KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİÜRETAN KÖPÜK ATIKLARININ GLİKOLİZ İLE KİMYASAL GERİ DÖNÜŞÜMÜNÜN İNCELENMESİ

METİN DİNÇ

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİÜRETAN KÖPÜK ATIKLARININ GLİKOLİZ İLE KİMYASAL GERİ DÖNÜŞÜMÜNÜN İNCELENMESİ

METİN DİNÇ

Doç. Dr. Ayşe AYTAÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....

Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ
Jüri Üyesi, İstanbul Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 18.02.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çalışmam sırasında beni yönlendiren ve desteğini her zaman hissettiğim danışmanım Sayın Doç. Dr. Ayşe AYTAÇ'a,

Desteklerinden dolayı Sayın Dr. Öğr. Üyesi Meltem YILDIZ'a,

Maddi ve manevi desteklerinden dolayı Marfom Sünger'e ve Ar-Ge ekibine,

Bana bu yolda şans getirdiğine inandığım oğlum ve eşime,

Son olarak değerli geniş aileme

Sonsuz teşekkürler.

Mart – 2019 Metin DİNÇ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vii
ÖZET ix
ABSTRACT x
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 4
1.1. Poliüretan ve Gelişimi 4
1.2. Esnek Poliüretan Sünger 7
1.2.1. Polimerleşme tepkimesi 9
1.2.2. Gaz üretme tepkimesi (Şişme tepkimesi) 10
1.3. Ana Sünger Bileşenleri 12
1.3.1. Polyoller 13
1.3.2. Polyol karakterizasyonu 15
1.3.2.1. Fonksiyonalite 15
1.3.2.2. Hidroksil sayısı 16
1.3.2.3. Eşdeğer ağırlık 16
1.3.2.4. Birincil hidroksil bileşimi 16
1.3.2.5. Doymamışlık değeri 17
1.3.2.6. Reaktivite 17
1.3.3. İzosiyanatlar 18
1.3.4. Su 18
1.3.5. Yüzey aktif maddeler (Silikonlar) 19
1.3.6. Amin 21
1.3.7. Organometalik katalizörler (Kalay) 22
1.3.8. Çapraz bağlanma ajanları 24
1.3.9. Katkı maddeleri 24
1.4. Poliüretanların Geri Dönüşüm Yöntemleri 25
1.4.1. Termal yöntemler 25
1.4.2. Poliüretanların hidrolizi 26
1.4.3. Poliüretanların alkolizi 27
1.4.4. Poliüretanların glikolizi 27
1.4.5. Poliüretanların asidolizi 29
1.4.6. Poliüretanların alkalin dağılımı 30
1.4.7. Poliüretanların aminolizi 31
1.5. Kimyasal Geri Dönüşüm Uygulamaları 31
1.6. Esnek Süngerler 33
1.7. Literatür Araştırması 36
1.8. Süngerlerin Karakterizasyon Yöntemleri 40
1.8.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FT-IR) 40

1.8.2. Jel geçirgenlik kromatografisi ile mol kütlelerinin belirlenmesi (GPC) 42
1.8.3. Çekme testi 44
1.8.4. Termogravimetrik analiz (TGA) 46
2. MALZEME VE YÖNTEM 48
2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FT-IR) 50
2.2. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) 51
2.3. Çekme Testi 52
2.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) 53
2.5. Gözenek Dağılım Cihazı 54
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 55
3.1. Karakterizasyon Yöntemleri 55
3.1.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrumu (FT-IR) 55
3.1.2. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) 59
3.1.3. Çekme (Kopma) testi 61
3.1.4. Kopma uzama 62
3.1.5. Yırtılma testi 63
3.1.6. Termogravimetrik analiz (TGA) 64
3.1.7. Optik mikroskop 65
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 67
KAYNAKLAR 69
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 75
ÖZGEÇMİŞ 76

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Açık hücreli poliüretan süngerin gözenek yapısı (50 defa büyütülmüş yapı) 8
Şekil 1.2. İzosiyanat grubunun rezonans yapıları 9
Şekil 1.3. Poliüretan polimer oluşum tepkimesi 9
Şekil 1.4. Allofon oluşum tepkimesi 10
Şekil 1.5. Sünger oluşumunda gaz çıkışı 11
Şekil 1.6. Üre oluşum tepkimesi 11
Şekil 1.7. Diol oluşum tepkimesi 13
Şekil 1.8. Birincil hidroksil grup oluşum tepkimesi 15
Şekil 1.9. Reaktiviteye birincil hidroksil bileşiminin etkisi 17
Şekil 1.10. 2,4 TDI ve 2,6 TDI izomerleri 18
Şekil 1.11. Silikon sentez tepkimesinin ilk basamağı 20
Şekil 1.12. Silikon sentez tepkimesinin ikinci basamağı 20
Şekil 1.13. Silikon sentez tepkimesinin üçüncü basamağı 20
Şekil 1.14. Üçüncül amin yapısı 21
Şekil 1.15. Kalay-polyol kompleksinin oluşum tepkimesi 22
Şekil 1.16. Kalay yardımıyla oluşan ilk polimerleşme tepkimesi 23
Şekil 1.17. İzosiyanatın kalay ile aktivasyonu 23
Şekil 1.18. Amin ve kalay mekanizması 24
Şekil 1.19. Poliüretan hidrolizinin genel tepkimesi 26
Şekil 1.20. Poliüretanların glikoliz tepkimesi 28
Şekil 1.21. Genel asidoliz tepkimesi 29
Şekil 1.22. Karboksilli asitlerle asidoliz 29
Şekil 1.23. Alkali katalizli hidroliz tepkimesi 30
Şekil 1.24. Aminoliz tepkimesi 31
Şekil 1.25. MEA katalizörü ile yapılan reaksiyonun FT-IR spektrumu, 1h (A), 2h (B) ve 3h (C) 39
Şekil 1.26. Farklı katalizör ile yapılan reaksiyonun FT-IR spektrumu, DEA (A), MEA (B) ve $Zn(Ac)_2$ (C) 40
Şekil 1.27. FT-IR spektrometresinin şematik gösterimi 42
Şekil 1.28. GPC'nin sistematik gösterimi 43
Şekil 1.29. Çekme testi cihazı……. 45
Şekil 1.30. Tipik bir termoplastik polimer gerilim-gerinim eğrisi 46
Şekil 1.31. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik gösterimi 47
Şekil 2.1. Glikoliz düzeneği 49
Şekil 2.2. PU süngerlerin kutu denemeleri 50
Şekil 2.3. FT-IR cihazı 51
Şekil 2.4. Jel geçirgenlik kromatografi cihazı 52
Şekil 2.5. Zwick Roell Z005 cihazı 52
Şekil 2.6. Kopma (çekme) ve kopma uzama için numunenin alınması 53
Şekil 2.7. Yırtılma için numunenin alınması 53
Şekil 2.8. TGA cihazı 54
Şekil 2.9. Sünger gözenek dağılımı optik mikroskobu 54

Şekil 3.1. PU sünger ve saf polyollere ait FT-IR spektrumu 56
Şekil 3.2. Kalay oktoatın farklı oranlarından elde edilen GDP'lerin FT-IR spektrumu 57
Şekil 3.3. Ca zeolitin farklı oranlarından elde edilen GDP'lerin FT-IR spektrumu 57
Şekil 3.4. Na zeolitin farklı oranlarından elde edilen GDP'lerin FT-IR spektrumu 58
Şekil 3.5. Titanyum (IV) bütoksitin farklı oranlarından elde edilen GDP'lerin FT-IR spektrumu 58
Şekil 3.6. Kalay oktoat, Ca zeolit, Na zeolit ve titanyum (IV) bütoksitin 1.2 oranından elde edilen GDP'lerin FT-IR spektrumu 59
Şekil 3.7. Kalay oktoat, Ca-zeolit, Na-zeolit ve titanyum (IV) bütoksit katkılı ve referans polyollerin GPC alan karşılaştırılması 60
Şekil 3.8. Saf polyolün GPC spektrumu 60
Şekil 3.9. NaB3 polyolünün GPC spektrumu 61
Şekil 3.10. Kalay oktoat, Ca-zeolit, Na-zeolit ve titanyum (IV) bütoksit katalizörleri ile glikoliz edilmiş polyol katkılı PU süngerlerin çekme dayanımları 62
Şekil 3.11. Kalay oktoat, Ca-zeolit, Na-zeolit ve titanyum (IV) bütoksit katalizörleri ile glikoliz edilmiş polyol katkılı PU süngerlerin kopma uzama değerleri 63
Şekil 3.12. Kalay oktoat, Ca-zeolit, Na-zeolit ve titanyum (IV) bütoksit katalizörleri ile glikoliz edilmiş polyol katkılı PU süngerlerin yırtılma dayanımları 64
Şekil 3.13. PU süngerlerin optik mikroskop görüntüleri 66

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Poliüretanların tarihsel gelişimi 7
Tablo 1.2. İzosiyanat ile azalan reaktivite sırasıyla aktif hidrojen bileşikleri 8
Tablo 1.3. Esnek poliüretan süngerin ana formülasyonu 12
Tablo 1.4. Esnek poliüretan sünger için yaygın başlatıcılar..... 14
Tablo 1.5. 1 ve 3 saatlik reaksiyonlarda hesaplanan üretan bağ bandı alanı ve FT-IR spektrumları ile hesaplanan azalma yüzdesi..... 39
Tablo 2.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler 49
Tablo 3.1. 15 ve 150 dakikalık tepkimelerde hesaplanan üretan bağ bandı alanı, yüksekliği ve FT-IR spektrumları ile hesaplanan azalma yüzdesi..... 55
Tablo 3.2. PU süngerlerin TGA sonuçları..... 65

