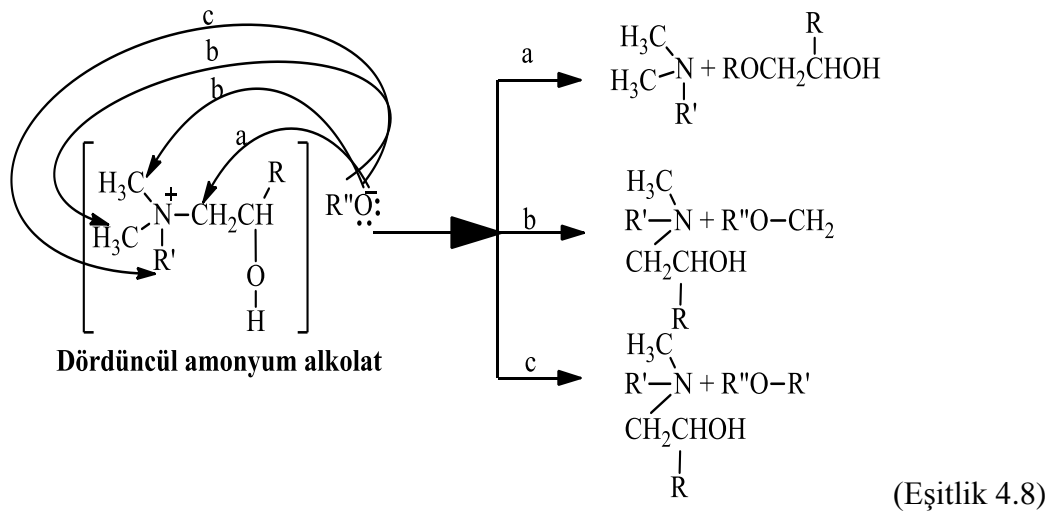


Şekil 4.4. Molekül içi  $S_N^2$

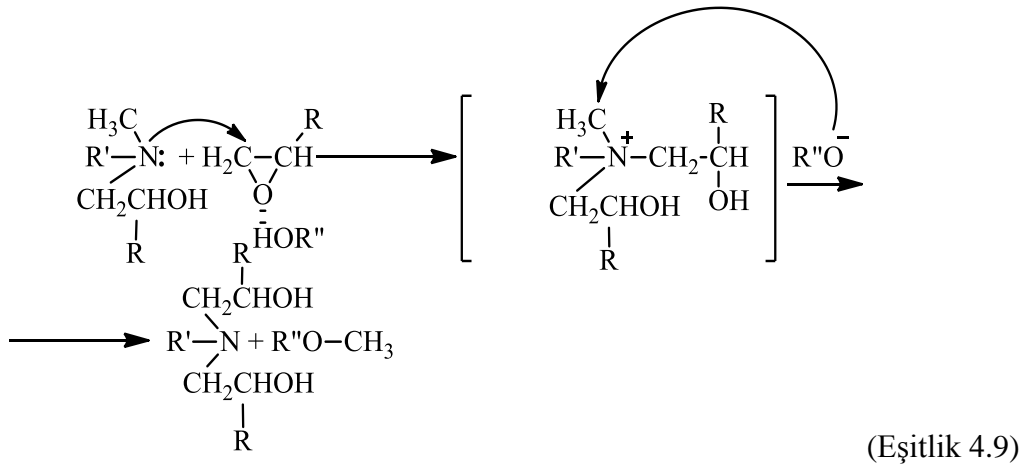


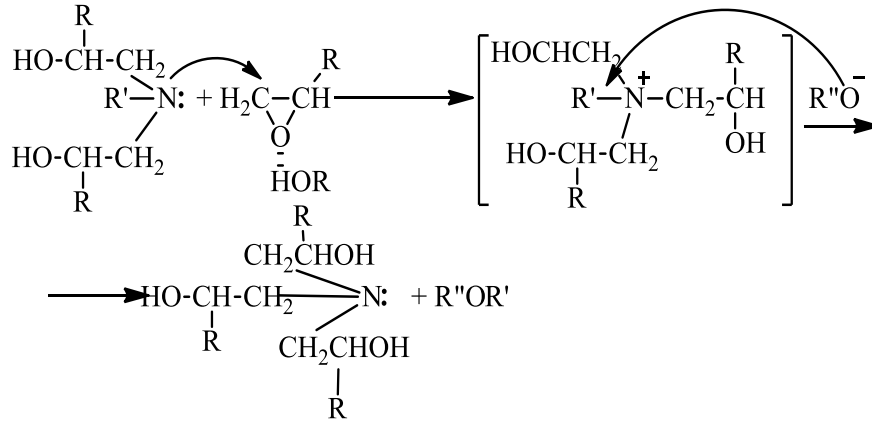
Şekil 4.5. Hofmann degradasyonu

Molekül içi  $S_N^2$  nükleofilik yerdeğiştirme, azot atomunun dört alkil süstitüellerinin  $\alpha$ -karbon atomlarına alkolat anyonunun  $S_N^2$  saldırısına dayanır (Eşitlik 4.8).  $\alpha$ -karbon atomları, üçüncül amonyum alkolatın varlığında pozitif yüklü azot atomu tarafından aktive edilmiştir (Ionescu, 2005).

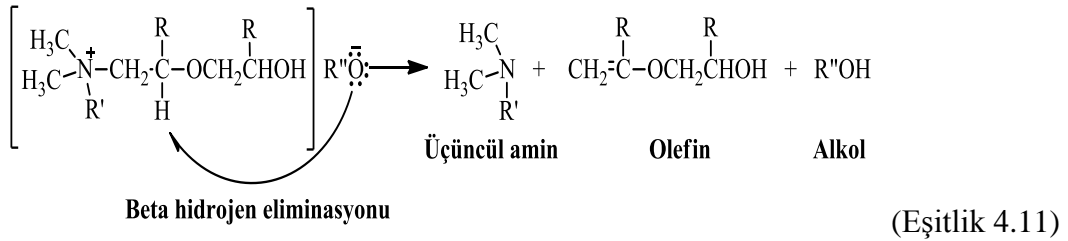


Eğer RO<sup>-</sup> anyonu hidroksipropil grubunun karbon atomuna saldırırsa uzun bir zincir ortaya çıkar ve başlangıç amin tekrar üretilmiş olur. Tekrar üretilen üçüncül aminler yine oksiranik halkaya saldırırlar. Bu yerdeğiştirme tipi katılma tepkimesi için istenen bir durumdur. Fakat yerdeğiştirme tepkimeleri aynı zamanda metil gruplarının karbon atomları ile de gerçekleşir (Eşitlik 4.9 ve Eşitlik 4.10) ve bu metil grupları adım adım hidroksipropil grupları ile yerdeğiştirir (Ionescu, 2005).





Tüm bu tepkimeler sonucu başlangıç amini yüksek sterik engelli ve bununla birlikte düşük katalitik aktiviteli bir trialkanolamine dönüşür. Bu durum propilen oksit tüketimini bir anda düşürür. Propilen oksit tüketiminin hızındaki ani değişim başlangıç aminin düşük katalitik aktiviteli tiralkanolamine tam dönüşümünün gerçekleştiği noktadır. Bu durum sebebiyle yüksek sıcaklıklarda (110 – 120 °C) hidroksil sayıları 400 mg KOH/g'dan düşük polieter polioller elde etmek üçüncül aminlerin katalizör olarak kullanıldığı sentez tepkimelerinde mümkün değildir (Eşitlik 4.11).



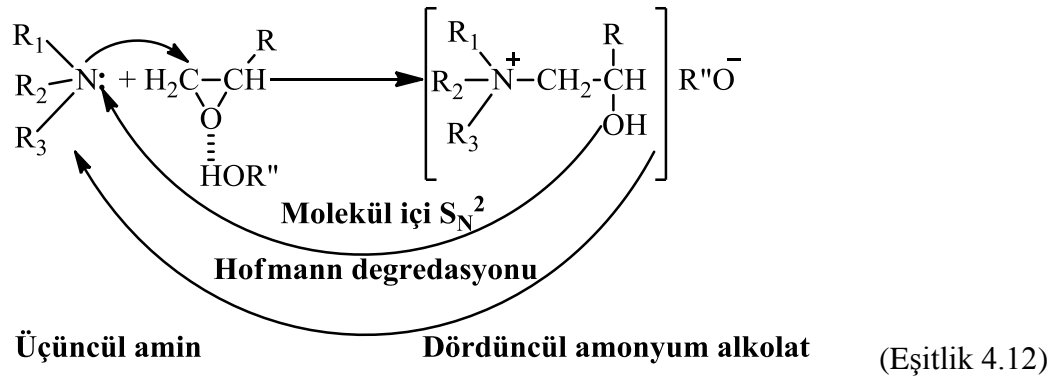
İkinci yan tepkime olan Hofmann degradasyonu;  $\beta$  hidrojen atomunun ayrılması ile dördüncül amonyum alkolatın yıkımıdır. Bu tepkime, amine bağlı hidroksialkil gruplarının en az iki propilen oksit biriminden daha uzun olduğu zaman gerçekleşir (Ionescu, 2005).

Hofmann degradasyonu bir üçüncül amin, bir olefin ve yeni bir hidroksil grubunun oluşmasına neden olur (Eşitlik 4.11). Bu tepkime daha yüksek sıcaklıklarda baskındır. Tepkime sonucu oluşan çift bağ polieter poliölün doymamışlığını artırır. Genelde üçüncül amin katalizörleri ile yapılmış sert polieter



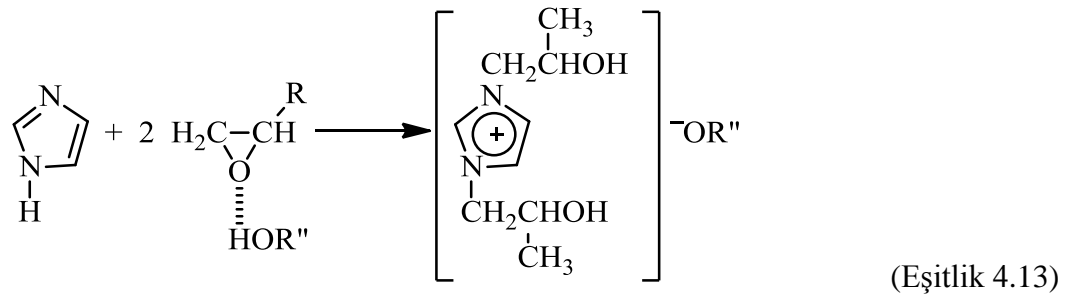
poliollerin doymamışlığı 0,05 – 0,06 mEq/g arasındadır. Bu değer KOH katalizörü ile sentezlenen polieter poliollerin doymamışlığından (0,005 – 0,01 mEq/g) yüksektir.

Düşük sıcaklıklarda ana katalizör tür olan dördüncül amonyum alkolat güçlü bir baz, çok güçlü bir nükleofil ve görece kararlıdır. Yüksek sıcaklıklarda dördüncül amonyum alkolat dayanıksız, düşük bazikliğe, ve zayıf nükleofilik özelliğe sahip olduğundan üçüncül aminlere bozunmaktadır (Eşitlik 4.12) (Ionescu, 2005).



Sonuç olarak üçüncül amin varlığında gerçekleştirilen sentezlerde düşük (80 – 90 °C) polimerizasyon sıcaklığı yüksek polimerizasyon sıcaklıkları ile karşılaştırıldığında daha hızlı propilen oksit katılması ile birlikte yapı kararlılığı sağlanır (120 °C).

Katalizör olarak imidazollerin kullanımı sentez sıcaklığı 130 – 140 °C’de bile bozunmadan hidroksil gruplarına propilen oksit polimerizasyonunu mümkün kılar. Yüksek sıcaklıklarda katyonun rezonans halinden sağlanan kararlılıktır (Eşitlik 4.13) (Ionescu, 2005).



İmidazoller katalizör olarak kullanıldığında, polieter polioller koyu renkli gözlenir. Katalizörden kaynaklanan bu koyu renk hidrojen peroksit kullanılarak iyileştirilebilir.

Sert polieter poliol elde edimi için kullanım alanı en geniş olan katalizör potasyum hidroksittir. Ancak yüksek işlevselliğe sahip polieter poliol sentezlemek için üçüncül aminler kullanılır.

Sentezinde üçüncül aminlerin katalizör olarak kullanıldığı polieter polioller saflaştırılmaya ihtiyaç duymazlar. Çünkü propilen oksit polimerizasyonundan sonra polieter poliolün ihtival ettiği üçüncül amin grupları; bir sonraki basamak olan poliüretan üretiminde de katalizör olarak işlev görür (Ionescu, 2005).

## **4.2. Poliüretan Oluşumunda Kullanılan Katkı Maddeleri**

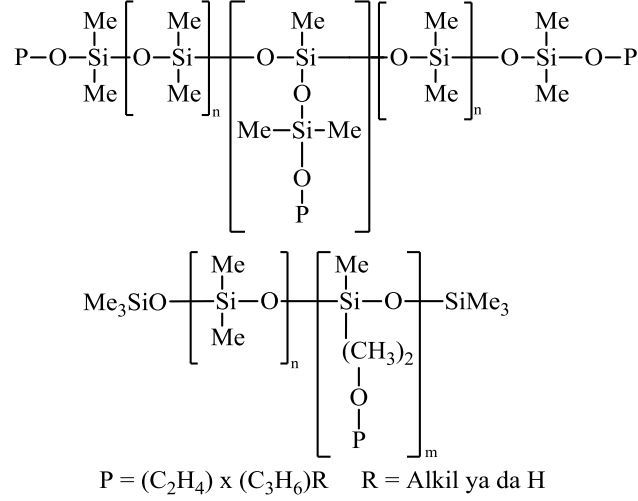
Poliol ile izosiyanatların tepkimesi ile poliüretan oluşumunda gelişmiş ve iyi özellikte köpük elde etmek için poliolün içerisine çeşitli katkı maddeleri katılır. Bunlar; su, yüzey aktif maddeler, katalizör, şişirici ajanlar olduğu gibi zincir uzatıcılar, çapraz bağlayıcılar gibi kararlı bir poliüretan yapısını sağlamak için birçok katkı maddesi kullanılır.

### **4.2.1. Yüzey aktif maddeler**

Yüzey aktif maddeler (veya köpük dengeleyiciler) poliüretan köpüklerin üretiminde önemlidir. Köpük dengeliyiciler, köpük oluşumu anında termodinamik olarak kararlı olmayan üç boyutlu yapıyı köpük sertleşene kadar korumaktır. Polieter köpükleri için dengeleyiciler ağırlıklı olarak suda çözülebilen polieter siloksanlardır (Şekil 4.6) (Szycher, 2013). Köpük dengeliyicilerin temel görevleri;

- Poliüretan üretiminde köpük oluşumunu engelleyebilecek kirleticilerin (köpük kesici) etkinliğini önler (Anonim, 2014)
- Karışımın yüzey gerilimini azaltır
- Sistemin tamamının emülsiyon durumunda olmasını sağlar (Szycher, 2013)

Bu mekanizma köpüğün şişme yeteneğini artırıp çekirdek oluşumunu desteklediğinden köpük kararlılığı artar ve sert poliüretan köpükler için hücre boyutu düşer, kapalı hücre oranı artar. Bu durum sert poliüretan köpüklerin ısı iletim katsayısı ile doğrudan ilintilidir (Lim ve ark. 2008).



Şekil 4.6. Silikon yüzey aktif maddelerin kimyasal yapısı

#### 4.2.2. Şişirici ajanlar

Poliüretan polimeri gaz yardımıyla ve kabarcıkların başlaması ile köpük üretmek için şişirilir ve genişletilir (Singh, 2002). Polimerizasyonun ilerlemesi viskoziteyi artırır ve karışım içindeki gaz örgü içinde kalır. Polimer köpükleri oluşturmada genel olarak aşağıdaki yöntemler kullanılır:

- Polimer içerisine polimer oluşum sıcaklığında faz değiştirerek gaz ürün ortaya çıkaran kimyasalları eklemek
- Buhar basıncı yüksek sıvıları poliöl içerisine eklemek
- Polimerizasyon esnasında sistemden hava ya da gaz geçirmek (Saçak, 2004).