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$Ba(Ac)_2$	:	Baryum asetat
CH_2Cl_2	:	Diklormetan (Metilen klorür)
cm	:	Santimetre
kN	:	Kilo Newton
meq	:	Miliekivalent
mg	:	Miligram
mm	:	Milimetre
MPa	:	Megapaskal
ppm	:	Milyonda bir kısım
$Zn(Ac)_2$	:	Çinko asetat
µm	:	Mikrometre

Kısaltmalar

AB	:	Avrupa Birliği
AFM	:	Atomic Force Microscopy (Atomik Güç Mikroskobu)
ASTM	:	American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu)
BDO	:	1,4-Bütandiol
BTO	:	Bütil kalay oksit
CASE	:	Coatings, Adhesives, Sealants, Elastomers (Kaplamalar, Yapıştırıcılar, Sızdırmazlık Malzemeleri, Elastomerler)
CFC	:	Kloroflorokarbonlar
DBTDL	:	Dibütil kalay dilaurat
DEA	:	Dietanol amin
DEA	:	Dietilamin
DEG	:	Dietilen glikol
DEOA	:	Dietanol amin
DSC	:	Differential Scanning Calorimeter (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
FT-IR	:	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GDP	:	Geri Dönüşüm Polyolü
GPC	:	Jel geçirgenlik kromotografisi
HBTO	:	Hidroksi bütil kalay oksit
HCFC-141b	:	1,1-Dikloro-1-floroeten
HDI	:	Hekzametilen diizosiyanat
HFC-134a	:	1,1,1,2-Tetrafloroetan
HLB	:	Yüksek yük taşıma kapasiteli
ISO	:	International Standard Organization (Uluslararası Standart Organizasyonu)
Kcal	:	Kilokalori
KOAc	:	Potasyum asetat
kPa	:	Kilopaskal

MDA	:	4,4'-Diaminodifenilmetan
MDI	:	Difenilmetan-4’-4’-diizosiyanat
MEA	:	Monoetilen amin
min	:	Minimum
PE	:	Polietilen
PHD	:	Poliüre dispersiyon polyolleri
PMDI	:	Polimerik MDI
PU	:	Poliüretan
PVC	:	Polivinil klorür
R	:	Receiving (Alan)
RIM	:	Reaction Injection Molding
RPM	:	Revolution per minute (devir)
RRIM	:	Sağlamlaştırılmış RIM
SAN	:	Stiren akrilonitril
SRIM	:	Yapısal RIM
T_{onset}	:	Başlangıç bozunma sıcaklığı
T_{endset}	:	Bozunmanın bittiği sıcaklık
T_{max}	:	Maksimum bozunma sıcaklığı
TDI	:	Toluen diizosiyanat
TGA	:	Termo-Gravimetrik Analiz
UV-vis	:	Ultraviyole-visible Spektrofotometre

POLİÜRETAN KÖPÜK ATIKLARININ GLİKOLİZ İLE KİMYASAL GERİ DÖNÜŞÜMÜNÜN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada polyolün, esnek poliüretan köpüklerden kimyasal geri kazanımı için glikoliz yönteminde farklı oranlarda kalay oktoat, Ca-zeolit, Na-zeolit ve titanyum (IV) bütoksit katalizörlerinin etkisi incelenmiştir. Tepkimede çözücü olarak dietilen glikol (DEG) kullanılmıştır. Polyol dönüşümü tepkimesi, çözücü içinde esnek PU köpüğün katalizör varlığında, 200°C'de ve azot atmosferi altında üç saat tutulması işlemi ile gerçekleştirilmiştir. Katalizörler tepkimede 0,3, 0,6 ve 1,2 oranlarında kullanılmıştır. İşlem süresince 30 dakikada bir örnek alınarak, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ile üretan bağ bandı yüksekliğinin azalması takip edilmiştir. Geri dönüşüm sonunda elde edilen örnekler için jel geçirgenliği kromatografisi (GPC) ile dönüşüm değerleri belirlenmiştir. Daha sonra, elde edilen polyollerden poliüretan sünger üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen süngerlere yoğunluk, kopma dayanımı, kopmada uzama ve yırtılma testleri yapılmıştır. Ayrıca süngerlerin TGA ile ısıl bozunma davranışları da incelenmiştir. Sonuç olarak, en yüksek dönüşüm değeri Na-zeolit kullanıldığında elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Geri Dönüşüm, Katalizör, Poliüretan (PU).

POLYURETHANE FOAM WASTES WITH GLYCOLISM CHEMICAL INVESTIGATION OF RECYCLING

ABSTRACT

In this study, the effect of different ratios of stannous octoate, Ca-zeolite, Na-zeolite and titanium (IV) butoxide catalysts in the glycolysis reaction for the chemical recovery of polyol from flexible polyurethane foams was investigated. Diethyl glycol (DEG) was used as the solvent in the reaction. The polyol conversion reaction was carried out in the presence of a flexible PU foam in the solvent with the catalyst for three hours at 200°C and under a nitrogen atmosphere. The catalysts were used in the reaction at ratios of 0,3, 0,6 and 1,2. The decrease in urethane bonding band intensity was followed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) as a model for 30 minutes. The conversion values of the samples obtained at the end of recycling were determined by gel permeation chromatography (GPC). Then, polyurethane foam was produced from the obtained polyols. Density, breaking strength, elongation at break and tear tests were performed on the produced sponges. In addition, thermal degradation behaviors of foams with TGA were also investigated. As a result, the highest conversion value was obtained when using Na-zeolite.

Keywords: Catalyst, Polyurethane (PU), Recycling.

GİRİŞ

Poliüretan, yılda yaklaşık 18000 milyon tonluk bir üretim ile dünyanın en çok kullanılan altıncı polimeridir (Febrero, 2014). Poliüretanlar, yaygın olarak kullanılan polimerizasyona uğramayan diğer plastiklerin aksine, polyoller ve izosiyanatlardan sentezlenen kondenzasyon polimerleridir. Polyoller ve izosiyanatların çok fazla olan çeşitliliği sayesinde çok çeşitli uygulama alanını kapsayan pek çok farklı poliüretan türü bileşiği sentezini gerçekleştirmek mümkündür. Poliüretanlar (PU) temel olarak köpüklerde sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırmada kaplamalar (Coatings), yapıştırıcılar (Adhesives), sızdırmazlık malzemeleri (Sealants) ve elastomerler (Elastomers) [CASE] grupları yer almaktadır. Ayrıca, köpükler, hem minderlerde ve otomotiv koltuklarında kullanılanlar gibi esnek yapıya sahip olanlar hem de yaygın olarak bina izolasyonu ve ticari soğutmada kullanılan rijit (sert) yapıya sahip olarak da sınıflandırılabilirler. CASE'nin uygulamaları ile ilgili olarak, spor ayakkabıları, atletizm pistleri, elektronik ürünleri ve gemi yapılarının parçaları pazarda kullanım alanı bulabilmektedir.

Ticari başarılarının doğrudan bir sonucu olarak, son yıllarda poliüretanlar artan miktarlarda atık depolama yolu ile bertaraf edilmektedir. Bu tür atıklar sadece tüketim sonrası ürünleri değil, aynı zamanda, toplam köpük üretiminin %10'una ulaşabilen tabaka üretimi imalatından elde edilen hurdayı da içermektedir. Ancak bununla birlikte, çevre kanunlarının yoğun bir şekilde uygulanması ile birlikte polimer geri kazanımı sektörü de yeni bir yöne işaret etmektedir. Bu yön, atık arıtımının araştırılmasını, uygulanmasını günümüzde en etkin ve üretken konulardan biri olarak göstermektedir. Aslında, polimer geri dönüşüm süreçleri, çevre mevzuatının uygulanmasının doğrudan bir sonucu olarak araştırma-geliştirme ve endüstriyel alanlarda giderek artan bir ilgi yaşamış ve bu konu üzerinde yoğun çalışmalar yapılmasını sağlamıştır.

Geri dönüşüm, atık depolama için alternatif bir yaklaşımdır. Bunun yanında ise polimer iç yapısını değiştirmeden kullanılan fiziksel süreçler de vardır. Bu süreçler temel olarak yeni malzeme üretiminde kullanılacak olan pul, granül veya toz atık

mekanik dönüşümüne dayanır. Bu yöntemlerin başlıca üstünlükleri, basitliği, düşük maliyeti ve termoplastik poliüretan geri kazanımı için başarılı sonuçlarla neticelenmesidir. Yaklaşık olarak, şu anda üretilen poliüretanın toplam miktarının %1'ine fiziksel süreçler uygulanmaktadır (Behrendt ve Naber, 2009). Bununla birlikte, çapraz bağlanmış yapıları nedeniyle, PU köpüklerin geri dönüşümü için kimyasal geri dönüşüm süreçleri kullanılacak en etkili yöntemlerdir (Molero ve diğ., 2010).

Kimyasal geri dönüşüm işlemleri incelendiğinde, bu işlemler kimya ve petrokimya endüstrisinde sentez malzemeleri olarak kullanılabilen monomerin (tersiyer geri dönüşüm) bilinen temel hidrokarbonlu birimlerin kullanılmasına izin verir. Bu şekilde, yüksek katma değerli ürünler elde etmek mümkündür. Geri dönüşüm sürecinin uygunluğu, belirtildiği gibi yüksek oranda poliüretan tipine ve kullanılan yöntemin verimliliğine bağlıdır. Bu yüzden, poliüretan kimyasının ve ana poliüretan tiplerinin kısa bir tanımı, tarif edilen geri dönüşüm işlemlerinin daha iyi bir şekilde anlaşılması ile verilmelidir.

Son yıllarda ucuz maliyetli polyollerin eldesi ile esnek süngerler birçok endüstride kullanım alanı bulmuştur. Sürekli gelişen poliüretan sektörü aynı zamanda yeni formülasyonlarında ortaya çıkmasıyla günlük yaşantımızda yer almakta ve her yıl poliüretan türevi ürünlerin tüketimi %5'den fazla artmaktadır. Ülkemizde ise bu oran %10'lara kadar ulaşmaktadır (Karel, 2010). Hem enerji maliyetinin artması hem poliüretanların fazlaca kullanım alanı bulması nedeniyle poliüretan malzemelerde geri dönüşüm de önemli bir konu haline gelmiştir.

Esnek ve esnemeyen köpüklerin kullanım alanı incelendiğinde, dayanıklı elastomerlerde ve yüksek performanslı yapıştırıcılarda, sentetik liflerde, contalarda, halı altlıklarında ve sert plastik yapımında çok sık kullanıldığı görülmektedir. Esnek poliüretan köpükler, poliüretan süngerler olarak da bilinmekte ve adlandırılmaktadır. Poliüretan süngerler yataklarda, mobilyalarda konfor malzemesi olarak vazgeçilmez ürünlerdir. Poliüretan süngerler aynı zamanda, ısı ve ses izolasyonunda, mobilyalarda, kırılacak maddelerin taşınmasında ve döşemelerde kullanılırlar. Sert poliüretan süngerler ise ince yapıya sahip uçak kanatlarının içinde kullanılır.

Poliüretan süngerin kalitesi kullanılan hammaddelerin kalitesi ve kimyasal özellikleri ile doğru orantılıdır (Karel, 2010).

Poliüretan sert sünger, polyol ile izosiyanatın (MDI ya da TDI) tepkimesi sonucunda oluşmaktadır. İzosiyanat gruplarının, (-NCO) grubu polyolun (OH-) gruplarıyla tepkimeye girmesi, poliüretan kimyasının temelini oluşturmaktadır. İzosiyanatlar, NCO yüzde içeriğine ve fonksiyonuna ya da bir moleküldeki NCO sayısına bakılarak adlandırılır (Karel, 2010). Polyoller, serbest OH sayısı (hidroksil) ya da molekül ağırlıklarına göre polieterler ve poliesterler olmak üzere iki çeşittir. Şu an kullanılan polyollerin %80-90'i polieter polyoller oluşturmaktadır. Esnek poliüretan sünger üretiminde de polieter polyoller kullanılmaktadır. Sünger oluşum sürecinde polyoller büyük öneme sahip olup proseste kullanılan toplam kimyasalın %60-65'ini oluşturmaktadır (Karel, 2010).

Petrol türevi olan polyoller, poliüretan endüstrisinin en ilgi çeken ürünüdür. Polyoller, monomerik epoksitlerin polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Ancak rezervlere bakıldığında ve tüketimi artan petrol kaynakları her geçen gün daha hızlı bir şekilde azalmaktadır. Bu nedenle, poliüretan üreticileri bir yandan petrol bazlı polyollerin yerini alabilecek yenilenebilir enerji kaynakları araştırırken bir yandan da poliüretanların geri dönüşümü için çalışmaktadırlar.

Bu çalışmada esnek poliüretan süngerlerin geri dönüşümü üzerine farklı oranlarda, farklı katalizörlerin etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla geri dönüşüm için glikoliz yöntemi, katalizör olarak da kalay oktoat, titanyum (IV) bütoksit, sodyum ve kalsiyum zeolitleri farklı oranlarda kullanılmıştır. Geri dönüşüm tepkimeleri FT-IR ile takip edilerek elde edilen geri dönüşüm polyolleri için jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) analizi yapılmıştır. Elde edilen polyollerden esnek poliüretan sünger üretilmiştir. Üretilen süngerlere yoğunluk, sertlik, yırtılma, kopma ve kopma-uzama testleri uygulanmıştır. Isıl kararlılıklarını belirlemek amacıyla geri dönüşüm için kullanılan poliüretan sünger ve elde edilen süngerlere termogravimetrik analizler (TGA) yapılmıştır. Ayrıca üretilen süngerlerin optik mikroskop ile gözenek dağılımı incelenmiştir.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Poliüretan ve Gelişimi

Poliüretan organik bir polimer olup bu alandaki öncü ve önemli çalışmalar ilk kez Otto Bayer tarafından yapılmıştır. 1937'de Otto Bayer ve arkadaşları, Almanya'da Leverkusendeki I. G. Farben laboratuarlarında birlikte yaptıkları çalışmalarda sıvı izosiyanatlar ile sıvı polieter ya da polyester diollerden, çoklu katma prensibini kullanarak poliüretan üretmeyi başarmışlardır (URL-1).

Başlangıçta elyaf ve esnek sünger üretimi üzerine çalışmalar yapılmış ve II. Dünya Savaşı'nın başlaması ile bu çalışmalar hızlanmıştır. 1952 yılında poliizosiyanatların ticari olarak kullanılmasıyla esnek poliüretan sünger, 1954 yılında ticari olarak üretilmeye başlanmıştır. Bu poliüretan sünger toluen, diizosiyanat ve polyester polyolle üretilen süngerdir. Hekzametilen diizosiyanat (HDI) ve 1,4-bütandiolün (BDO) tepkimesi sonucu lineer lifler üretilmiştir. Tetrahidrofuranın polimerizasyonu sonucu ilk ticari polieter polyol olan politetrametilen eter glikol, 1956'da Dupont tarafından sentezlenmiştir. Bu polieter polyoller, düşük maliyetleri, kolay elde edilebilirlikleri ve daha iyi hidrolaktik kararlılıkları nedeniyle hem teknik olarak hem de ticari olarak büyük önem arz etmektedirler. Bu sayede poliüretan ürünlerin üretiminde polieter polyoller polyester polyollerin yerini hızlı bir şekilde almaya başlamıştır (URL-1).

Mobay 1950'li yılların sonuna doğru 45000 tondan fazla esnek poliüretan sünger üretimini yapmıştır. Sürekli gelişmekte olan sünger endüstrisi, 1970'li yıllarda şişirme ajanı olarak kullanılan, kloro-floro-alkenlerin, ucuz polieter polyollerin ve metilen difenilizosiyanatın (MDI) keşfedilmesiyle daha da hız kazanmıştır. Daha sonra bu kimyasalların kullanımı ile üretilen daha yüksek performanslı yalıtım materyali olarak önemli bir yeri olan rijit süngerler üretilerek bu gelişim sürdürülmüştür. Polimerik MDI (PMDI) içeren rijit süngerler, toluen diizosiyanat (TDI) içeren süngerlere göre daha iyi ısıl kararlılık ve yanma özellikleri göstermektedir (Karel, 2010).

Üretan modifiyeli rijit poliizosiyanürat süngerler 1967 yılında elde edilmiştir. Düşük yoğunlukta bile bu süngerler çok iyi ısıl kararlılık ve yanmaya karşı iyi direnç gösterebilmektedir. Otomotiv iç güvenlik bileşenleri, örneğin kapı panelleri yarı rijit sünger ile arkası doldurulmuş termoplastik derilerden yapılmaya başlamıştır. Bayer AG 1969 yılında, Almanya Dusseldorf'da tümüyle plastikten üretilen arabayı sergilemiştir. Bu arabanın parçaları, reaksiyon enjeksiyon kalıplama (Reaction Injection Molding-RIM) olarak adlandırılan proses kullanılarak üretilmiştir. RIM teknolojisinde, kalıp oyuğuna tepkime karışımının eğimli hızlı akışı ile sıvı bileşenlerin yüksek basınçta çarpması prensibi kullanılmaktadır. Örneğin otomotiv bantları ve ana paneller gibi büyük kısımlar bu yöntemle dökülebilmiştir (Karel, 2010).

Poliüretan RIM, farklı ürün ve proseslerin gelişmesine öncülük etmiştir. İkincil amin zincir katkı maddeleri ve trimerleşme teknolojilerinin kullanılması ile poliüre(üretan-üre), poli(üretan izosiyanat) ve poliüre RIM ortaya çıkmıştır. Örneğin dövülmüş silika, mika ve işlenmiş mineral elyaf gibi dolgu materyallerinin ilavesi ile sağlamlaştırılmış RIM'in (RRIM) ortaya çıkması sağlanmıştır. Bu iyileştirmeler ve yenilikler, bükülgen modülleri (sertlik) ve ısıl kararlılığı iyileştirmiştir. Bu gelişme, Amerika'da 1983 yılında ilk plastik gövdeli otomobilin üretimine olanak vermiştir. Bükülgen modüldeki bu gelişmeler, RIM kalıp oyuğunda cam altlıkların yer değiştirilip birleştirilmesiyle elde edilmiştir. Bu teknik SRIM ya da yapısal RIM olarak literatürde bilinmektedir. Su ile şişirilmiş mikro gözenekli esnek sünger, otomotiv endüstrisinde radyal conta hava filtreleri ve paneller için contaların kalıplanmasında, 1980'li yılların başında kullanılmıştır. Bundan sonra, enerji maliyetlerinin artması ve otomotiv endüstrisindeki PVC kaplamaların ortadan kaldırılmak istenmesi sebebiyle esnek süngerin pazardaki payı hızlı bir şekilde artarak fark yaratmıştır. Yüksek dolgulu poliüretan elastomerlerin ve dolgusuz poliüretan süngerlerin yüksek sıcaklık yağ filtre uygulamalarında kullanılmaya başlanması ile kullanım alanındaki ilk örneğini göstermiştir.