Şişirici ajan seçerken göz önünde bulundurulması gereken birçok özellik vardır. Bunlar:

- Kaynama noktası
- Molekül ağırlığı
- Polimerizasyon sıcaklığındaki buhar basıncı

- Buharlaşma ısısı
- Polioldaki çözünebilirliği
- Yapı malzemeleri ile uyumluluğu
- Reaktifliği
- Maliyet – etkinlik

Günümüzde karbon-floro-karbonların (CFC) şişirici ajan olarak kullanılmasının yasaklanması üzerine genel olarak kullanılan şişirici ajanlar hidrokarbonlardır. Hidrokarbonlar ekonomik olması, kolay bulunabilirliği, halojen içermemesi, ozon tabakasına zarar vermemesi ve küresel ısınmaya olan düşük etkisi ile sıkça kullanılan şişirici ajanlardır (Çizelge 4.3). Fakat güvenlik kuralları çerçevesinde değerlendirildiğinde yüksek yanıcılık özelliği tek sorun içeren yanıcıdır (Singh, 2002).

**Çizelge 4.3.** Şişirici ajan olarak kullanılan hidrokarbonların fiziksel ve çevresel özellikleri (Singh, 2002)

|                                                  | <b>siklopentan</b>              | <b>n-pentan</b>                | <b>iso-pentan</b>              | <b>iso-bütan</b>               |
|--------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Kimyasal yapısı                                  | (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> |
| Molekül ağırlığı                                 | 70,1                            | 72,0                           | 72                             | 58                             |
| Kaynama noktası                                  | 49,3                            | 36,2                           | 27,8                           | -12                            |
| Özgül ağırlık (25 °C)                            | 0,75                            | 0,63                           | 0,62                           | 0,55                           |
| Kaynama noktasındaki buharlaşma ısısı (kJ/mol)   | 27,3                            | 25,7                           | 24,6                           | 21,3                           |
| Gaz fazındaki ısı iletkenlik (W/m.K)             |                                 |                                |                                |                                |
| 10 °C                                            | 11,4                            | 13,7                           | 12,8                           | 14,8                           |
| 25 °C                                            | 12,8                            | 15,0                           | 14,3                           | 16,2                           |
| Buhar basınca (kPa)                              |                                 |                                |                                |                                |
| 10 °C                                            | 24                              | 40                             | 54                             | 220                            |
| 25 °C                                            | 43                              | 69                             | 91                             | 350                            |
| Havadaki alevlenebilirlik limiti (% vol)         | 1,4 – 8                         | 1,3 – 8                        | 1,4 – 7,8                      | 1,8 – 8,4                      |
| Mesleki maruziyet sınırı (ppm)                   | 600                             | 600                            | 600                            | -                              |
| Ozon tüketme potansiyeli (CFC – 11 = 1)          | 0                               | 0                              | 0                              | 0                              |
| Küresel ısınma potansiyeli (CO <sub>2</sub> = 1) | 11                              | 11                             | 11                             | 11                             |
| Atmosferik ömür (yıl)                            | birkaç gün                      | birkaç gün                     | birkaç gün                     | birkaç gün                     |

### 4.2.3. Katalizörler

Poliüretan oluşumunda katalizörler çok önemli bir yer tutar. Doğru katalizör ya da katalizör kombinasyonunu bulmak köpük formulasyonundaki en büyük sorunlardan biridir. Katalizör seçiminde ilk dikkat edilmesi gereken nokta, poliüretan köpük oluşumundaki istenen tepkime profilini sağlamaktır. Bu profilin belirlenmesindeki en önemli çıktılar: kremleşme, yükselme, jel ve küreme zamanıdır. Bu süreleri etkileyen en önemli unsur katalizörlerdir (Szycher, 2013).

Poliüretan oluşumunda katalizörler iki önemli sınıftan seçilirler: Üçüncül aminler ve başta kalayın bulunduğu metal tuzlarıdır. Katalizörlerin izosiyanat tepkimesi ile diğer tepkenler arasındaki aktivitesi ve etki yeteneği farklıdır ve seçicidir. Bu yüzden genelde birçok uygulamada iki ya da daha fazla katalizör kombinasyonu kullanılır. Bu kombinasyon ile jelleşme (üretan oluşumu) ve şişme (CO<sub>2</sub>, şişirici ajanlar) dengesini istenen düzeyde sağlamakla birlikte üretim ekipmanlarını da doğru bir biçimde düzenlemeyi sağlar. Ek olarak katalizörlerin çapraz bağ tepkimeleri (allofanat, biüre, izosiyanürat) üzerine olan katalitik aktivitesi de hem köpükleşme davranışı hem de köpük özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir (Maris ve ark. 2005). Çizelge 4.4 çeşitli amin katalizörlerinin bazı özelliklerini göstermektedir.

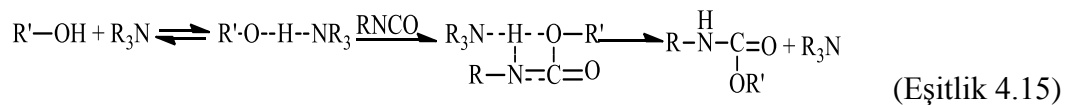
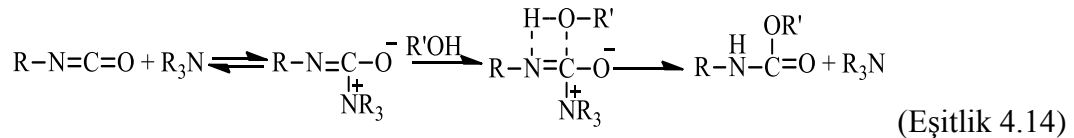
**Çizelge 4.4.** Çeşitli amin katalizörlerin aktivasyon enerjisi ve tepkime hız sabiti (Maris ve ark. 2005)

| Kimyasal                                          | Jelleşme aktivitesi <sup>a,c</sup> | Şişirme aktivitesi <sup>a,c</sup> | Aktivasyon enerjisi <sup>a</sup> |         | Çapraz bağ aktivitesi <sup>b,d</sup> |      |       |      |            |
|---------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------|--------------------------------------|------|-------|------|------------|
|                                                   |                                    |                                   | Jel                              | Şişirme | Allofanat                            |      | Büret |      | izotiyürat |
|                                                   |                                    |                                   |                                  |         | k3w                                  | k4w  | k5w   | k6w  |            |
| Trietilamin                                       | 1,16                               | 0,6                               |                                  |         | 0,72                                 | 0,10 | 1,20  | <0,1 | 0          |
| Dimetilsikloheksilamin                            | 2,22                               | 0,83                              | 4,6                              | 4,8     | 0,79                                 | 0,08 | 4,30  | <0,1 | 0          |
| Tetrametiletilendiamin                            | 4,19                               | 1,14                              |                                  |         | 0,69                                 | 0,17 | 3,80  | <0,1 | 0          |
| Tetrametilheksametilendiamin                      | 2,95                               | 0,84                              | 3,2                              | 3,0     | 0,37                                 | 0,12 | 1,80  | <0,1 | 0          |
| Pentametildietilentriamin                         | 4,26                               | 15,9                              | 3,2                              | 1,6     | 5,00                                 | 0,81 | 24,0  | 0,46 | 0          |
| Pentametildipropilentriamin                       | 3,80                               | 1,16                              |                                  |         | 2,00                                 | <0,1 | 7,00  | <0,1 | 0          |
| Trietilendiamin                                   | 10,9                               | 1,45                              | 5,3                              | 5,8     | 0,32                                 | 0,18 | 2,00  | <0,1 | 0          |
| Dimetilpiperazin                                  | 1,3                                | 0,28                              |                                  |         |                                      |      |       |      |            |
| Dimetilaminoetilmetilpiperazin                    | 1,71                               | 0,78                              | 6,4                              | 4,5     | 0,27                                 | 0,06 | 1,50  | <0,1 | 0          |
| 1,2-Dimetilimidazol (%70 etilen glikol içinde)    | 3,84                               | 0,29                              | 5,8                              | 7,5     | <0,1                                 | <0,1 | <0,1  | <0,1 | 0          |
| N-etilmorfolin                                    | 0,22                               | 0,01                              | 4,5                              | 6,8     |                                      | <0,1 | <0,1  | <0,1 | 0          |
| Tris(dimetilaminopropil)hekza hidro-1,3,5-triazin | 3,00                               | 1,12                              |                                  |         | 230                                  | 20   | 190   | 8,7  | 8,2        |
| Bis(2-dimetilaminoetil)eter                       | 2,99                               | 11,7                              | 3,7                              | 1,6     | 0,62                                 | 0,12 | 4,60  | <0,1 | 0          |
| Dimetilaminoetanol                                | 2,91                               | 0,36                              | 2,6                              | 3,9     | 0,12                                 | 0,01 | 0,10  | <0,1 | 0          |
| Hidroksietilmetilpiperazin                        | 0,61                               | 0,11                              | 5,8                              | 11,4    | 0,03                                 | 0,01 | 1,30  | <0,1 | 0          |
| Dimetilaminoetoksietanol                          | 1,84                               | 2,55                              |                                  |         | 530                                  | 110  | 150   | 3,8  | 1,9        |
| Trimetilaminoetiletanolamin                       | 2,89                               | 4,33                              |                                  |         | 380                                  | 48   | 410   | 21   | 37         |

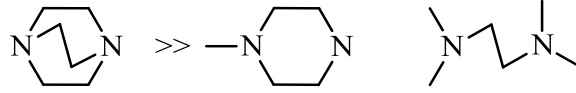
<sup>a</sup>Titrasyon metodu; <sup>b</sup>hplc metodu; <sup>c</sup>k1w,k2w (L<sup>2</sup>/g mol h); <sup>d</sup>k3w,k5w,k7w (L<sup>2</sup>/g mol h), k4w, k6w (L<sup>2</sup>/g h).

#### 4.2.3.1. Üçüncül aminler

Üçüncül aminler üç süstitüe gruba sahip azot içeren bileşiklerdir. Aminlerin katalitik aktivitesi azot atomu üzerinde bir adet eşleşmemiş elektron çifti bulunmasından kaynaklanmaktadır. Amin katalizörlerin üretan oluşum tepkimesi ile ilgili aktivasyonu mekanizması Eşitlik 4.14 ve 4.15’de gösterilmiştir. Kompleksleşme bu elektron çiftinin uygunluk durumuna bağlıdır. İki faktör bu durumu etkileyebilir:



Sterik engel, azot atomunun dallanmış ya da yüksek hacimli bir grubun bağlı olmasından kaynaklanan durum (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Üçüncül aminlerdeki sterik engel (Maris ve ark. 2005)

Süstitüelerin elektronik etkisi: Bazı gruplar elektron çekici bazı gruplar ise elektron verici olduğundan bu durum aminlerin katalitik aktivitesi üzerine etkilidir (Çizelge 4.5). Örnek olarak metil grupları küçük hacimli ve elektron verici gruplar olduğundan dimetilsikloheksilamin iyi bir katalizör olduğu söylenebilir (Szycher, 2013).

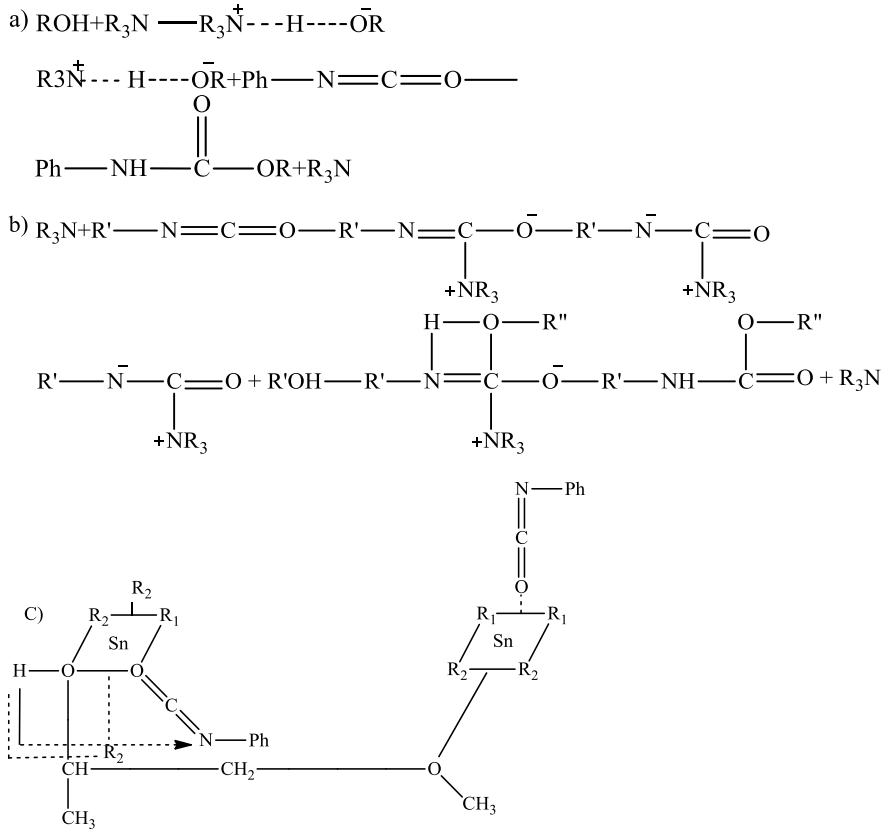
Çizelge 4.5. Üretan katalizörleri olarak kullanılan amin türleri (Szycher, 2013)

| Tür          | Örnek                                     | Yapı | Yorumlama                                            |
|--------------|-------------------------------------------|------|------------------------------------------------------|
| Bisiklik     | Trietilendiamin                           |      | Sterik engel yok                                     |
| Monoamin     | Dimetilsikloheksilamin                    |      | Metil grupları küçük sterik engel oluşturur          |
| Diamin       | Bis(dimetilaminoetil)eter                 |      | Birden fazla kullanılabilir azot, küçük sterik engel |
| Poliamin     | N-metil-N'-(2-dimetilaminoetil)-piperazin |      | Yüksek molar yüzdeli üçüncül azot                    |
| Amin tuzları | DBU-fenat                                 |      | Isı ile aktive olan katalizör                        |

#### 4.2.3.2. Kalay katalizörleri

Organometalik tuzlar (kalay oktoat, dibütiltindilaurat, kalay merkaptid) amin katalizörlerin izosiyanat-hidroksil tepkimesi üzerine olan etkisinden çok daha yüksek katalitik aktiviteye sahiptir. Aminler genellikle uçucu olduklarından köpükleşme esnasında buharlaşırken, kalay katalizörleri sürekli olarak köpük içinde kalabilir. Ancak kimyasal değişiklikler meydana gelebilir.

Metal tuzlarının katalitik etkisi aminlerden çok daha karmaşıktır. Kalay ve diğer metal katalizörler poliol ve izosiyanatın ikisini de aktif hale getirir. İlk olarak katalizör ve poliol arasında ikili bir kompleks formu oluşur, daha sonra izosiyanatın katılması ile poliol, kalay katalizörü ve izosiyanatın üçlü –ya da köprü- kompleks formu oluşur (Şekil 4.8) (Szycher, 2013).



**Şekil 4.8.** a) Amin ve hidroksilin aktif kompleksi, b) amin ve izosiyanatın aktif kompleksi ve c) 1-metoksi-2-propanol, fenil izosiyanat, ve kalay arasındaki köprü kompleksi (Szycher, 2013)



#### 4.2.4. Zincir uzatıcılar ve çapraz bağlayıcılar

Zincir uzatıcılar, son ürünün özelliklerini geliştirmek için kullanılan düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Genel olarak zincir uzatıcılar, bifonksiyonel (diol, diamin v.b) maddelerdir. Düşük molekül ağırlıklı poliaminler izosiyanat grupları ile hızlı tepkime gösterir ve hızlı gerçekleşen poliüretan üretiminde önemlidir (Fink, 2005).

Çapraz bağlayıcılar poliüretanların polimer morfolojisinde önemli rol oynayan gliserol, trimetilolpropan gibi üç ya da daha yüksek işlevselli –hidroksil ya da trietanolamin gibi amin sonlu- bileşiklerdir (Anonim, 2014).