Poliüretan süngerler (sünger kauçukları da içerir) şişirme ajanı olan uçucu bileşenlerin küçük miktarlarda tepkime karışımına katılmasıyla üretilirler. Bu uçucu kimyasallar sayesinde ısıl yalıtım gibi önemli performans özellikleri sağlanmaktadır.

Ozon tabakasına olumsuz etkilerinden dolayı 1990'lı yılların başında Montrel Protokolü tarafından CFC-11 olarak bilinen triklorometan gibi çok fazla klor içeren şişirme ajanlarının kullanımının azaltılması şartı ortaya konulmuştur. Bu gelişmeden sonra 1,1-dikloro-1-floroeten (HCFC-141b) gibi bazı haloalkenler geçici olarak kullanılmıştır. Kuzey Amerika'da ve Avrupa'da 1990'ların sonlarına doğru karbondioksit, pentan, 1,1,1,2-tetrafloroetan (HFC-134a) ve 1,1,1,3,3-pentafloropropan gibi şişirme ajanlarının kullanımı giderek yaygınlaşmıştır. Ancak gelişmekte olan ülkeler klorlu şişirme ajanı kullanmaya devam etmiştir. Gelişen poliüretan sprey kaplama teknolojisi ve polieteramin kimyası sayesinde, 1990'da iki bileşenli poliüre sprey elastomerlerde çok fazla ilerlemeler kaydedilmiştir. Sprey elastomerlerinin çok hızlı tepkime vermesi ve neme karşı nispi duyarsızlığı, geniş alanların yüzey kaplama uygulamalarında kullanışlı olmasını sağlamıştır. Poliüre spreyler özellikle dış koruma kabı, kanalizasyon ve tünel kaplamaları ve tank astarlarında kullanım alanı bulmuştur. Bu uygulamalar devam ederken, gelişen endüstri sayesinde yeni iki bileşenli poliüretan ve hibrit poliüretan-poliüre elastomer teknolojisi pazarına girerek yer edinmeye başlamıştır (Karel, 2010). Tablo 1.1'de poliüretanların genel olarak tarihçesi özet olarak verilmiştir.

Poliüretanın bu denli hızlı gelişmesinin yanında çok fazla kullanım alanı bulması da bu sektörün gelişmesine katkı sağlamıştır. Poliüretan en çok mobilya ve yatak sektöründe kullanılmaktadır. Bunların yanında izolasyon, otomotiv, beyaz eşya, ayakkabı, tekstil ve ambalaj sektörlerinde de poliüretan vazgeçilmez bir girdidir.

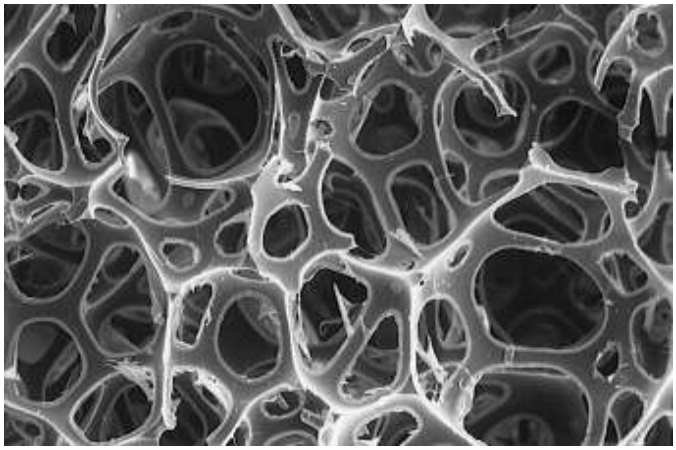
Tablo 1.1. Poliüretanların tarihsel gelişimi

Tarih	Gelişme
1937	Prof. Otto Bayer temel poliüretan formülünü geliştirdi.
1940	Sert köpük, ilk kez uçak endüstrisinde kullanılmaya başlandı.
1941	Metal, cam ve kauçuk malzemelerini birbirine bağlayıcı malzeme olarak endüstride aranılan malzeme oldu.
1948	Yalıtım malzemesi olarak bira fıçılarında uygulamalar yapıldı.
1953	Sünger Sanayinde kullanılmaya başlanmasıyla hızlı tüketim oluştu.
1960	Sandviç panel üretiminde poliüretan devri başladı.
1966	Ayakkabı endüstrisi poliüretan kullanmaya başladı.
1969	Otomobil parçalarında poliüretan tercih edilen ürün oldu.
1979	Binaların yalıtımında büyük çapta poliüretan kullanılmaya başlandı.

1.2. Esnek Poliüretan Sünger

Poliüretan sünger, petrokimyasal kaynaklı hammaddelerin polimerleşme tepkimesi sonucu üretilen sünger çeşididir. Otomobil, tekstil, mobilya ve yatak gibi birçok farklı endüstrinin önemli bir girdisi olan sünger, kullanım amaçlarına göre, farklı yöntemlerle ve farklı özelliklerde üretilebilmektedir. Poliüretan kimyası incelendiğinde genel olarak sert ve esnek olmak üzere iki ayrı yapı göze çarpmaktadır. Sünger üretimi için kabul görmüş, gün geçtikçe gelişen ve yeniliklere açık, kalıp sünger ve blok sünger olarak bilinen iki farklı yöntem kullanılmaktadır.

Üretim aşamasında hem hammadde kullanımı hem de süreç bazı farklılıklar içerse de kalıp ve blok sünger metotları kullanılarak sert (rijit) ve esnek (flexible) sünger üretimi kolaylıkla yapılabilmektedir (Şekil 1.1), (Herrington ve Hock, 1998).



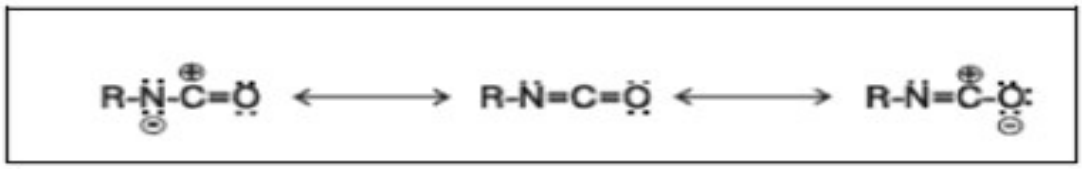
Şekil 1.1. Açık hücreli poliüretan süngerin gözenek yapısı (50 defa büyütülmüş yapı)

Poliüretan kimyası aktif hidrojen içeren bileşikler ile izosiyanatların tepkimesine dayanmaktadır. İzosiyanatlar temel olarak bir ya da daha fazla yüksek reaktivitedeki izosiyanat grubunu (-N=C=O) barındıran yapılardır. Bu gruplar karbon atomu üzerinde elektronegatifliği fazla olan atomlara atak yaparak hidrojen atomları ile doğrudan tepkimeye girme eğilimine sahiptirler. Bu tanıma uyan bir çok bileşik vardır. İzosiyanat ile tepkime verebilecek hidrojen bileşikleri azalan reaktivitelerine göre Tablo 1.2'de verilmiştir.

Tablo 1.2. İzosiyanat ile azalan reaktivite sırasıyla aktif hidrojen bileşikleri

Aktif Hidrojen Bileşiği	Yapı	Katalizlenmemiş Relatif Reaksiyon Hızı (25°C)
Birincil Alifatik Amin	$R\text{-}NH_2$	100000
İkincil Alifatik Amin	$R_2\text{-}NH$	20000-50000
Birincil Aromatik Amin	$Ar\text{-}NH_2$	200-300
Birincil Hidroksil	$R\text{-}CH_2\text{-}OH$	100
Su	H_2O	100
Karboksilik Asit	$R\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}OH$	40
İkincil Hidroksil	$R\text{-}\overset{\overset{R}{\|}}{C}H\text{-}OH$	30
Üre	$R\text{-}NH\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}NH\text{-}R$	15
Üçüncül Hidroksil	$R\text{-}\overset{\overset{R}{\|}}{\underset{\underset{R}{\|}}{C}}\text{-}OH$	0,5
Üretan	$R\text{-}NH\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}R$	0,3
Amid	$R\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}NH_2$	0,1

Poliüretan kimyasının ana maddelerinden biri olan izosiyanat grubunun reaktivitesi aşağıda verilen rezonans yapıları ile açıklanabilir (Şekil 1.2).