Yukarıda bahsedilen katkı maddeleri dışında; mekanik kuvvet arttırıcılar, alev geciktiriciler, bakteri önleyiciler, antistatik ajanlar, plastikleştiriciler, renklendiriciler, UV dayanımını arttırıcı maddeler gibi köpük üretiminin amacına göre birçok katkı maddesi vardır (Karel, 2010).

## 5. DENEYSEL YÖNTEMLER

### 5.1. Sert Poliüretan Köpük Üretiminde Kullanılan Polieter Poliölün Sentez Yöntemi

Sert poliüretan köpükler için kullanılan polieter polioller yüksek molekül ağırlıklı polieter poliöl sentezinde kullanılabenzer teknoloji ile elde edilirler. Aralarındaki temel fark; elastik poliüretanlar için kullanılan poliollerden çok daha düşük bir molekül ağırlığına sahip olmalarıdır. Sert poliüretan köpükler için kullanılan polieter polioller, yüksek molekül ağırlığına sahip olan polieter polioller ile aynı tip polimerizasyon reaktörlerinde elde edilirler. Poliüretanların eldesinde kullanılan poliollerin sentezi için kullanılan reaktörlerin içinde bir karıştırıcı olmalıdır. Bunun sebebi işlevselliği yükseltmek için kullanılan başlatıcıların yüksek erime sıcaklığına sahip olmasıdır.

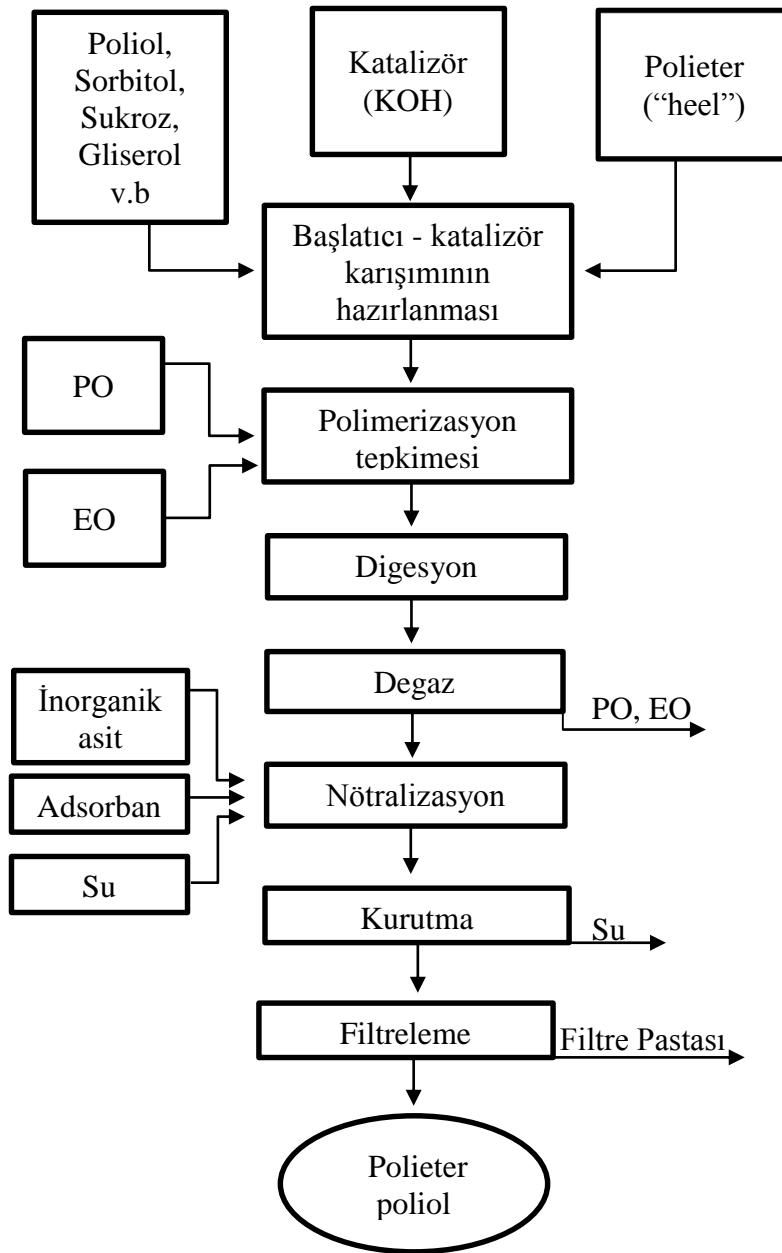
Alkilen oksitlerin hidroksil gruplarına katılma tepkimesi, alkali hidroksitler (KOH, NaOH), düşük sterik engelli üçüncül aminler ya da asit katalizörleri (kısa polieter zincirleri oluşturmak için Lewis asitleri ve Bronsted süper asitler) tarafından katalizlenir. Bazı heterojen bazik katalizörler (MgO, hidrotalsit) kısa polieter zincirleri elde etmek için kullanılırlar.

Endüstriyel uygulamalarda kullanılan en önemli katalizörler; alkali hidroksitler ve üçüncül aminlerdir. Üçüncül amin katalizörleri ile yüksek molekül ağırlıklı (örn: esnek köpükler için polieter poliöl) polieter zincirlerin elde edilmesinin neredeyse imkansız olduğu iyi bilinir. Fakat 1-3 alkilen oksit birimli kısa zincir polieterler oluşturmak mümkündür (Szycher, 2013).

Potasyum hidroksitin katalizör olarak kullanıldığı polieter poliöl sentezindeki polimerizasyon koşulları genel olarak;

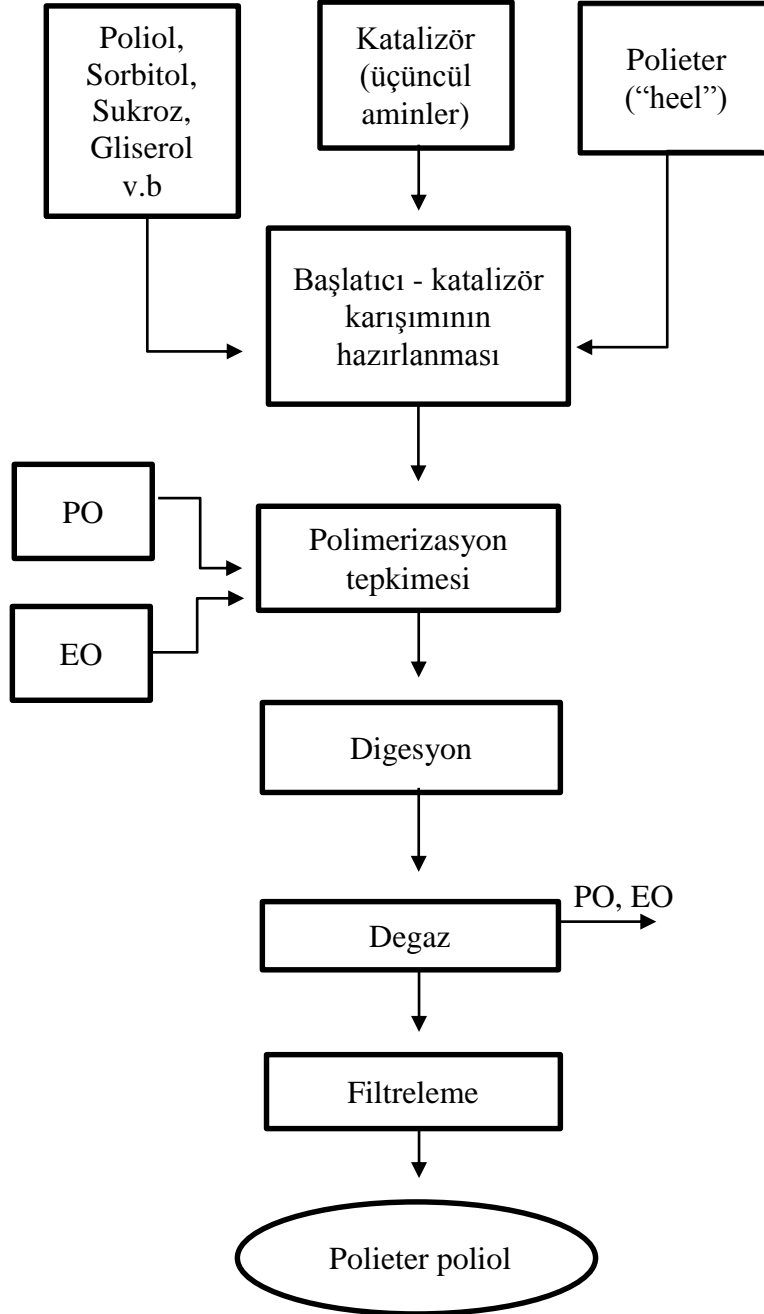
- Sıcaklık: 100 – 130 °C
- Basınç: 0,3 – 0,6 MPa
- Katalizör derişimi: %0,2 – 0,3
- Süre: 6 – 12 saat

Genel olarak başlatıcı ve katalizör karışımı, termodinamik dengeyi elde etmek için 80 – 100 ° C sıcaklıkta 1 – 2 saat süre azot altında karıştırılır. Propilen oksit (ya da etilen oksit) tepkime ortamına aktarılır. Tüm monomerlerin katılmasından sonra, tepkime kütlesi tepkime sıcaklığında karıştırılıp muhafaza edilerek digesyon gerçekleştirilir. Tepkimeye girmeyen propilen oksit tepkime ortamından uzaklaştırılır. İyonlar ( $K^+$  ve  $Na^+$ ) izosiyanat gruplarının trimerizasyon tepkimesini katalizlediği için uzaklaştırılır. Kurutma ve filtreleme sonrasında da sert polieter poliöl elde edilmiş olur (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Sert polieter poliöl fabrikasyonu için akış şeması (katalizör: KOH) (Szycher, 2013)

Üçüncül aminlerin katalizör olarak kullanıldığı polieter poliöl sentezinde saflaştırma işlemi ve bazen de filtrasyon işlemi, elimine edilir böylelikle süreç daha kısa ve basit bir hale gelir; sıcaklık değeri ise genel olarak 80 – 95 °C arasındadır (Şekil 5.2).



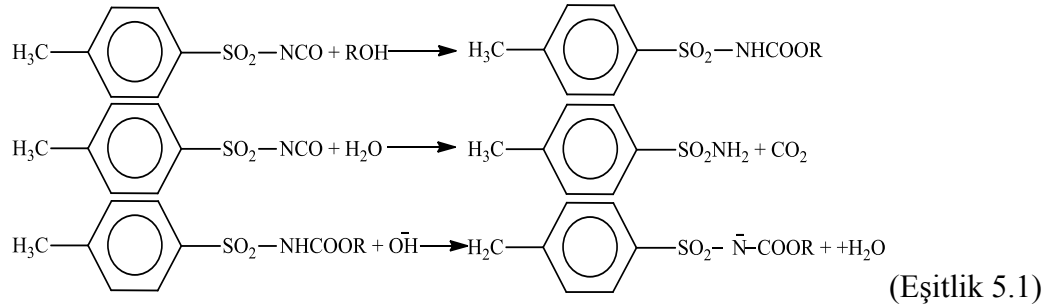
Şekil 5.2. Sert polieter poliöl fabrikasyonu için akış şeması (katalizör: üçüncül amin) (Szycher, 2013)

## 5.2. Poliölün Karakterizasyonu

### 5.2.1. Hidroksil sayısı tayini

Hidroksil, önemli bir fonksiyonel gruptur ve hidroksil sayısının bilinmesi birçok ara ve nihai kullanım uygulamalarında gereklidir. Poliöl karakterizasyonunda da hidroksil sayısı tayini, poliüretan oluşumunda eklenmesi gereken izosiyanat miktarını belirlemek için kullanıldığından önemli bir analizdir.

Hidroksil sayısı tayini, ASTM E1899 standart test metoduna dayanan potansiyometrik titrasyon yöntem ile gerçekleştirilebilir. Poliölün hidroksil sayısı tayininde kullanılan bu yöntemde; poliöl, fazla miktardaki p-toluensülfonil izosiyanat (TSI) ile tepkimeye sokularak asidik karbamat formu oluşturulur. Tepkimeye girmeyen TSI reaktifini dönüştürmek için su eklenir ve tetrabütilamonyum hidroksit ( $\text{Bu}_4\text{NOH}$ ) ile titre edilir (Eşitlik 5.1) (ASTM E1899).



### 5.2.2. Fourier transform infrared spektrofotometresi (FT-IR)

IR spektroskopisi genel olarak organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi vermektedir. Elektromanyetik spektrumun  $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$  aralığını kapsayan IR spektroskopisinin:  $12800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  bölgesi “yakın kırmızı ötesi”,  $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$  bölgesi “kırmızı ötesi” ve  $200 - 10 \text{ cm}^{-1}$  bölgesi “uzak kırmızı ötesi” olarak üç kısımda gruplandırılır. Organik maddelerin fonksiyonel grup analizinde kullanılan kırmızı ötesi bölgesi;  $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  bölgesi “fonksiyonel grup bölgesi”  $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$  bölgesi ise “parmak izi bölgesi” olarak adlandırılır (Süzen, 2010).

4000 – 200  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki soğurma moleküllerin titreşim ve dönme düzeylerini uyarır. Kırmızı ötesi soğurma bandları molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen gerilme ve eğilme titreşimleri sonucu ortaya çıkar (Erdik, 2007). Işın molekül tarafından, titreşim frekansı ile kırmızı ötesi ışının frekansının birbirine eşit olması durumunda absorplanır. Kırmızı ötesi bölgesinde, katı sıvı ve gaz numunelerin kalitatif ve kantitatif analizleri yapılabilir (Süzen, 2010).

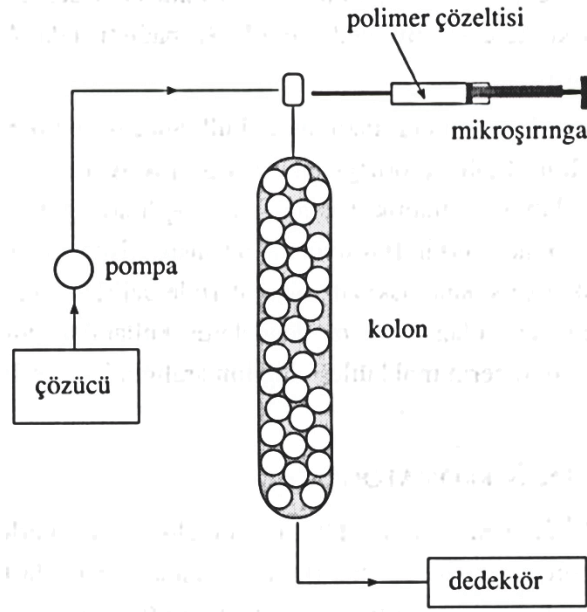
IR spektroskopisi, sentezlenen poliölün ve oluşturulan poliüretanın yapısını aydınlatmak amacı ile bu tez çalışmasında kullanılmıştır.

### **5.2.3. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)**

Jel geçirgenlik kromatografisi, polimerleri molekül büyüklüklerine göre ayırmak amacıyla kullanılan bir yöntemdir (Saçak, 2002). Jel kromatografisinin kolonu geniş gözenekli polimer veya silika temelli reçine ile doldurulmuştur ve numunedeki bileşenler bu kolondan geçerken büyüklük ve şekillerine göre kolon içerisinde oyalanarak farklı zamanlarda detektöre ulaşırlar (Şekil 5.3). Jel kromatografisinde, numunenin sabit fazla kimyasal ya da fiziksel bir etkileşimi yoktur. Jel kromatografisi;

- jel filtrasyon
- jel geçirgenlik olmak üzere iki gruba ayrılır.

Jel filtrasyonda kolon dolgu maddesi hidrofilik, hareketli faz ise sulu çözeltilerdir. Jel geçirgenlik kromatografisinde ise; kolon dolgu maddesi hidrofobik, hareketli faz polar olmayan çözücülerdir (Özcan, 2010). Jel geçirgenlik kromatografisinin sistemi aşağıda basit şema ile gösterilmiştir.