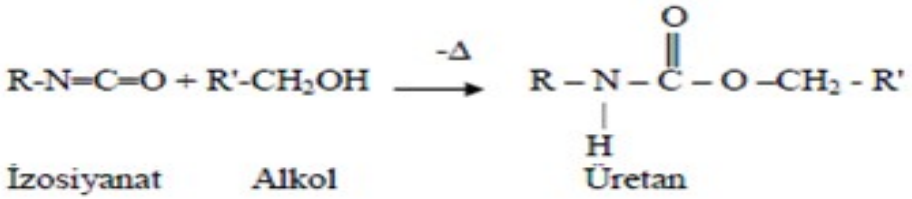
Şekil 1.2. İzosiyanat grubunun rezonans yapıları

İzosiyanat grubunun elektron yoğunluğu incelendiğinde oksijen atomu üzerinde en yüksek ve karbon atomunda en az olması beklenmektedir. Bu durum oksijen atomunda en yüksek toplam negatif yükü, karbon atomunda toplam pozitif yük ve azot atomu üzerinde ara toplam negatif yük oluşturmaktadır. Normal tepkimelerde genelde karbon-azot çift bağlarını oluşturur. Aktif hidrojen içeren bileşiğin nükleofilik merkezi elektrofilik karbona etki eder. Aktif hidrojen atomu sonra azot atomuna katılır. Elektron çeken gruplar, nükleofilik gruba doğru yani NCO grup reaktivitesini artıran izosiyanat molekülüne etki eder. Bu olay gerçekleşirken elektron veren grup reaktivitesini azaltır. Birçok tepkimede aromatik izosiyanatlar alifatik izosiyanatlardan çok daha fazla reaktiftirler. Hem izosiyanat hem de aktif hidrojen bileşiğindeki sterik etkiler tepkimeyi etkilemektedir (Karel, 2010).

Esnek poliüretan sünger üretiminde bir çok farklı bileşen bulunur. Bu proses en az iki tepkimenin yarışmasını içerir. Bu tepkimeler polimerleşme ve şişme tepkimeleridir.

1.2.1. Polimerleşme tepkimesi

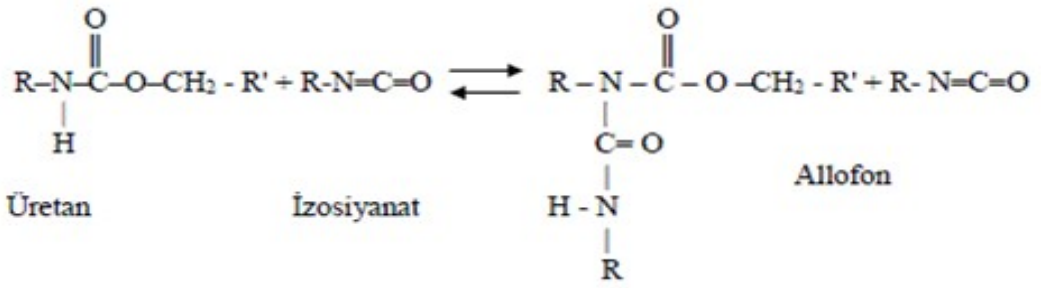
İzosiyanat grubu ile alkol grubunun bir araya gelmesiyle oluşan tepkimeye poliüretan polimer oluşum tepkimesi denir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Poliüretan polimer oluşum tepkimesi

Ekzotermik bir tepkime sürecine sahip olan poliüretan tepkimesinde yaklaşık olarak mol başına 24 kcal ısı açığa çıkmaktadır (Lovering ve Laidler, 1962). Başlangıç maddelerinin seçimine bağlı olarak R ve R' gruplarını ve yine seçime bağlı olarak izosiyanat ve izosiyanat reaktif gruplarını içerebilir.

Üretan grubunun bir üyesi olan azot atomuna bağlı hidrojen atomu uygun izosiyanat ile tepkimeye girmesi sonucu allofonlar elde edilebilir (Şekil 1.4).

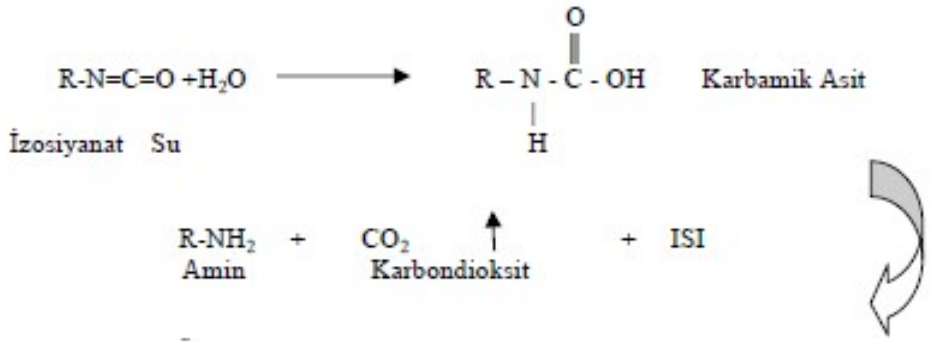


Şekil 1.4. Allofon oluşum tepkimesi

Allofon oluşum tepkimesinde yüksek sıcaklıklara ulaşılır ve tepkime tersinirdir. Normal esnek sünger üretiminde, allofon bağları polimerin farklı bölgelerine çapraz bağlar ile bağlanabilmektedir. Bunun önlenmesi için sünger formülasyonlarına müdahaleler yapılır. Özellikle kullanılan katalizörler allofon bağlarının oluşumuna engel olurlar. Allofon oluşumu çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği için sünger üretiminde bu yapı göz önünde bulundurulmalı, hem sünger formülasyonu dikkatli bir şekilde hazırlanmalı hem de tepkime sonunda sıcaklık kontrolleri özenle yapılmalıdır.

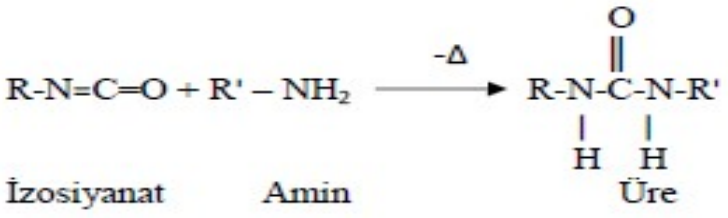
1.2.2. Gaz üretme tepkimesi (Şişme tepkimesi)

Sünger oluşturma prosesinde, poliüretan polimer, baloncuk ve gazların girişimi ile genişlemeli ya da şişmelidir. Bu proseste bilinen gaz kaynağı, su ile izosiyanatın tepkimesi sonucu ortamda oluşan karbondioksittir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Sünger oluşumunda gaz çıkışı

Bu tepkimede ara ürün ısıl olarak kararsız özellik sergileyen karbamik asittir. Karbamik asit doğrudan amin ve karbondioksite parçalanabilmektedir. Tepkime ortamında önceden çekirdekleşmiş baloncuklara karbondioksitin difüzyonu sayesinde, baloncuklar genişleyerek sünger oluşum sürecini gerçekleştirir. Bu sürecin ardından amin ile uygun izosiyanatların tepkimesi sonucu iki veya daha fazla asıl bileşimdeki atomun yerini almış üre oluşur (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Üre oluşum tepkimesi

Üre oluşum tepkimesinde her su molüne karşılık yaklaşık 47 kcal ısı açığa çıkmaktadır. İzosiyanat ve amin molekülleri polifonksiyonel oldukları için çapraz bağlanmış polimer elde edilmektedir. Polimerlerin çapraz bağlanmasında kabul edilen diğer bir yöntem oluşan üredeki hidrojenlerin serbest izosiyanat grupları ile tepkimesinde elde edilen biüret bağlarıdır (Kurzer, 1990). Bu tepkime tersinir bir tepkime olduğu için son poliüretan süngerde gerçekten biüret ve allofonatların oluşup oluşmadığı tartışmalı bir konudur (Saunders ve Hansen, 1972).

Sünger formülasyonuna kaynama noktası düşük ve reaktif olmayan bir sıvının fiziksel ilavesi sayesinde süngerde şişme gerçekleştirilebilir. Süngerin tarihsel olarak gelişimine bakıldığında yaygın olarak kullanılan şişirme ajanları kloroflorokarbonlar (CFC), üretan derecesinde metilen klorür (diklormetan, CH_2Cl_2) ve trikloretandır. Ekzotermik tepkimelerden kaynaklanan ısı ile şişirme ajanlarının buharlaşması,

çekirdekleşmiş baloncuklara difüze olan gaz moleküllerini oluşturur ve bu sayede süngerin genişlemesi sağlanmış olur.

1.3. Ana Sünger Bileşenleri

Esnek poliüretan sünger reçeteleri hazırlanırken, istenilen sünger kalitesi göz önünde bulundurulur. Sünger üretimi için bir çok farklı bileşen bulunur (Abbate, 1986). Esnek poliüretan sünger üretiminde kullanılan en yaygın bileşenler ve genel kullanım aralıkları Tablo 1.3'de verilmiştir.