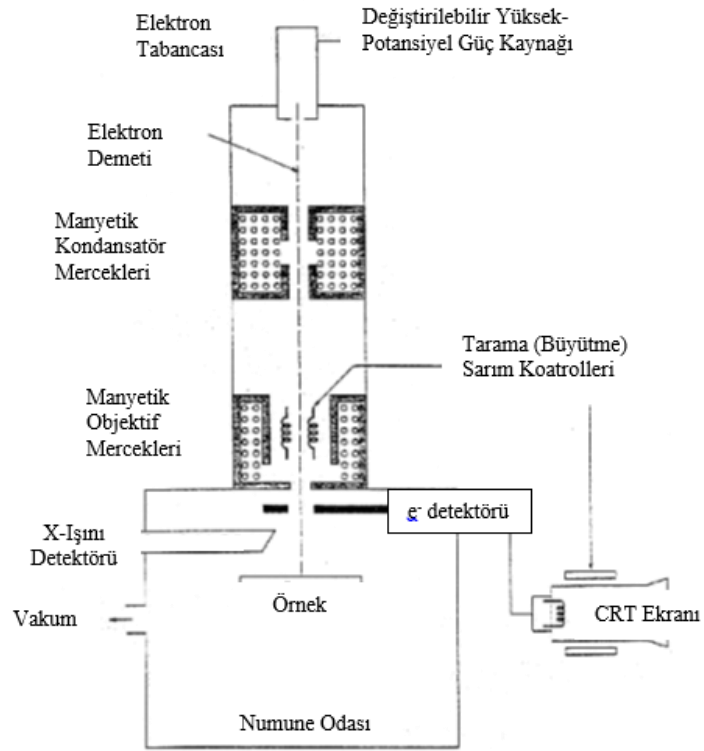
Şekil 5.3. Jel geçirgenlik kromatografisinin sistemi

Bu tez çalışmasında, sentezlenen poliölün ortalama moleköl ağırlının ve moleköl ağırlık dağılımının belirlenmesi ile sert poliüretan oluşturmak için uygun olup olmadığını tayin etme amacıyla jel geçirgenlik kromatografisi kullanıldı.

#### 5.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu incelenecek maddeyi elektron demeti ile vakum ortamında tarayıp, elektron demeti ile madde etkileşiminden ortaya çıkan ışımalar ve geri yansıyan elektronlar dedektörler yardımıyla toplanarak maddenin yüzey görüntüsünü elde etme imkânı sağlar (Şekil 5.4). Elektronların numune ile etkileşimi sonucu; elektron sinyalleri ve foton sinyalleri olmak üzere iki sinyal türü elde edilir.

Elektron sinyalleri, ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar ve Auger elektronlarıdır. Foton sinyalleri ise X ışınlarıdır (Anonim, 2009).



Şekil 5.4. Bir SEM şeması (Skoog ve ark. 1998)

### 5.3. Diğer Yöntemler

#### 5.3.1 Sert poliüretan köpük için ısı iletkenlik ölçümü

Isı enerjisini korumanın en önemli yolu yalıtım malzemeleri kullanmaktır. Tüm yalıtım malzemeleri ısı transferini engeller fakat sert poliüretan köpükler en iyi yalıtım imkânını sağlar (Szycher, 2013).

Sert poliüretan köpükler genel olarak kapalı hücre yapısına sahiptir ve bu kapalı hücrelerin içi şişirici gaz ile doludur. Şişirici gazın düşük ısı iletim katsayısına sahip olması sert poliüretan köpüklerin iyi bir yalıtım malzemesi olmasını sağlar. Hücrelerin morfolojisi ve boyut dağılımı sert poliüretan köpüklerin düşük iletim katsayısına sahip olmasında çok etkilidir. Örneğin, küçük hücre yapısı köpüğün düşük ısı iletim katsayısına sahip olmasını sağlar. Hücre boyutunun çok düşmesi, sabit fazı zayıflatır ve köpük içindeki gözenekler kapalı olsa bile gaz difüzyonu gerçekleşir. Bu durum da ısı iletim katsayısını olumsuz etkiler ve



köpüğün kullanım süresini düşürür (Mondal ve Khakhar, 2004). Hücre boyutunun düşmesi polimer dağılımındaki değişim nedeniyle köpüğün sıkışma dayanımını genel olarak olumsuz etkiler (Smits, 1994).

Ölçülen yalıtım verimine K faktörü adı verilir ve

$$K = \frac{Btu}{h \times ft^2 \times \frac{^{\circ}F}{in.}} \quad (\text{Eşitlik 5.2})$$

ifadesi ile tanımlanır (Eşitlik 5.2). Burada Btu, İngiliz ısı birimi; h, saat; ft, boyutsal birim; in., inç; F, Fahrenheit'ı tanımlamaktadır (Szycher, 2013).

### 5.3.2 Poliüretanın açık kapalı hücre ölçümü

Sert poliüretan köpüklerde kapalı hücre oranı; çapraz bağ derecesine, poliüretan oluşumu esnasında yüzey aktif madde kullanımına ve poliölün eşdeğer ağırlığına bağlıdır. Sprey uygulamalarında karıştırma derecesinin, kapalı hücre içeriği üzerinde büyük etkisi vardır. Yüksek kapalı hücre oranı sert poliüretanlar için istenen bir özelliktir. Yüksek kapalı hücre içeriği, düşük su absorpsiyonu, düşük nem geçirgenliği için gereklidir. Sert poliüretan köpükler için ideal kapalı hücre oranı yaklaşık olarak %85 – 95 aralığındadır (Szycher, 2013).

### 5.3.3 Poliüretanın sıkışma dayanımı

Sıkışma dayanımı, köpüğün başlangıç kalınlığının %10 azalmasını sağlamak için gerekli olan kuvvet olarak tanımlanır. Sıkışma dayanımı, kapalı hücreli köpüğün boyutsal kararlılığı ile yakından ilişkilidir. Sıkışma ile hücrelerin içindeki gaz basıncı atmosfer basıncından yüksek olur. Bu durum içerisinde köpüğün boyutsal kararlılığının korunması için; dayanımın daha yüksek olması gerekir (Kim ve ark. 2008).

### 5.3.4 Poliüretan köpük testi

Poliüretan köpük testinde, formülasyondaki katkı maddelerinin düzeylerini veya reçine karışımının bileşimini doğrulamak için belirli süreler ölçülür. Bu test, poliüretan sistemindeki ya da reçine karışımındaki katalizör

düzenini doğrulamak için kullanışlı; kalite kontrol, şartname testi ve süreç kontrolü için uygundur (ASTM D7487).

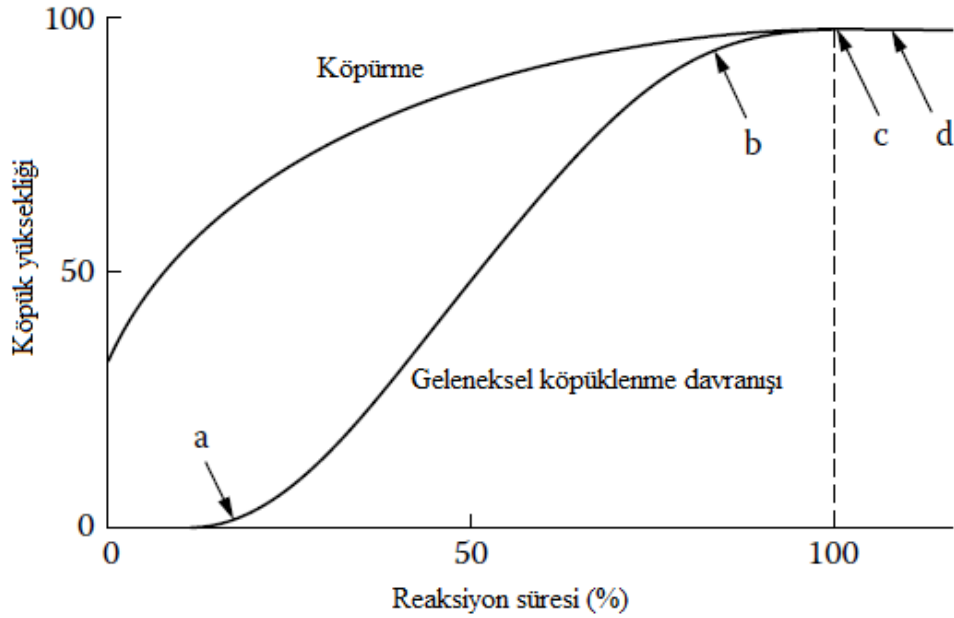
**Kremleşme zamanı (a):** Tüm köpük bileşenlerinin karışıp kremi hale gelmesi ile yükselmeye başladığı zaman aralığıdır.

**Jel zamanı (b):** Yükselmesi duran köpüğe spatula ile dokunup uzağa çekilip, spatula ile köpük arasında bir iplik formu oluşturulabilen zaman.

**Yükselme zamanı (c):** Karıştırma işleminin sonu ile köpüğün yükselmesinin durduğu zaman aralığı.

**Kürleme süresi (d):** Köpük yüzeyinin yapışkan özelliğini kaybettiği zaman. Bu durum kimyasal tepkimelerin tamamlandığı anlamına gelir. Bazı durumlarda sert poliüretan köpüklerin kürleme süresi, yükselme süresinden önce gerçekleşebilir.

**Serbest yükselme yoğunluğu:** Açık bir kap içinde hazırlanan bir poliüretan köpüğün yoğunluğu ( $\text{kg/m}^3$ ) (Şekil 5.5) (Ashida, 2006).



Şekil 5.5. Köpük yükselme eğrileri (Ashida, 2006)

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 6.1. Kullanılan Kimyasallar

Poliol sentezinde; propilen oksit (Merck %99), tarafımızdan sentezlenen hidroksimetil imidazol kullanıldı. Hidroksil sayısı tayininde; *p*-toluensülfonil izosiyanat (Aldrich %96), metanol içerisinde 1,0 M'lık tetrabütülamonyum hidroksit (Alfa Aesar), potasyum hidrojen ftalat (KHP) (Merck), asetonitril (Lab-Scan %99,9) kullanılmıştır.

Formülize poliol eldesinde; silikon yağı (Air Products), siklopentan (Merck %98), Pentametil dietilentriamin (PMDETA) (Merck %98) kullanılmıştır.

Poliüretan oluşumunda izosiyanat kaynağı olarak difenilmetan-4,4'-diizosiyanat (Dow Chemical) kullanılmıştır.

### 6.2. Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen poliölün hidroksil sayısı tayini için Radiometer Analytical marka Ion Check 45 model pH metre cihazı kullanılmıştır.

Sentezlenen poliölün fonksiyonel grup karakterizasyonu Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR) ile Perkin Elmer marka Spectrum 100 model cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.1).



Şekil 6.1. Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR cihazı

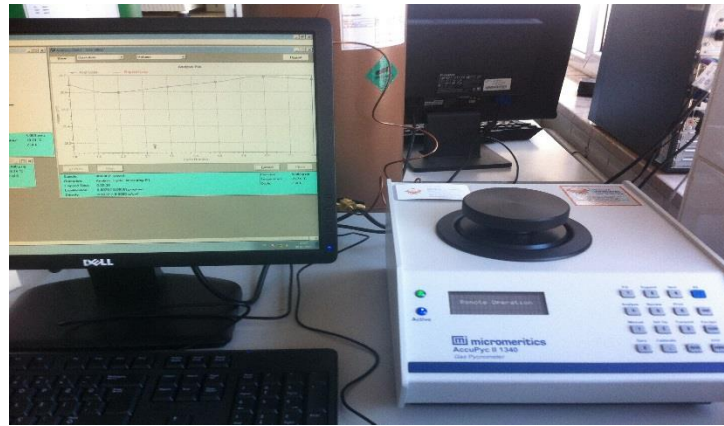
Sentezlenen poliölün ortalama moleköl ağırlığı ve dağılımı Agilent marka 1100 series model jel geçirgenlik kromatografisi cihazı ile gerçekleştirilmiştir. (Şekil 6.2).



Şekil 6.2. Agilent 1100 jel geçirgenlik kromatografisi cihazı

Sert poliüretan köpüğün yüzey morfolojisi Carl-Zeiss marka Ultra-Plus model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir.

Poliüretanın fiziksel ve mekanik özellikleri; ısıl iletkenlik testi C-Therm ısıl iletkenlik analiz cihazı, açık kapalı hücre ölçümü ise Micromeritics Accupyc ii 1340 gaz piknometresi (Şekil 6.3), sıkışma dayanımı Instron 5081 (Şekil 6.4) ile belirlenmiştir.



Şekil 6.3. Micromeritics accupyc ii 1340 cihazı



Şekil 6.4. Instron 5081 cihazı

### 6.3. Poliölün Sentezlenmesi

Poliöl sentezinde; başlatıcı miktarları Eşitlik 6.1 kullanılarak belirlenmiştir.

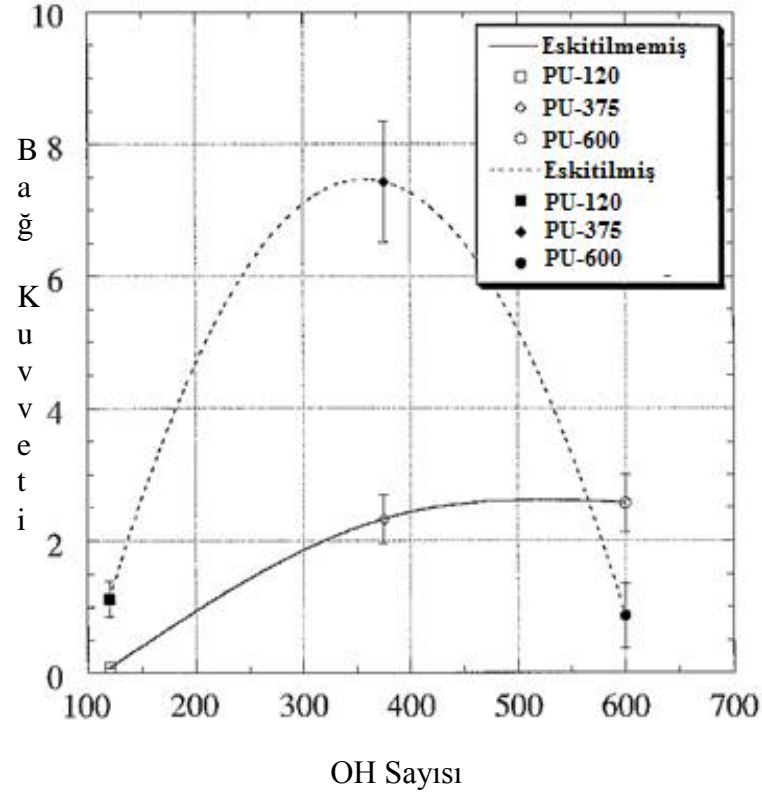
$$f_e = x_1 \times f_1 + x_2 \times f_2 \quad (\text{Eşitlik 6.1})$$

$f_e$ : Eşdeğer işlevsellik

$f_1$  ve  $f_2$ : 1. ve 2. poliölün işlevselliği

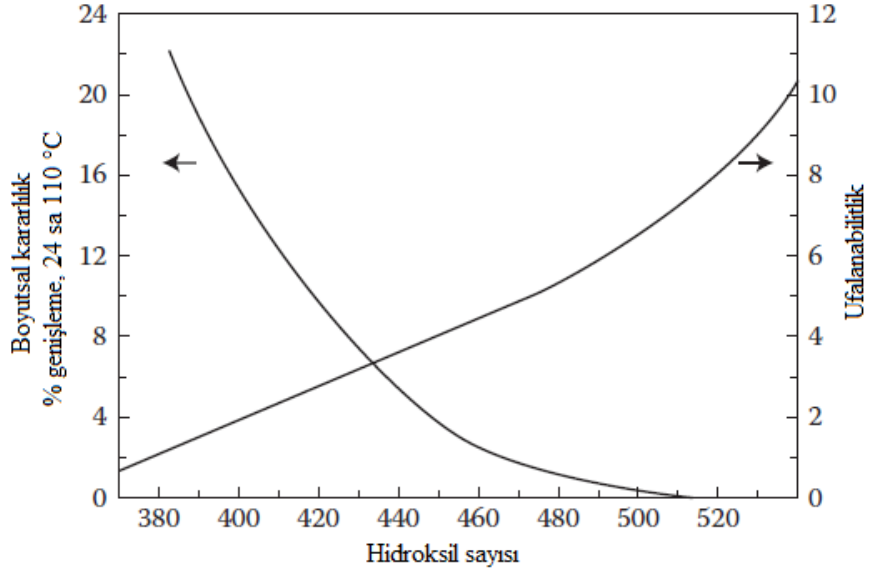
$x_1$  ve  $x_2$ : 1. ve 2. poliölün mol kesri

Eskitilmemiş örneklerin bağ kuvveti OH sayısının artması ile artar ve daha sonra sabit kalır. Yaşlandırılan (eskitilmiş) örnekler için yüksek bağ kuvveti için uygun değerde hidroksil sayısı vardır. 375 hidroksil sayısına sahip poliöl ile oluşturulan poliüretan en yüksek bağ kuvvetine sahiptir (Bond strength). Genel olarak sert poliüretan köpükler, yüzeyleri alüminyum olan buzdolaplarında veya poliüretan dolgulu sandviç panellerde yalıtım amacıyla kullanıldığından hidroksil sayısı 375 olarak belirlenmiştir (Şekil 6.5) (Kim ve ark. 2001).