Tablo 1.3. Esnek poliüretan süngerin ana formülasyonu (Karel, 2010)

Bileşenler	Ağırlıkça Oran
Polyol	100
İnorganik Katkı	0-150
Su	1,5-7,5
Silikon Yüzey Aktif Maddesi	0,5-2,5
Amin	0,1-1,0
Kalay	0-0,5
Bağ Açıcı	0-10
Çapraz Bağlayıcı	0-5
Katkılar (Additive)	Değişken
Yardımcı Şişirme Ajanı	0-35
İzosiyanat	25-85

Sünger üretiminde polyol, hidroksil kaynağı ve izosiyanat reaktif grubu olarak bilinmektedir. Polyolün yapısı ve polyol çeşidinin seçimi ile sünger özellikleri değiştirilebilir. Bu seçim sünger oluşum süreci üzerinde oldukça etkilidir. Esnek süngerlerin eldesinde yaklaşık %90 oranında polieter bazlı polyoller kullanılır. Sünger üretiminde kullanılan polyoller aşağıdaki gibi gruplanabilirler:

• Polioksipropilen dioller,
• Polioksipropilen trioller,
• Polioksipropilen tetraoller ve daha yüksek benzerleri,
• Etilen oksit başlıklı dioller, trioller ve daha yüksek benzerleri,

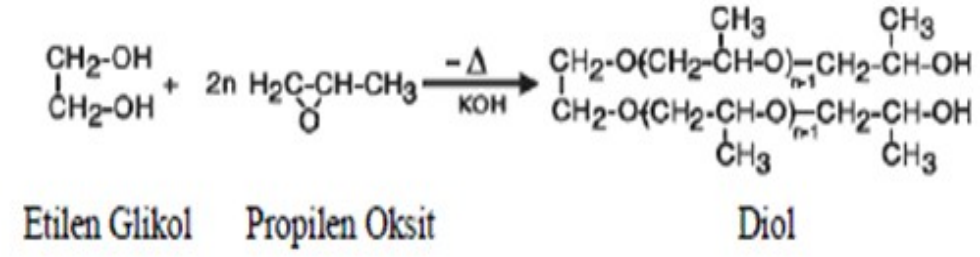
• Etilen oksit ve propilen oksitin ikisi kullanılarak yapılan rastgele ve blok polimer polyoller,

• Sıvı polyol fazında katı partikülün kararlı dağılımını içeren asılı ya da kopolimer polyoller,

• Başlangıç sünger kararlılığını ve sünger yük taşıma kapasitesini arttırmak üzere kısa zincirli polifonksiyonel moleküllerin eklendiği çapraz bağlayıcılar.

1.3.1. Polyoller

İki ya da daha çok aktif hidrojen atomu içeren başlatıcı ve organik oksitin tepkimesinden polieter polyoller elde edilir. Baz katalizörlüğünde aktif hidrojen bileşiği zincir açılmasını ve aynı zamanda oksitlenmeyi başlatır. Bu tepkime, istenilen molekül ağırlığı elde edilinceye kadar devam eder. Diollerin eldesi için başlatıcı iki aktif hidrojene sahip olmalıdır (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Diol oluşum tepkimesi

Triollerin eldesi için gliserin gibi üç fonksiyonlu bir başlatıcı kullanılır ve üç yönde zincir büyümesi meydana gelir. Bu tepkimeler ekzotermiktir. Propilen oksit kullanıldığında mol başına 22 kcal ısı açığa çıkar. Esnek sünger üretiminde kullanılan birçok farklı başlatıcı vardır. Bu başlatıcılar Tablo 1.4'de verilmiştir (Hill, 1963).

Tablo 1.4. Esnek poliüretan sünger için yaygın olarak kullanılan başlatıcılar

İstenilen Fonksiyonalite	Örnek Başlatıcı	Başlatıcının Yapısı
2	Su	H_2O
2	Etilen glikol	$C_2H_60_2$
2	1,2-Propilen glikol	$C_3H_8O_2$
3	Gliserin	$C_3H_8O_3$
2	Trimetilol propan	$C_6H_{14}O_3$

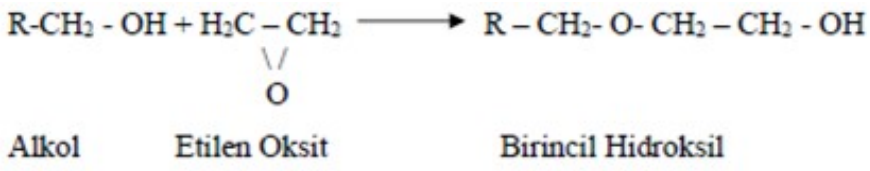
Gerçek uygulamalarda iki yan tepkime, seçilen başlatıcı bileşikten polyolün üretimini engeller. İlk yan tepkime oksitin suya eklenmesiyle diol oluşumudur. Su genellikle başlatıcı bileşiğin içinde, katalizin içinde ve yeni gelişen oksit yapısında az miktarda da olsa bulunur. Molce %2'lik diol ile az oranda polyol elde etmek mümkündür. Bazı uygulamalar için, polyoller molce %25'e kadar diol içerebilirler. Allil alkol oluşturmak için reaktör koşullarında, propilen oksit izomerleşmesi sonucu polyol fonksiyonalitesi azalır (Dege ve diğ., 1959; Steiner ve diğ., 1964). Bu polyol monohidroksi molekül üretimi için başlatıcı kısımdır. Polyolün monol ve diol bilgisinden, polyol net fonksiyonalitesi belirlenir ve bunun için aşağıda verilen Denklik 1.1 kullanılır.

$$\text{Fonksiyonalite} = \frac{(\%OH \div 1{,}7)}{\text{Unsat} + \dfrac{(\%OH \div 1{,}7) - \text{Unsat}}{\text{Nominal Fonk.} - \%\text{Diol Molü}}} \qquad (1.1)$$

Denklikte unsat terimi, son polyolün 1 gr örneğindeki, monol konsantrasyonunu ifade eder. 0,XXX (örneğin 0,055 meg/gram) şeklinde ifade edilir (David ve Staley, 1969).

Nominal (itibari) fonksiyonalite, başlatıcılardan tahmin edilir. Diol bileşimi ise, süreç modelleme ve analizlerden elde edilmektedir.

Son polyolün özellikleri büyük oranda oksit ya da oksit karışımlarına bağlıdır. Bu süreçte en çok kullanılan etilen oksit ve propilen oksittir. Polimerizasyon propilen oksit ile yürütüldüğünde ikincil terminal hidroksiller ile sonuçlanır. Eğer polimerizasyon etilen oksit ya da propilen oksit ve etilen oksit karışımı ile yürütülürse birincil hidroksil gruplar oluşmaktadır (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. Birincil hidroksil grup oluşum tepkimesi

Etilen oksit için tepkime ısısı mol başına 27 kcal'dir. Belirli koşullar altında etilen oksit yan tepkimeler verdiği takdirde bulanık bir polyol elde edilir (Penati ve diğ., 1981; Powell ve diğ., 1972).

Birincil hidroksil gruplar izosiyanat ile verdikleri tepkimelerde ikincil hidroksil gruplara göre üç kez daha fazla reaktiviteye sahiptirler. Oksit karışımı kullanılması halinde geliştirilmiş su ve izosiyanat uyumluluğu ile heteropolyol elde etmek mümkündür. Bu karışımlar slabstock sünger üretiminde çok kullanışlıdırlar. Etilen oksit propilen oksite göre daha yüksek polimerizasyon hızına sahiptir. Fakat birincil hidroksiller, ikincillerden daha reaktiftir, polimerizasyon temelde rastgele olur ve heteropolyol kompozisyonunda çok geniş bir dağılım görülür. Polyoller kullanım amaçlarına göre aşağıdaki gibi gruplandırılabilir:

- Propilen oksit-etilen oksit polieter polyoller
- Rijit sünger polieter polyoller
- Esnek sünger uygulamaları için polieter polyoller
- Modifiye polieter polyoller (Graft kopolimer polyoller, zincir gelişimli kopolimer polyoller, PHD polyoller (Poliüre dispersiyon polyolleri), pipa polyoller)
- Diğer kopolimer polyoller (Epoksi dispersiyon polyoller, poliizosiyanürat dispersiyon polyoller, melamin dispersiyon polyoller)
- Polyester polyoller

1.3.2. Polyol karakterizasyonu

1.3.2.1. Fonksiyonalite

Polyolün bir molekülündeki hidroksil grupların ortalama sayısına fonksiyonalite denir. Fonksiyonalite bir molekül polyoldeki izosiyanat reaktif kısımların ortalama sayısı olarak da ifade edilir. Başlatıcının seçimine bağlı olup fonksiyonalite değeri bulunurken monol ve diol seviyeleri kullanılır (Denklik 1.1), (Karel, 2010).

1.3.2.2. Hidroksil sayısı

Tepkime için gerekli reaktif hidroksil grupların sayısı hidroksil sayısı olarak ifade edilir. Islak analitik metot ile tayin edilir (ASTM D 4274-99) ve 1 gr polyol örneğindeki mg KOH eşdeğerliği olarak belirlenmektedir (Denklik 1.2), (Carey ve diğ., 1984; Turler ve Pierantonio, 1984).

$$\text{Hidroksil Sayısı} = \frac{56{,}1 \times 1000}{\text{Eşdeğer Ağırlık}} \tag{1.2}$$

Denklik 1.2'de verilen 56.1 potasyum hidroksitin molekül ağırlığıdır. 1000 ise 1 gramın 1000 mg'a dönüşümü için kullanılmaktadır. Denklik 1.3 kullanılarak hidroksil sayısı bulunur.

$$\text{Hidroksil Sayısı} = 33 \times \%\text{OH} \tag{1.3}$$

Hidroksil sayısının bulunmasında Denklik 1.3 kullanılması durumunda çarpan 33, sabitlerin oranlanması sonucu elde edilmektedir.

1.3.2.3. Eşdeğer ağırlık

Reaktif kısımda yer alan bileşiklerin ağırlıklarıdır. Eşdeğer ağırlık molekül ağırlığının fonksiyonaliteye bölünmesi ile elde edilir (Denklik 1.4).

$$\text{Eşdeğer Ağırlık} = \frac{56{,}1 \times 1000}{\text{Hidroksil Sayısı}} \tag{1.4}$$

Propilen oksitlerin izomerizasyonundan kaynaklanan monoller ve sudan türeyen diollerin varlığından dolayı eşdeğer ağırlık ve fonksiyonalite hesaplaması biraz daha karmaşıktır. Bu yüzden eşdeğer ağırlık hidroksil sayısından kolaylıkla bulunabilir.