**Şekil 6.5.** Alüminyum yüzey üzerine eskitilen (170 °C) ve eskitilmemiş olan polimer filmleri için polieter poliölün OH sayısına karşı bağ kuvveti grafiği (Kim ve ark. 2001)

Genel olarak tek atış tekniği ile üretilen sert poliüretan köpüklerde tepkime hızlı gerçekleşir ve tepkime ortamının ısı hızla yükselir. Poliölün hidroksil sayısı yükseldiğinde tepkime ortamının ısı da artar. Bu durum sert poliüretan köpüğün fiziksel özelliklerini olumsuz (kavrulma) etkiler. Sıkışma dayanımı ve boyutsal kararlılık hidroksil sayısının artması ile artarken kopma mukavemeti azalır. Bu durum ile birlikte hidroksil sayısındaki artış köpüklerin ufalanabilirliğini (gevreklik) artırır. Tek atış tekniği ile polieter poliollerden sert poliüretan köpük eldeğinde, hidroksil sayısının poliüretan köpük üzerindeki boyutsal kararlılığı ve ufalanabilirliği üzerine olan etkisi Şekil 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6.6. Hidroksil sayısının boyutsal kararlılık ve ufalanabilirlik üzerine etkisi

375 hidroksil sayısına sahip poliölü oluşturmak için propilen oksit miktarı Eşitlik 6.2 kullanılarak belirlenmiştir.

$$Q_{PO} = \frac{Q_1 \times I_1 + Q_2 \times I_2}{I_f} - (Q_1 + Q_2) \quad (\text{Eşitlik 6.2})$$

$Q_1$  ve  $Q_2$ : 1. ve 2. poliölün miktarı

$Q_{po}$ : Propilen oksit miktarı

$I_1$  ve  $I_2$ : 1. ve 2. poliölün hidroksil sayısı

$I_f$ : Sonuç polieter poliölün hidroksil sayısı

### 6.3.1. Poliöl sentezinde gerçekleştirilen ön çalışmalar

Piöl sentezinde yapılan ön çalışmalarda 2,7 g başlatıcı ile 7,8 ml propilen oksit 71,5 µL dimetiletanolamin katalizörü eşliğinde 100 °C'de 6 saat boyunca reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sert poliüretan köpüğün SEM görüntüleri Şekil 7.1'de gösterilmiştir (Formülasyon 1).

Piöl sentezinde 4 g başlatıcı ile 15 ml propilen oksit kullanılarak propilen oksit miktarını artırarak hidroksil sayısını düşürmek amaçlanmıştır.

Sentezde 0,16 ml pentametil dietilentriamin katalizör olarak kullanılmıştır. Katalizör olarak pentametil dietilentriamin kullanılması sebebiyle sıcaklık 85 °C’de 6 saat gerçekleştirilmiştir. Sert poliüretana ait SEM görüntüleri Şekil 7.2’de gösterilmiştir (Formülasyon 2).

Poliolün hidroksil sayısını düşürme ve yüksek işlevselliğe ulaşma amacıyla katalizör olarak nikotin kullanılmıştır. Nikotin katalizörü eşliğinde sıcaklık yükseltilmesiyle birlikte nikotin yüksek sıcaklıklarda kararlılığını sağlayacak rezonans yapısına sahip olmaması sebebiyle 400’ün altına bir hidroksil sayısına ulaşılammıştır. Propilen oksit miktarı ve nikotin miktarı artırılması durumunda hidroksil sayısında bir düşme gözlenmemiştir. Sert poliüretan köpük üretiminde kullanılan polieter poliöl sentezinde gerçekleşen bu durum bölüm 4.1’de ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

Poliolün hidroksil sayısını düşürme ve yüksek işlevselliğe ulaşma amacıyla katalizör olarak 1-metilimidazol kullanılmıştır. 2,8 g başlatıcı, 13,8 ml propilen oksit 0,16 ml 1-metilimidazol kullanılmıştır. 100 °C’de 7 saat boyunca silikon banyosunda gerçekleştirilen tepkimede işlevsellik 4,95’tir. Sert poliüretana ait SEM görüntüleri Şekil 7.3’de gösterilmiştir (Formülasyon 3).

Ön çalışmalardaki sonuçlara göre belirlenen 375 hidroksil sayısına sahip poliöl sentezinde, 2,37 g başlatıcısı ile 0,51 mL hidrosimetil imidazol katalizörü reaktör kabına konup üzerine 12,2 mL propilen oksit eklenmiştir.

Isıtmanın homojen olarak gerçekleşmesi için reaktör, bir ısıtıcı karıştırıcı üzerindeki sıcaklık kontrolü sağlanan silikon banyosuna konulmuştur. Silikon banyosunun sıcaklığı 100 °C’ye ayarlanmıştır ve tepkime 6 saat boyunca devam ettirilmiştir (Şekil 6.7).





**Şekil 6.7.** Poliolün sentezlenmesi

Şekil 6.8’de tepkime sonucunda oluşan poliol bir behere alınarak tepkimeye girmeyen propilen oksitin uçurulması için poliol yarım saat çeker ocak içerisinde ısıtılıp karıştırılmıştır.



**Şekil 6.8.** Sentezlenen poliol

Sentezlenen poliol potasyum bromür (KBr) diski hazırlanarak IR spektrumu alınmıştır. Molekül ağırlık tayininde, poliol THF içerisinde çözüldü ve kalibrasyonu yapılan jel geçirgenlik kromatografisi ile molekül ağırlık dağılımı tayin edilmiştir.

#### 6.4. Hidroksil Sayısı Tayini

Yöntemin ön hazırlık aşamasında TSI reaktifi; 20 mL TSI, yarısı asetonitril ile dolu 500 mL hacimli balon jojeye konur ve asetonitril ile balon jojenin işaret çizgisine kadar seyreltilerek hazırlanır. Titrant; 100 mL metanol içinde 1M tetrabutilamonyum hidroksit ( $\text{Bu}_4\text{NOH}$ ), yarısı 2-propanol ile dolu 1 L hacimli balon jojeye konur ve 2-propanol ile balon jojenin işaret çizgisine kadar seyreltilerek hazırlanır.

2 saat boyunca yaklaşık 120 °C'lik etüvde kurutulan 0,18g KHP, 60 mL su içeren beherde hazırlanan  $\text{Bu}_4\text{NOH}$  çözeltisi ile potansiyometrik titrasyonu gerçekleştirilir.  $\text{Bu}_4\text{NOH}$ 'un ortalama normalite değerini saptamak için, üç ile beş arasında standardizasyon titrasyonu gerçekleştirilir (Eşitlik 6.3).

$$N = \frac{m_{KHP}}{0,20423 \times V_{\text{Bu}_4\text{NOH}}} \quad (\text{Eşitlik 6.3})$$

N:  $V_{\text{Bu}_4\text{NOH}}$ 'un Normalitesi

$V_{\text{Bu}_4\text{NOH}}$ : Harcanan titrant

Ön hazırlık aşamasından sonra poliol örneği 100mL'lik behere tartılmıştır. Örneğin ağırlığı Eşitlik 6.4 yardımı ile belirlenmiştir.

$$\text{örnek, } g = \frac{40}{\text{beklenen } \#OH} \quad (\text{Eşitlik 6.4})$$

Behere 10mL asetonitril eklendi ve manyetik karıştırıcı ile örnek çözüne kadar karıştırılmıştır. 10 mL  $\pm$  0,1 mL TSI reaktifi eklenip 5 dakika bekledikten sonra; fazla TSI reaktifini uzaklaştırmak için 0,5 mL su eklenmiştir. 30 mL asetonitril eklenip orta derecede karıştırma uygulayarak, standardize edilmiş 0,1 N  $\text{Bu}_4\text{NOH}$  ile titre edilip, titrasyon işlemi sonunda  $V_{\text{ilk}}$  ve  $V_{\text{son}}$  kayıt edilmiştir.

## 6.5. Sert Poliüretan Köpük Oluşumu

Sentezlenen poliöl, reaktör içerisine alınıp sert poliüretan köpüğü oluşturmak için gerekli katkı maddeleri ilave ederek poliöl formülasyonu oluşturulmuştur (Çizelge 6.1). Homojenliği sağlamak için reaktör içerisinde yarım saat boyunca ısıtılmadan karıştırılmıştır.

Reaktör içerisinden formülize poliöl örneği plastik bir kaba tartılmıştır. Gerekli MDI miktarı hesaplanarak şırınga içerisinde tartılmıştır.

Poliöl örneği 1500 rpm hızında manyetik karıştırıcı ile karıştırma esnasında şırınga içerisindeki MDI hızlıca kap içerisine aktarılmıştır. Oluşan jel formundaki poliüretan üzerinde, şişirici ajan olan siklopentan ve CO<sub>2</sub>'den kaynaklanan ufak baloncuklar gözleninceye kadar karıştırılmaya devam edilmiştir. Yükselen tepkime ortamı sıcaklığı ile poliöl içerisinde bulunan siklopentan gaz fazına geçerek poliüretanın yükselmesi gerçekleşti ve düşük ısıl iletkenliğe sahip siklopentan köpüğün kapalı hücrelerinin içerisine hapsolmuştur. Bu işlem esnasında süreölçer ile kremleşme, yükselme, jel zamanı ve kütleme süresi ölçülmüştür.

**Çizelge 6.1.** Formülize poliöl bileşimi

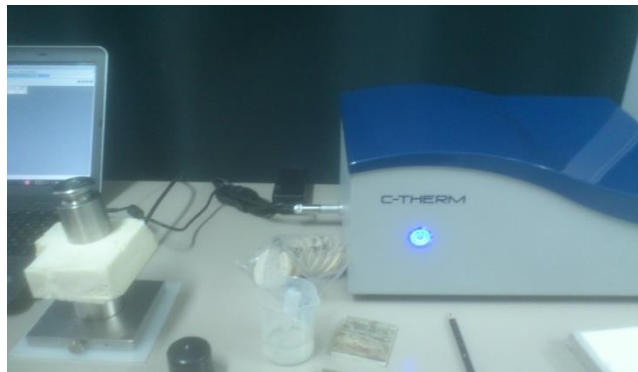
| Formülize Poliöl Bileşimi | Miktarı (g) |
|---------------------------|-------------|
| Poliöl                    | 5,064       |
| Silikon yağı              | 0,1045      |
| Su                        | 0,1246      |
| Siklopentan               | 0,7         |
| Katkı maddesi             | 0,0361      |
| PMDETA                    | 0,0138      |
| MDI                       | 1,3063      |

Poliüretan oda sıcaklığında bir süre bekletilerek uygun kesitler alınarak ATR modunda IR spektroskopisi alınmıştır ve SEM ile görüntülemesi gerçekleştirilmiştir. SEM analizinden önce kesitlerin yüzey iletkenliğini sağlamak için altın ile kaplanmıştır.

Isıl iletkenlik testi için  $10 \times 10 \times 2,5$  cm boyutlarındaki kapaklı metal kalıp içerisinde oluşturulmuştur. Fazla miktardaki jel formundaki poliüretanın metal kalıptan kolaylıkla dışarıya çıkması için metal kalıbın yan iki yüzeyine ikişer adet delik açılmıştır. Metal kap etüv içerisinde  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir süre bekletilip; poliüretanın kalıptan zarar görmeden ayrılması için metal kalıp, kalıp ayırıcı yağ ile yağlanmıştır. Formülize poliöl ve MDI'ın gerekli miktarları hesaplanıp plastik kap içerisinde mekanik karıştırıcı ile karıştırılıp hızlıca kalıba dökülmüştür. Köpüğün kürlenmesi tamamlandıktan sonra kalıp etüvden çıkarılmıştır. Kalıptan çıkarılan köpüğün yüzeyi nazik bir biçimde zımparalanarak düzleştirilmiştir (Şekil 6.9). Isıl iletkenlik ölçümü gözeneklerin homojen olduğu bir bölge seçilerek oda sıcaklığında ard arda üç kez tekrarlanmıştır (Şekil 6.10).



**Şekil 6.9.** Isıl iletkenlik ölçümü için hazırlanan sert poliüretan köpük



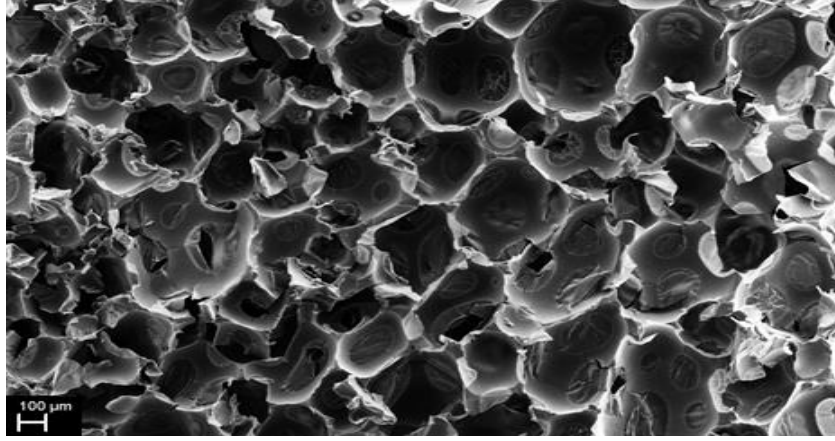
**Şekil 6.10.** Sert poliüretanın ısıl iletkenlik ölçümü

Isıl iletkenlik ölçümü sonrasında köpük örneğinin sıkışma dayanımı testi ve açık kapalı hücre oranı ölçümü gerçekleştirilmiştir.

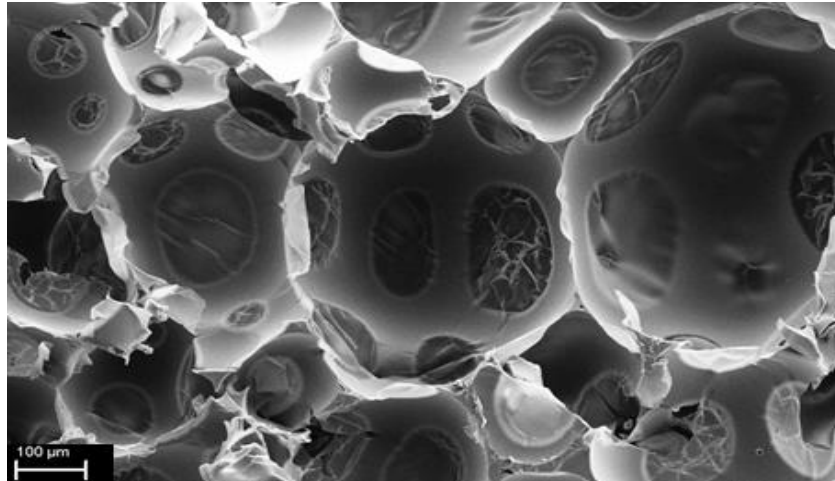
## 7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 7.1. Poliöl Sentezinde Gerçeştirilen Ön Çalışma Sonuçları

Oluşturulan sert poliüretan köpüğün SEM görüntüleri incelendiğinde; hücre boyutunun literatür ile karşılaştırıldığında büyük ve hücre pencerelerinin iyi oluşmadığı gözlemlenmektedir. Bu durumun sebebi propilen oksit miktarının gerektiğinden az kullanılması (Eşitlik 6.2) ya da ısıtmanın homojen sağlanması için gerekli olan silikon yağı banyosunun kullanılmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Formülasyon 1).