1.3.2.4. Birincil hidroksil bileşimi

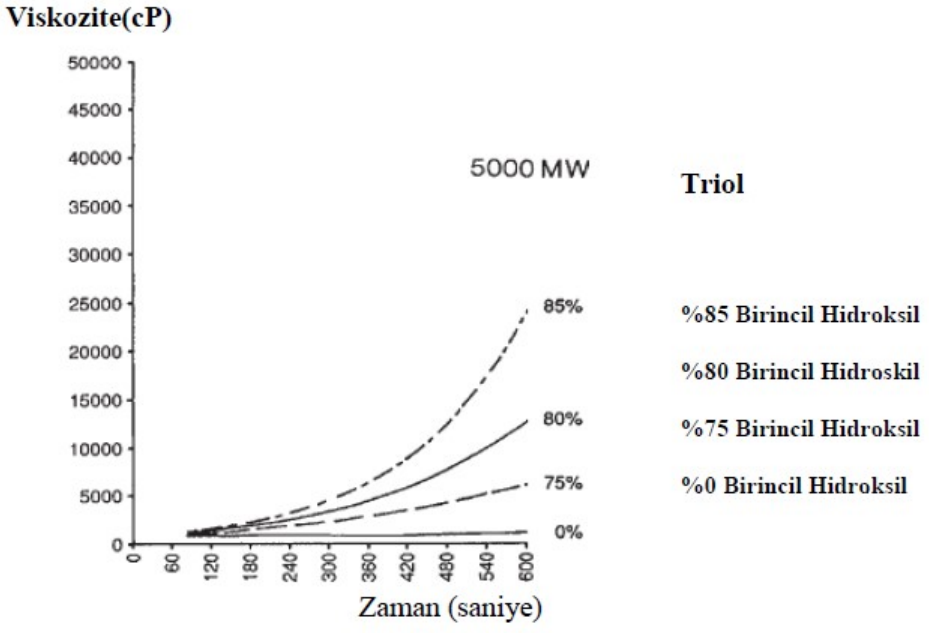
Birincil ve ikincil hidroksil gruplarının dağılımı izosiyanat ve polyol reaktivitesini doğrudan etkiler. Birincil hidroksil grup bileşimi artarsa reaktivite artmaktadır. NMR spektroskopisi ile hidroksil gruplarının artışı belirlenebilmektedir. ASTM D 4273-88'de detayları verilmiştir.

1.3.2.5. Doymamışlık değeri

Polyoldeki doymamış sonlu grupların (allil ve propenil) konsantrasyonunun ölçülmesiyle doymamışlık değeri elde edilebilir. 1 gr polyol örneğindeki doymamış türlerin mg cinsinden eşdeğeri doymamışlık değerini tanımlar. Örneğin 50-100 ppm su içeren propilen oksit ile elde edilen polyolün doymamışlık değeri 0,05 meq/g'a karşılık gelmektedir.

1.3.2.6. Reaktivite

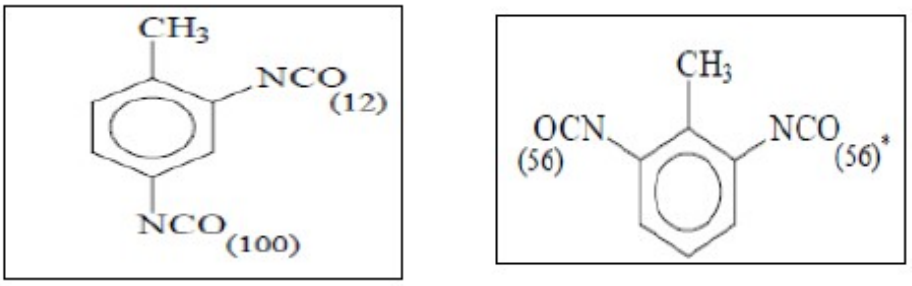
Poliüretan polimer oluşturmak için tepkimeye giren polyolün hızının ölçümü reaktivite değerini verir. 1960'lı yıllardan bu yana izosiyanat ile model tepkimesi test ölçüm viskozitesi ile yapılmaktadır (Karel, 2010; Burchell ve Porter, 1989). Gelişen teknoloji sayesinde günümüzde iyileştirilmiş Brookfield viskozimetre testi ile etilen oksit gibi sonlu polyollerin reaktivitesinin belirlenmesi daha kolay olmuş ve kullanışlı bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır (Karel, 2010). Birincil hidroksil sayısının artması ile polyol reaktivitesindeki değişim Şekil 1.9'da verilmiştir. Şekle göre viskozite arttıkça birincil hidroksil sayısının arttığı görülmektedir.



Şekil 1.9. Reaktiviteye birincil hidroksil bileşiminin etkisi

1.3.3. İzosiyanatlar

Poliüretan endüstrisinde kullanılan izosiyanatların hemen hemen hepsi en az iki izosiyanat grubu içermektedir. Poliüretanlarda en çok kullanım alanı bulan ve tercih edilen izosiyanatlar, tolüen diizosiyanat (TDI), difenilmetan-4'-4'-diizosiyanat (MDI) ve MDI'nin polimer halidir. TDI genellikle elastik köpük üretiminde, polimerik MDI ise sert köpük üretiminde kullanım alanı bulmaktadır. En fazla ticari öneme sahip olan temel izosiyanat TDI'dir. 2,4-toluendiizosiyanat (TDI) ve 2,6-toluendiizosiyanat olmak üzere iki izomer halinde bulunmaktadır. Bu izomerlerin kimyasal yapısı Şekil 1.10'da verilmiştir. Toluen diizosiyanatın, 2,4-toluendiizosiyanat (TDI) ve 2,6-toluen diizosiyanat izomerlerinin karışımı esnek poliüretan sünger üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır.



Şekil 1.10. 2,4 TDI ve 2,6 TDI izomerleri

İzosiyanat grupların tepkimeye girme yetenekleri sünger ürününün niteliği açısından büyük önem taşır. Bu grupların reaktiflikleri aşağıdaki gibi gösterilir (Herrington ve Hock, 1998; Erol, 1988).

4-NCO > 2- ve 6-NCO > 2-NCO yani (2,4-izomeri) > (2,6-izomeri) > (2,4-izomeri).

Toluen diizosiyanatın 2,4-izomerindeki orto pozisyonunun reaksitivitesi, metal grubun sahip olduğu sterik yüke bağlı olan, *para* pozisyonunun reaktivitesinin yaklaşık %12'sidir. Fakat tepkime sıcaklığı 100ºC'ye yaklaştığında, sterik yük etkileri daha üstün gelir ve iki pozisyon yaklaşık aynı hıza ulaşır.

1.3.4. Su

Sünger üretim prosesinde su aktif hidrojen kaynağıdır. Sünger üretiminde sadece mineralleri giderilmiş su kullanılmalıdır. İzosiyanat, su ile tepkimeye girerek,

karbondioksit gazı ve poliüre moleküllerini verir. Oluşan gaz çekirdekleşmeye başlayan baloncuklar içine difüze olur ve böylece süngerin genişlemesi sağlanır. Poliüre molekülleri de prosese dahil olur ve son polimer özelliklerine katkıda bulunur (Reilly, 1967).

1.3.5. Yüzey aktif maddeler (Silikonlar)

Poliüretan esnek süngerlerin üretiminde noniyonik silikon bazlı yüzey aktif maddeler kullanılabilir. Sünger üretiminde silikonlar önemlidir ve süngerin farklı fonksiyonlarında görev yapabilirler. Bu görevleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

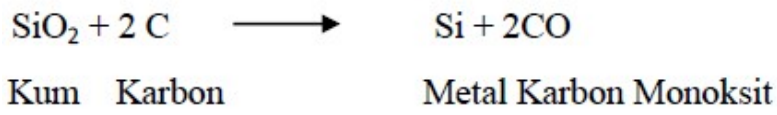
• Düşük yüzey gerilimi,
• Birbirine ulaşmayan formülasyon bileşenlerini emülsiyon haline getirmek,
• Karıştırma süresince kabarcıkların çekirdekleşmesini destekleyip, ilerletmek,
• İncelen hücre duvarlarındaki gerilim konsantrasyonunu azaltarak yüksekliğin kararlı kalmasını sağlamak,
• Oluşan ya da ilave edilen herhangi bir katının sünger oluşmama etkisini ortadan kaldırmak (Listemann ve diğ., 1993).

Silikonun bu önemli fonksiyonları arasında en önemli olanı, hücre duvarlarının stabilizasyonudur. Hücre duvarlarının stabilizasyonu ile, polimerizasyonun kendi kendini destekleyecek şekilde oluşması sırasında, bu hücreler yeterli kuvveti elde edinceye kadar, hızla gelişen hücrelerin birleşmesi önlenir. Bu etki olmadığı takdirde hücre bütünleşmesi devam edecek ve bundan dolayı tüm süngerin çökmesine sebep olacaktır. Silikonlar, kusursuz zamanlama ve hücre açıklığı derecesini de kontrol etmeyi sağlarlar (Hersch, 1967).