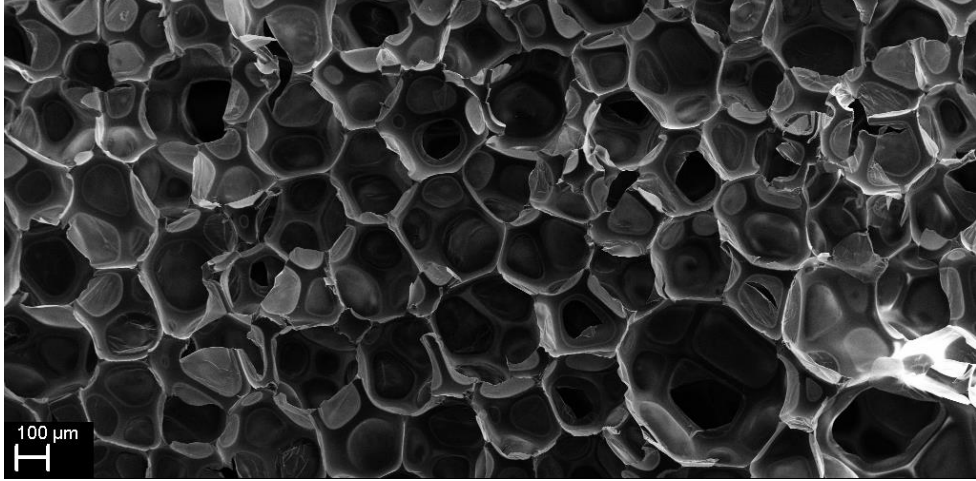
(a)



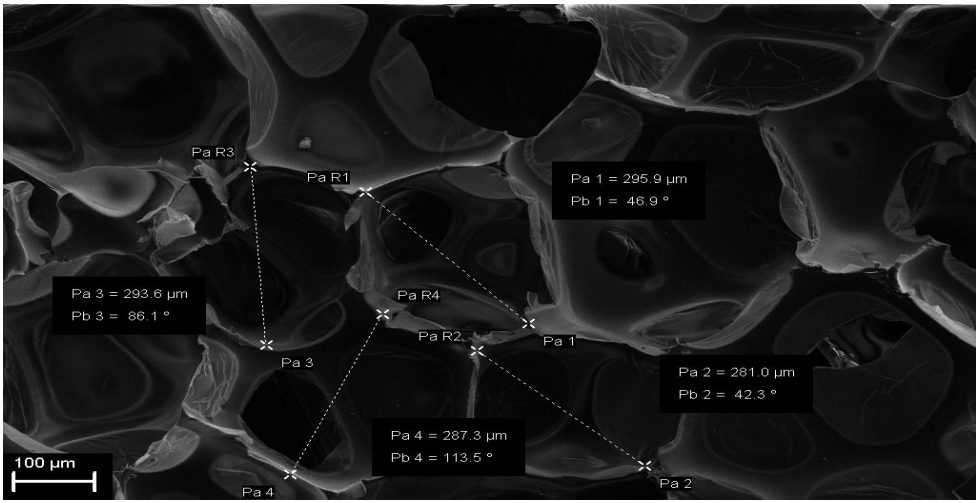
(b)

Şekil 7.1. Poliüretan köpüğün (a) 100 x büyütmede ve (b) 250x büyütmede SEM görüntüleri

Poliüretanın SEM görüntüleri incelendiğinde bir önceki poliüretana kıyasla hücre boyutunda küçülme olduğu gözlenmiştir (Şekil 7.2) (ortalama: 290  $\mu\text{m}$ ). Bunun sebebinin hidroksil sayısının 417 ve işlevselliğin 4,35 olarak değiştirilmesinden olduğu düşünülmektedir (Formülasyon 2).



(a)

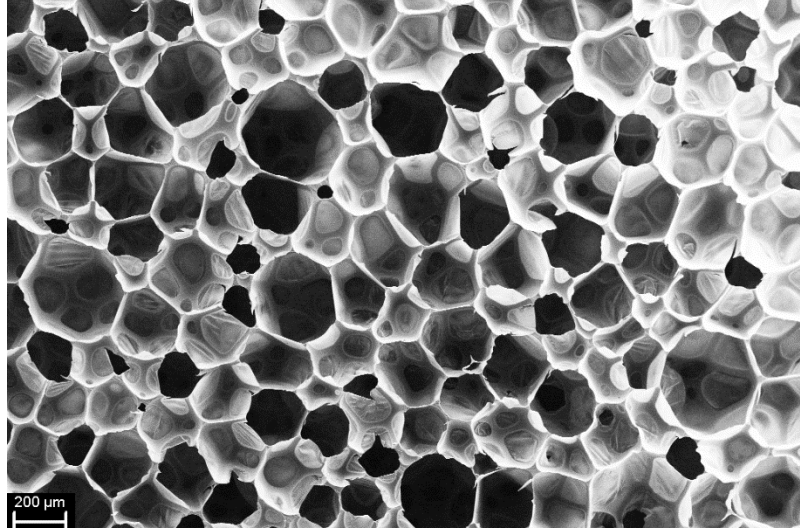


(b)

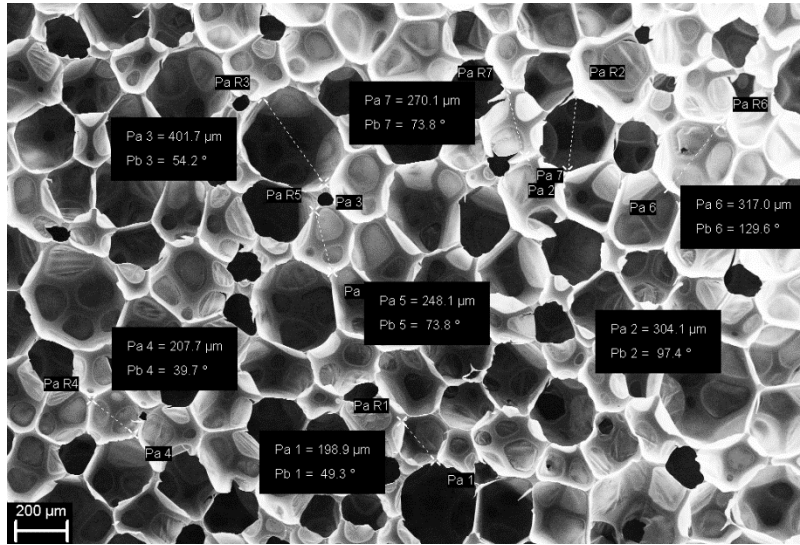
Şekil 7.2. Poliüretan köpüğün (a) 100 x büyütmede ve (b) 250x büyütmede SEM görüntüleri

Hidroksil sayısı 381 bulunan ve işlevselliği 4,95 olan poliolden elde edilen sert poliüretanın SEM görüntüleri daha önceden elde edilmiş sert poliüretanlar ile kıyaslandığında hücre boyutundaki düşüş ve hücrelerin daha düzenli yapısı

gözlemlenmektedir. Hücre boyutu ortalaması 270  $\mu\text{m}$ 'dir (Şekil 7.3) (Formülasyon 3).



(a)

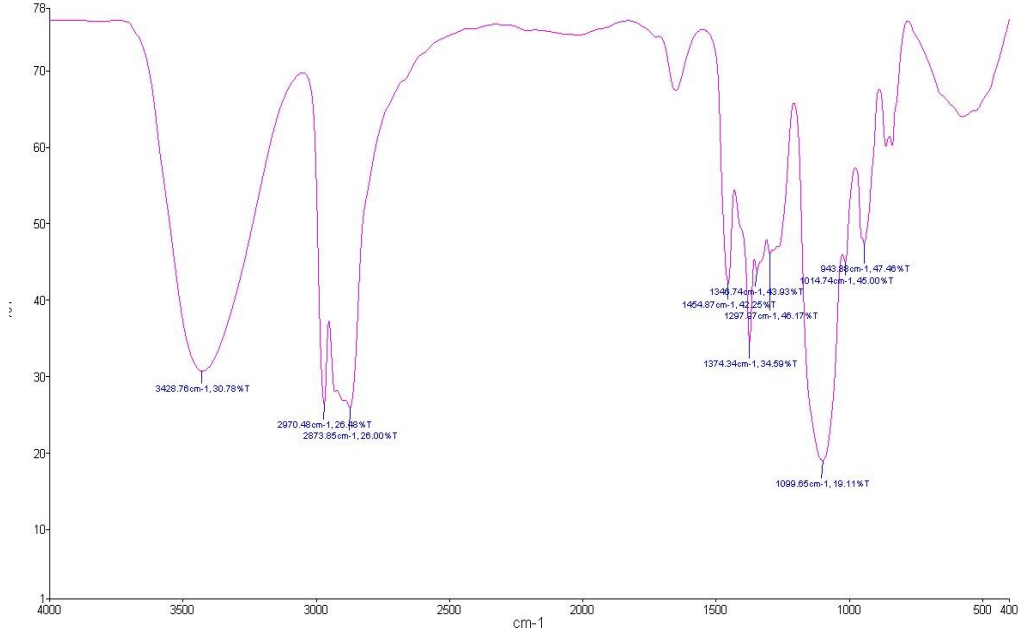


(b)

Şekil 7.3. Poliüretan köpüğün (a) 100 x büyütmede ve (b) 250x büyütmede SEM görüntüleri

## 7.2. Poliölün Karakterizasyonu

Ön çalışmalar neticesinde sentezlenen polieter poliole ait IR spektrumu Şekil 7.1’de verilmektedir.

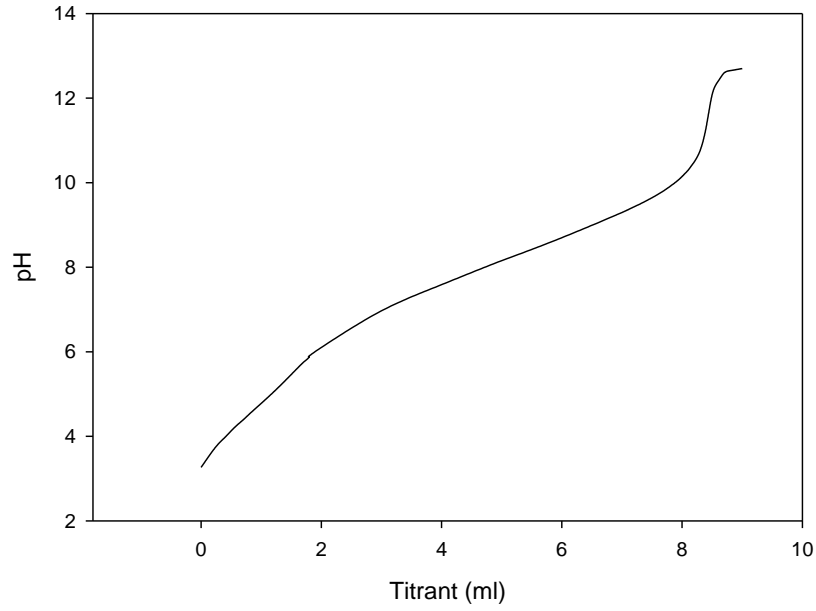


Şekil 7.4. Sentezlenen poliölün FT-IR spektrumu

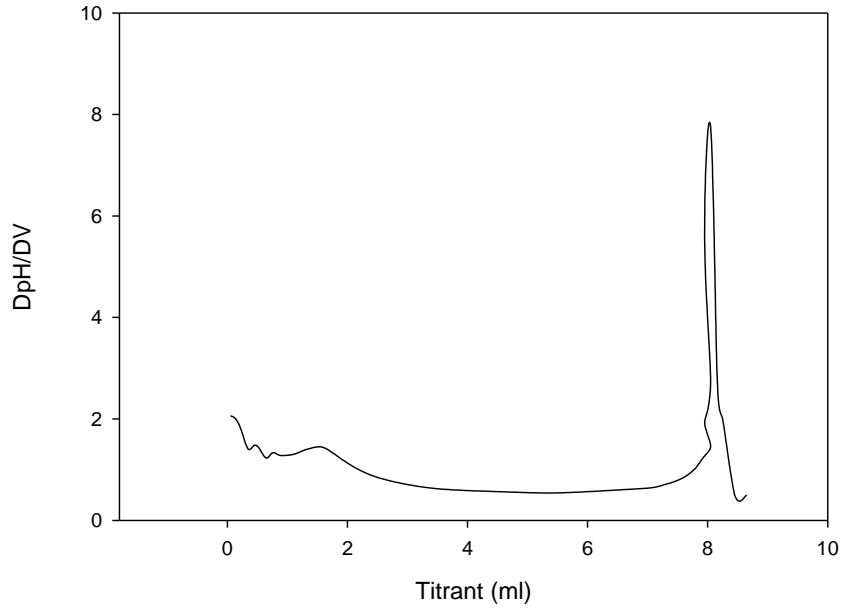
3428  $\text{cm}^{-1}$ ’de geniş ve karakteristik bir –OH bandı görülmektedir. OH piki, genel olarak poliollerin en karakteristik özelliğidir. C-H gerilmesi 2970  $\text{cm}^{-1}$  ve 2873  $\text{cm}^{-1}$ ’de, C-H eğilme titreşimleri ise 1454  $\text{cm}^{-1}$  ve 1374  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülmektedir. C-O gerilmesi ise 1099  $\text{cm}^{-1}$ ’de şiddetli bir band olarak ortaya çıkmıştır.

ASTM E1899 standart test metodu ile gerçekleştirilen hidroksil sayısı tayini sonucu elde edilen potansiyometrik titrasyon eğrisi Şekil 7.5 ve türevi Şekil 7.6’de verilmiştir.





Şekil 7.5. Sentezlenen poliölün hidroksil sayısı tayini için potansiyometrik titrasyon eğrisi



Şekil 7.6. Sentezlenen poliölün potansiyometrik titrasyon eğrisinin türevi

Şekil 7.6'daki grafikte, ilk pikte ( $V_{ilk}$ ) kullanılan reaktiflerin yaşı, örneğin içindeki katalizör varlığı ve su içeriği etkili olur ve genelde 0,5 – 1 mL arasındadır. Grafikteki ikinci pik ( $V_{son}$ ), TSI reaktifi ve poliölün tepkimesi sonucu ortaya çıkan asidik karbamatın titrasyonu ile ilgilidir ve genellikle 5 – 10 mL arasındadır (ASTM E1899).

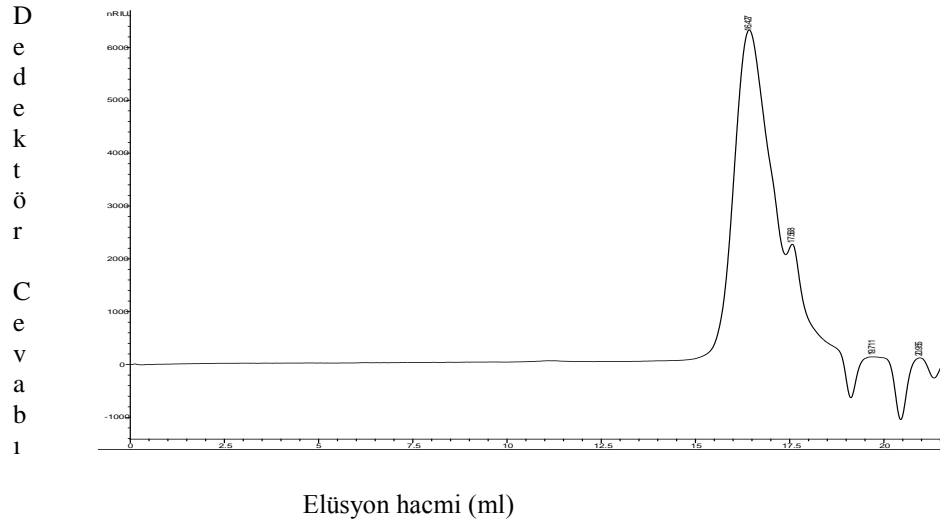
Şekil 7.5 ve Şekil 7.6’da gösterilen grafik kullanılan standart test metodu ile uygundur.  $V_{ilk}$  ve  $V_{son}$  değerleri kaydedilerek hidroksil sayısının hesaplanmasında Eşitlik 7.1 kullanılmış ve hidroksil sayısının 393 olduğu bulunmuştur, poliöl sentezinin verimi ise %84 olarak bulunmuştur.

$$\text{hidroksil sayısı (\#OH)} = \frac{(V_{son}-V_{ilk}) \times N \times 56.1}{\text{örnek,g}} \quad (\text{Eşitlik 7.1})$$

Eşitlik 7.2 yardımıyla poliölün eşdeğer ağırlığı hesaplanmış ve 142,74 bulunmuştur.

$$EA = \frac{56100}{OH \#} \quad (\text{Eşitlik 7.2})$$

Jel geçirgenlik kromatografisi ile ortalama moleköl ağırlığı ve moleköl ağırlık dağılımı belirlenmiş ve ortalama mol kütlesi 597,4 g/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 7.7. Sentezlenen poliölün jel kromatogramı

$$\text{moleköl ağırlığı} \left( \frac{g}{mol} \right) = \frac{56100 \times OH \text{ grup sayısı}}{OH \#} \quad (\text{Eşitlik 7.3})$$

Poliüretan üretim uygulamalarında kullanılan poliollerin, esnek (yumuşak) köpüklerde geniş molekül ağırlık dağılımına, sert poliüretan köpüklerde dar molekül ağırlık dağılımına sahip olması istenir. Dar molekül ağırlık dağılımına sahip polioller kullanılarak oluşturulan sonuç poliüretanlar, geniş molekül ağırlık dağılımına sahip poliollerle oluşturulan sonuç poliüretanlara kıyasla fiziko-mekanik özelliklerinin çok daha iyi olduğu bilinmektedir (Ionescu 2005). Jel kromatografisindeki sonuca göre molekül ağırlık dağılımının 1,2 bulunması ile sentezlenen poliölün sert poliüretan köpük üretiminde kullanılmaya uygun olduğu görülmektedir.

### 7.3. Sert Poliüretan Köpük Oluşumu ve Karakterizasyonu

Poliöle eşdeğer izosiyanat miktarı ( $[NCO]/[OH]$  oranı 1 olacak şekilde) kütlece %31 izosiyanat içeriğine sahip polimerik MDI (PMDI) için Eşitlik 7.4 kullanılarak g PMDI olarak hesaplanmıştır.

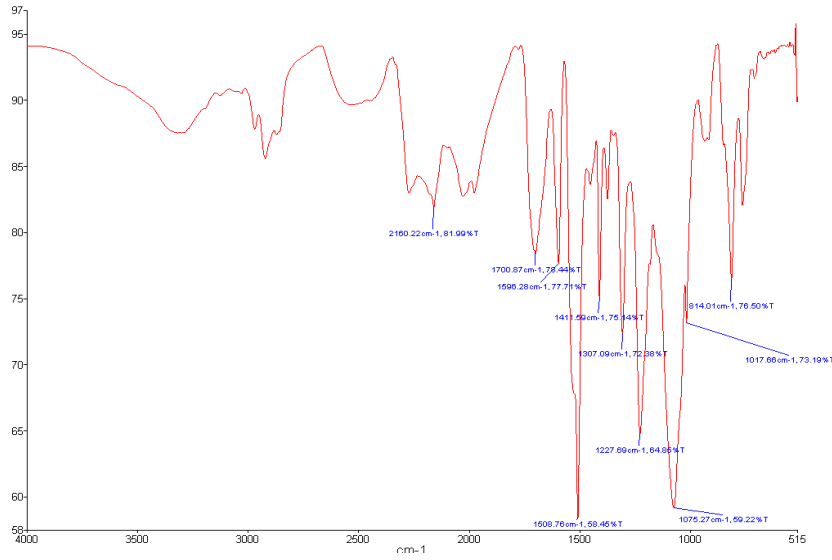
$$Eşdeğer\ izosiyanat = \frac{NCO'nun\ molekül\ ağırlığı \times 100}{\%NCO} \quad (Eşitlik\ 7.4)$$

Poliüretanın tepkime karakteristiği aşağıdaki Çizelge 7.1’de gösterilmiştir. Bu sürelerle göre poliüretan oluşum profili belirlenerek üretim şekli planlanabilir. Tepkime karakteristiği karıştırma hızı, yüksek basınçlı makinaların kullanılması gibi farklılıklar bu sürelerin değişmesine sebep olur.

Çizelge 7.1. Poliüretan köpük testi sonuçları

| Tepkime Karakteristiği (s) | Karıştırma (1500 rpm, 7 s) |
|----------------------------|----------------------------|
| Kremleşme                  | 7 – 10                     |
| Yükselme                   | 50 – 65                    |
| Jel                        | 70 – 75                    |
| Kürleme                    | 80 – 95                    |

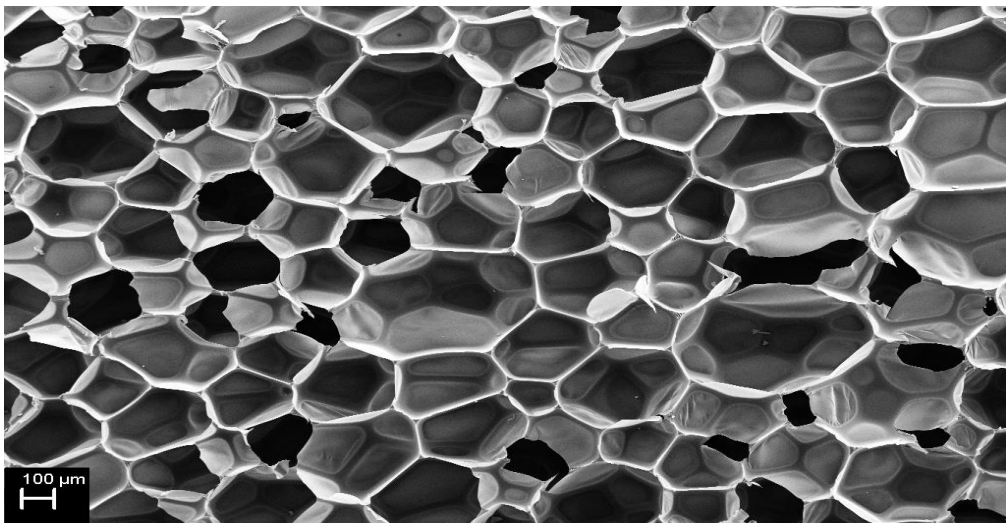
Sert poliüretan köpüğün IR spektrumu Şekil 7.8’de verilmiştir.



Şekil 7.8. Oluşturulan poliüretanın FT-IR spektrumu

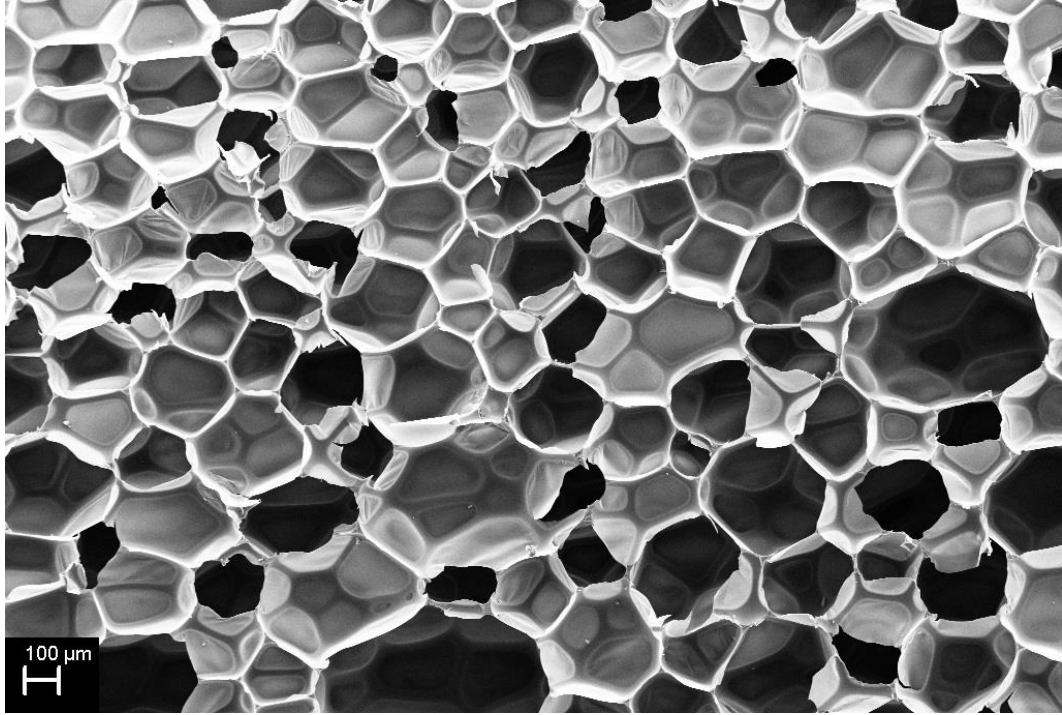
Poliüretanın IR spektrumunda, polioldaki geniş OH bandının kaybolması ve 1700 cm<sup>-1</sup>'de üretan grubuna ait olan bandın gözlenmesi en belirgin değişikliktir. C-O gerilmesi ise 1075 cm<sup>-1</sup>'de geniş bir band olarak ortaya çıkmıştır. 1508 cm<sup>-1</sup> ve 1596 cm<sup>-1</sup> 'de ise C=C gerilmesi görülmektedir.

Oluşturulan poliüretanın SEM görüntüleri ise Şekil 7.9'da verilmiştir.

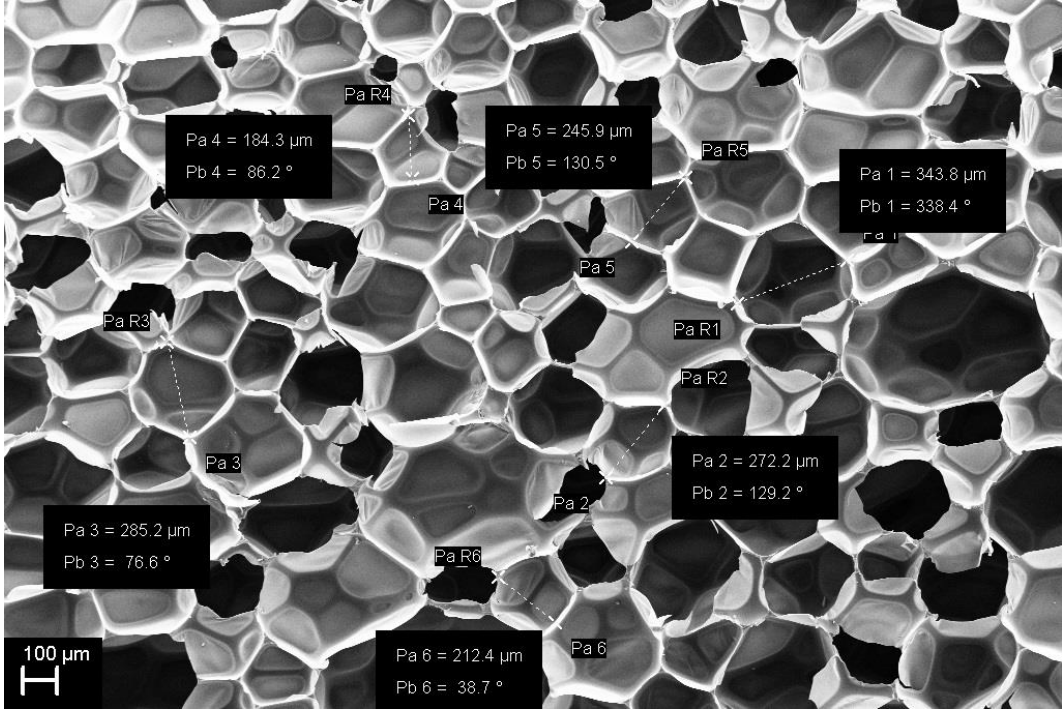


(a)

Şekil 7.9. Poliüretan köpüğün (a) 100 x büyütmede SEM görüntüleri

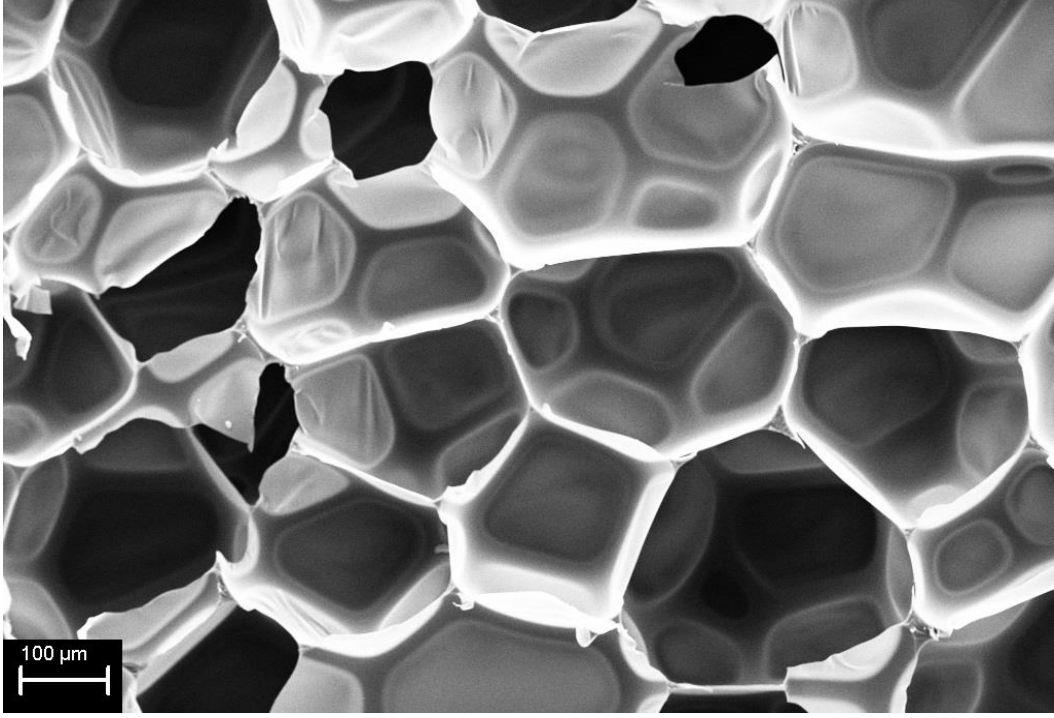


(b)

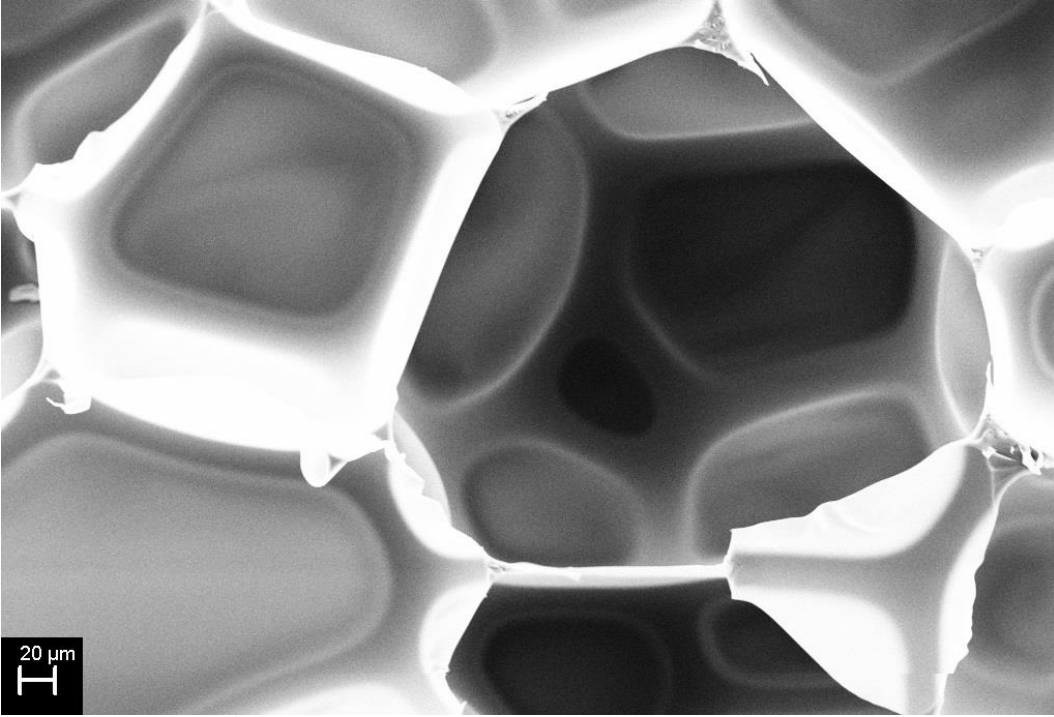


(c)

Şekil 7.9. (devam) Poliüretan köpüğün (b) 100 x büyütmede ve (c) hücre boyutu ölçümü SEM görüntüleri



(d)



e)

Şekil 7.9. (devam) Poliüretan köpüğün (d) 250 x büyütmede ve (e) 500 x büyütmede SEM görüntüleri

SEM fotoğraflarından sentezlenen poliüretanın bal peteği şeklinde olduğu ve kapalı hücre yapısı görülmektedir.

Poliüretanın ortalama hücre boyutunun yaklaşık 250 µm ortalamaya sahip olduğu gözlenmiştir. Gözenek boyutunun küçük olması köpüğün ısı iletkenlik katsayısının düşük olmasını sağlayan en önemli bir etkidir ve ısı yalıtımında kullanılması istenen poliüretan köpüklerin bu özellikte olması istenir. Aynı zamanda, siklopentani kapalı hücre yapıları içine hapsedtiğinden düşük ısı iletkenliğinin sağlanmasında kapalı hücre oranı da sert poliüretanlar için önemli bir parametredir.

#### 7.4. Sert Poliüretan Köpüğün Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

##### 7.4.1. Isıl iletkenlik testi

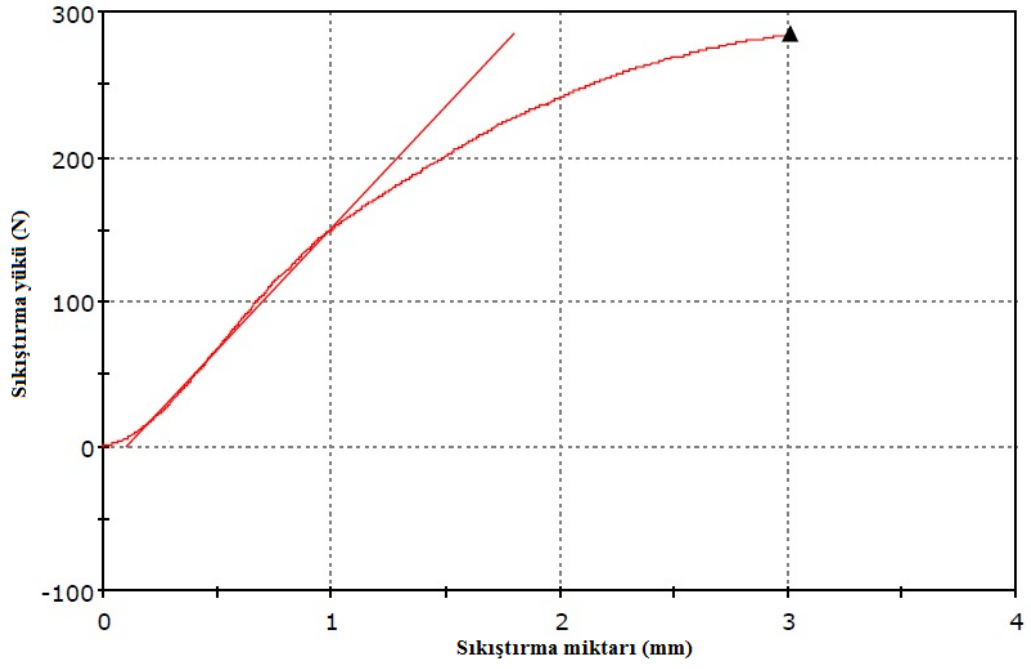
Isıl iletkenlik test sonucu sırası ile 0,040, 0,039 ve 0,039 W/mK bulunmuştur. Bulunan değer, sentezlenen köpüğün ısı yalıtım malzemesi amaçlı kullanılmaya uygun olduğu yönündedir. Teste ait tüm veriler Çizelge 7.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 7.2. Isıl iletkenlik sonuçları

| # | Sensor | Valid                               | Effusivity (Ws <sup>1/2</sup> /m <sup>2</sup> K) | k (W/mK) | 1/m   | Start    | R2     | V0 (mV) | VMax (mV) | DeltaV (mV) | Ambient (°C) | T0 (°C) | DeltaT (°C) |
|---|--------|-------------------------------------|--------------------------------------------------|----------|-------|----------|--------|---------|-----------|-------------|--------------|---------|-------------|
| 1 | T405   | <input checked="" type="checkbox"/> | 81.2                                             | 0.040    | 44.16 | 10:04:09 | 0.9993 | 2556.6  | 2580.8    | 24.1        | 20.5         | 20.7    | 2.8         |
| 2 |        | <input checked="" type="checkbox"/> | 76.7                                             | 0.039    | 43.93 | 10:05:45 | 0.9992 | 2555.7  | 2579.9    | 24.2        | 20.5         | 20.6    | 2.8         |
| 3 |        | <input checked="" type="checkbox"/> | 76.1                                             | 0.039    | 43.90 | 10:07:23 | 0.9992 | 2556.3  | 2580.5    | 24.3        | 20.5         | 20.6    | 2.8         |

##### 7.4.2. Sıkışma dayanımı

Gerçekleştirilen testte poliüretanın sıkışma dayanımı yaklaşık 250 N olarak bulunmuştur (Şekil 7.10). Oluşturulan poliüretanın ısı yalıtım malzemesi olarak kullanılırken yük dayanımına da sahip olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 7.10. Sıkıştırma dayanımı sonucu

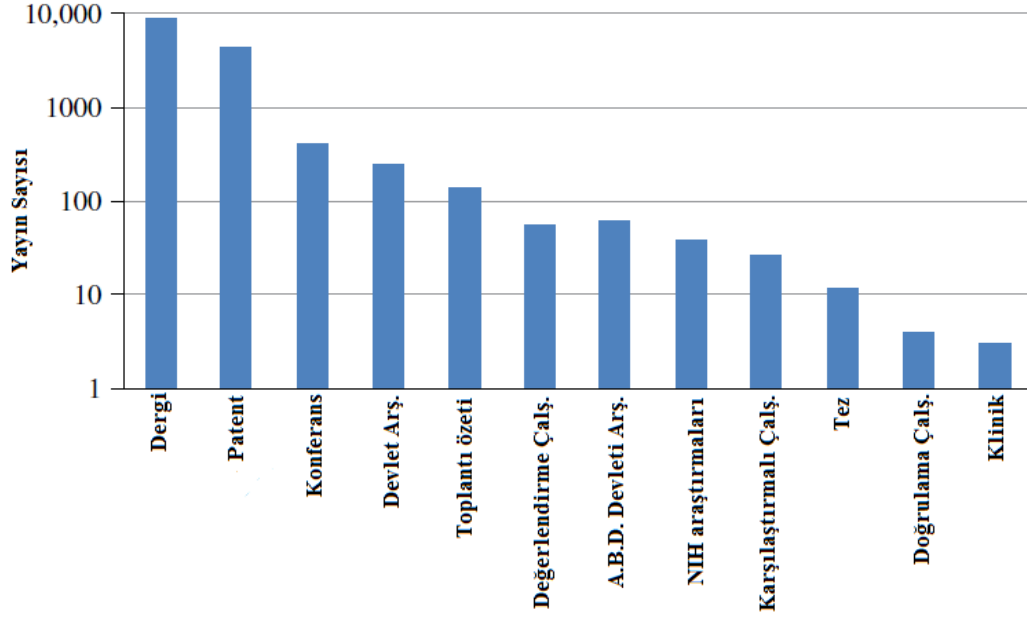
### 7.4.3. Açık kapalı hücre oranının ölçümü

Açık kapalı hücre oranı ölçümü sonucunda %73 kapalı hücre oranı bulunmuştur. İdeal olarak %85 – 95 arasında olması istenen değer aralığından daha düşük bulunmuştur.



## 8. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Poliüretanlar ile ilgili çalışmalarda, poliüretanların gerek kullanım alanının geniş olması gerekse ticari önemi sebebiyle, makale ile patent sayısı birbirine yakındır (Şekil 8.1).



Şekil 8.1. Poliüretan polimerler ile ilgili 2003 – 2013 yılları arası yayın türleri (Sonnenschein, 2014)

Poliüretanlar içerisinde yer alan sert köpüklerin en önemli özelliği; ısı yalıtımında neredeyse rakipsiz olmalarıdır. Sert poliüretan, bu özelliğinden dolayı bina yalıtımı ve cihaz uygulamalarında (buzdolabı, boru v.s) sıkça kullanılmaktadır.

Poliol sentezinde yapılan birçok ön deneme neticesinde; hidroksil sayısı 393 olan ve sert poliüretan köpük üretiminde kullanılmaya uygun poliol sentezlenmiştir. Poliölün sert poliüretan köpük üretimi için uygun olduğu yapılan karakterizasyon çalışmaları ile desteklenmiştir. Köpük oluşumunu destekleyici ve istenilen köpük yapısına sahip olması için gerekli olan katkı maddeleri ve oranları çalışıldıktan sonra elde edilen sert poliüretanın fiziksel ve mekanik özellikleri test edilmiştir.

Gerçekleştirilen çalışmada, sert poliüretanın ısı iletkenliğinin ortalama 0,039 W/mK bulunması, elde edilen köpük malzemesinin ısı yalıtım malzemesi olarak kullanılabilceğini göstermektedir. Köpüğün sahip olduğu 250 N'luk

sıkışma dayanımı ve %73'lük kapalı hücre oranı da elde edilen poliüretan hakkında daha ayrıntılı bilgi sahibi olmamızı sağlamaktadır.

İleri çalışmalarda, ısıl iletkenliği daha düşük, basma mukavemeti daha yüksek köpük elde etme amacıyla, poliöl farklı başlatıcılar ile sentezlenebilir ve sentez esnasında enerji tasarrufunu sağlamak adına daha etkili katalizörler kullanılarak tepkime süresinin kısaltılması gerçekleştirilebilir.

Sert poliüretanın ısıl yalıtımının geliştirilmesi için, poliöl içerisine katkılama yapılacağı gibi düşük hücre boyutuna sahip poliüretan geliştirilmesi için çapraz bağ yoğunluğunu artırma çalışmaları gerçekleştirilebilir.

Sonuç olarak; kalkınma ve gelişmede sanayi üretiminin ve Ar-Ge'nin önemli bir yere sahip olduğu bilinmektedir. Bu tez çalışmasının, sert poliüretan köpük üretiminin olmazsa olmazı poliollerin eldesi için alternatif bir yol oluşturabileceği düşünülmekte ve ayrıca ülkemizin dünyadaki poliüretan üretim standartlarına ulaşabilmesi yolunda katkı sağlaması beklenmektedir. Diğer yandan, bu çalışmanın ülkemizde gerçekleştirilecek benzer çalışmalar için de kaynak ve kılavuz niteliği taşıması en büyük arzumuzdur.

## KAYNAKLAR

- Anonim (2014), *Polyurethane*, <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyurethane>.
- Anonim(2009), [http://www2.aku.edu.tr/~hitit/dersler/bahar/malzeme%20karakter\\_izasyon\\_%20teknikleri/taramali%20elektron%20mikroskobu\[6\].pdf](http://www2.aku.edu.tr/~hitit/dersler/bahar/malzeme%20karakter_izasyon_%20teknikleri/taramali%20elektron%20mikroskobu[6].pdf)
- Anonim (2000), *Polyurethane MDI Handbook*, BASF Corporation.
- Ashida, K. (2006), *Polyurethane and Related Foams: Chemistry and Technology*, CRC PressTaylor & Francis Group, Boca Raton, A.B.D..
- ASTM E1899 (1997), *Standard Test Method for Hydroxyl Groups Using Reaction with p-Toluenesulfonyl Isocyanate (TSI) and Potentiometric Titration with Tetrabutylammonium Hydroxide*.
- ASTM D7487 (2008), *Standard practice for polyurethane raw materials: polyurethane foam cup test*.
- ASTM D4669 (2007), *Standard Test Method for Polyurethane Raw Materials: Determination of Specific Gravity of Polyols*.
- ASTM D4672 (2012), *Standard Test Method for Polyurethane Raw Materials: Determination of Water Content of Polyols*.
- Erdik, E. (2007), "Kırmızı ötesi spektroskopisi," *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Fink K.J. (2005), "Polyurethanes", *Reactive polymers fundamentals and applications*, William Andrew Publishing, Norwich, ABD, 92.
- Lim, H., Kim S.H., Kim B.K., (2008), "Effects on silicon surfactant in rigid polyurethane foams," *Express polymer letters*, 2, 194 – 200.
- Ionescu, M. (2005), *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Rapra Technology, Shawbury, B.K..
- Karel, Y. (2010), *Bitkisel yağ bazlı polyol üretimi ve esnek poliüretan sünger üretiminde kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

- Kim, H.S., Lim, H., Kim K.B. (2008), “*Effects of initiator type in rigid polyurethane foams,*” *Polymer Engineering and Science*, 48, 1518 – 1523.
- Kim, J., Ryba, E., (2001), “*The effect of polyol OH number on the bond strength of rigid polyurethane on an aluminum substrate,*” *J. Adhesion Sci. Technol.*, 15, 1747 – 1762.
- Mondal, P., Khakhar, D.V. (2004), “*Regulation of Cell Structure in Water Blown Rigid Polyurethane Foam,*” *Macromol. Symp.*, 216, 241-254.
- Maris, V.R., Tamano, Y., Yoshimura H. (2005), “*Polyurethane catalysis by tertiary amines,*” *Journal of Cellular Plastics*, 41, 305 – 321.
- Özcan, A. (2010), “*Sıvı kromatografisi ve uygulamaları,*” *Aletli Analiz Labaratuari* (Ed: Diltemiz E.S.), Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Yayınları, Eskişehir.
- Saçak, M. (2004), *Polimer kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Silva, L.A., Bordado C.J. (2004), “*Recent developments in polyurethane catalysis: catalytic mechanism review,*” *Catalysis Review*, 46, 31 – 51.
- Singh, S.N. (2002), *Polyurethane agents for polyurethane foam*, Rapra Technology, A.B.D., 3 – 7.
- Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A. (1998), “*Enstrümantal Analiz İlkeleri*”, (Ed: Kılıç, E. ve Yılmaz, H.), Bilim Yayıncılık.
- Smits, G.F. (1994), “*Effect of cellsize reduction on polyurethane foam physical properties,*” *Journal of Building Physics*, 17, 309 – 329.
- Sonnenschein, F.M. (2014), *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*, John Wiley & Sons, New Jersey, A.B.D..
- Süzen, Y. (2010), “*Kırmızı ötesi spektroskopisinin uygulamaları,*” *Aletli Analiz Labaratuari* (Ed: Diltemiz E.S.), Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Yayınları, Eskişehir.
- Szycher, M. (2013), *Szycher’s handbook of polyurethanes*, CRC PressTaylor & Francis Group, Boca Raton, A.B.D..