Sünger üretim sürecinde silikon eksik olduğunda sünger sisteminde yoğun bir şekilde kaynama meydana gelir. Silikon eksikliğinde sünger formülasyonuna müdahaleler yapılabilir. Ancak çok küçük miktarlarda silikon ilavesi ile çok mükemmel olmayan sünger elde edilebilir. Silikon seviyesinin arttırılması ile sünger sistemi daha kararlı ve hücre boyutu kontrol edilebilir bir seviyeye ulaşabilir. En uygun konsantrasyonlarda kararlı ve açık hücreli sünger elde etmek mümkündür. Silikon seviyeleri daha da arttırıldığında hücre pencerelerinde aşırı kararlılık meydana gelir. Bu şekilde yapılan müdahale sonucu fiziksel özellikleri zarar görmüş çok sıkı sünger

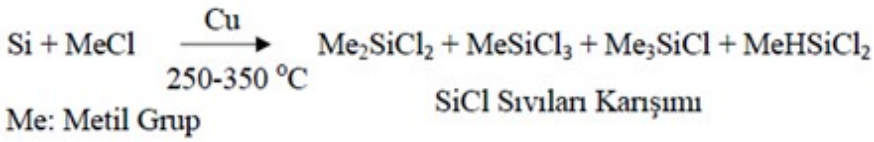
elde edilir. Günümüzde esnek süngerlerin çoğu polisiloksan-polioksialkilen kopolimeri olarak tanımlanan silikonlardan elde edilir.

Tipik silikon sentezinde ilk basamak kumun silisyum metaline indirgenmesidir. İndirgenme yüksek sıcaklıklarda elektrikli bir fırın aracılığıyla gerçekleştirebilir (Şekil 1.11), (Bryant ve Stewart, 1973; Brydson, 1982).



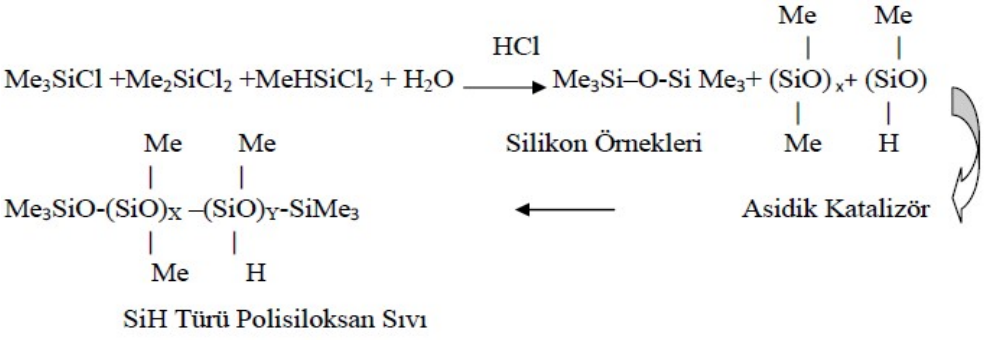
Şekil 1.11. Silikon sentez tepkimesinin ilk basamağı

Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen ilk basamak, soğutulduktan sonra silisyum metali çok ince pudra haline getirilir. Daha sonra metilen klorür ile bakır katalizörlü ortamda metil klorsilan karışımı (genellikle SiCl sıvıları olarak adlandırılır) oluşturmak üzere tepkimeye sokulur. Bu proses silikon sentezinin ikinci basamağı olarak bilinir (Şekil 1.12).



Şekil 1.12. Silikon sentez tepkimesinin ikinci basamağı

İkinci basamakta elde edilen metil klorsilanlardan seçilen karışım hidroliz edilir ve aşağıdaki tepkimede gösterilen örnek silikon ürünleri üçüncü basamakta elde edilir (Şekil 1.13). Uygun proses ve asidik katalizörün ilavesi ile SiH türü polisiloksan sıvı silikon elde edilir (Boudreau, 1967).



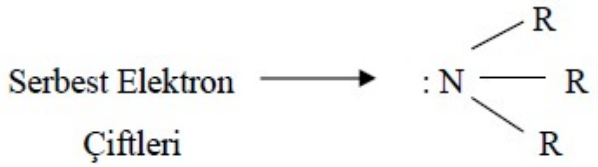
Şekil 1.13. Silikon sentez tepkimesinin üçüncü basamağı

Slabstock süngerin her çeşidinde, silikon ve gliserol bağları arasında optimum bir denge olması gerekir (Frey, 1995). Geleneksel silikon yüzey aktif maddeleri ile polioksi etilen/polioksi propilen blok kopolimer karışımları sünger gözenekliliğini geliştirmek amacıyla sıklıkla kullanılırlar (Snow ve diğ., 1990).

1.3.6. Amin

Esnek poliüretan sünger üretiminde kullanılan en önemli katalizörlerden biri de amin katalizörüdür. Sünger üretiminde aminin ilk görevi şişme tepkimesinin hızını kontrol ederek, jelleşme tepkimesinin dengelenmesini sağlamaktır. Üretim için amin katalizörünün hem miktarı hem de amin tipinin belirlenmesi önemlidir. Özellikle esnek sünger üretiminde amin katalizörlerinin A-1 standartlarıyla değerlendirilmesinden dolayı üretimde kullanılacak aminin özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir. Amin katalizörlerinin seçiminde uygun süreç koşulları, yükselme zamanı, tepkime zamanları (kremleşme, yükselme, jelleşme zamanları gibi) ve hatta sünger yüzey yapısı dikkate alınmalıdır. Endüstriyel alanda kullanılan amin katalizörleri, birbirlerinden farklı amin yapılarına ve aktifliklere sahiptir. Bu yüzden kullanılan amin katalizörünün yapısı, gerekli amin miktarını da etkiler (Karel, 2010).

Esnek sünger üretiminde üçüncül aminler yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Aminlerin katalitik reaktiviteleri azot atomu üzerindeki serbest elektron çiftlerine bağlıdır. Şekil 1.14'de üçüncül amin yapısı verilmiştir.



Şekil 1.14. Üçüncül amin yapısı

Üçüncül amindeki azot atomunun kimyasal çevresi de önemlidir. Çünkü azot atomu civarındaki sterik yükler ve yeni atom gruplarının elektronik etkileri çeşitli aminlerin katalitik aktivitelerini etkileyen ana faktörlerdir.

Amin katalizörünün çeşidi ve konsantrasyonu sürecin bazı gerekliliklerine göre değişebilir. Bu yüzden kullanılan amin, sünger üretim prosesinde kremleşme zamanına, jelleşme zamanına ve dış yüzey derisinin kürlenme zamanına göre

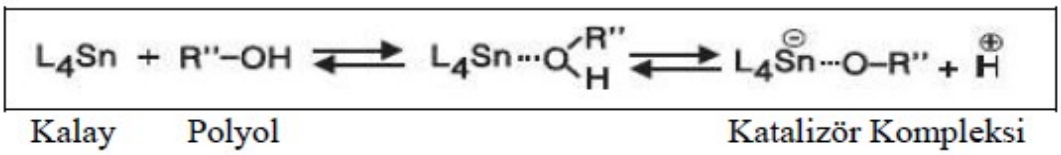
ayarlanmalıdır. Amin seçimi ayrıca, birincil ve ikincil sünger tepkimelerindeki etkisi yüzünden yük taşıma ve hava geçirgenliği özelliklerini de etkilemektedir. İyi katalitik aktivite için genel gereklilikleri şu şekilde sıralayabiliriz;

1. Katalizör, izosiyanat grubunun karbonuna atak yapacağı için güçlü nükleofilik özellik göstermelidir.
2. Katalizör, kolayca aktif hidrojen-amin kompleksi oluşturma eğilimine ve kabiliyetine sahip olmalıdır.
3. Katalizör, su ile stabil hidrojen bağları oluşturabilmeli ve suda kolaylıkla çözünebilir olmalıdır.

1.3.7. Organometalik katalizörler (Kalay)

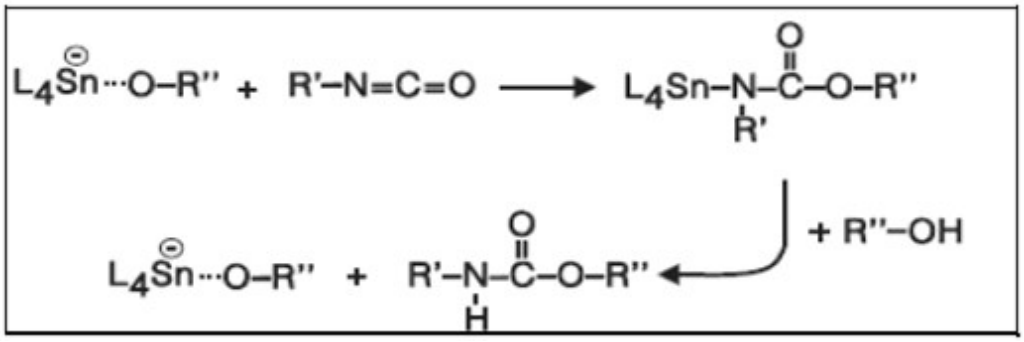
Sünger üretim sürecinde izosiyanat ve polyol arasındaki jelleşme ya da polimer oluşum tepkimesinin gerçekleşebilmesi için diğer bir bileşen organometalik katalizörlerdir. Uygun bir çok metal kalay bileşiği sünger üretim sürecinde geniş oranda kullanılır. Bu bileşikler Lewis asitleri gibi davrandıkları için izosiyanat ve polyol bileşiklerindeki temel kısımlar ile etkileşerek, süreçteki görevlerini yerine getirirler.

Aktive olmuş komplekslerin oluşumu için birbirini tamamlayıcı üç tepkime tasarlanmıştır. İlk tepkimede polyol, kalay katalizörü ile aktive olur. Şekil 1.15'de kalay-polyol kompleksinin oluşum tepkimesi gösterilmiştir.



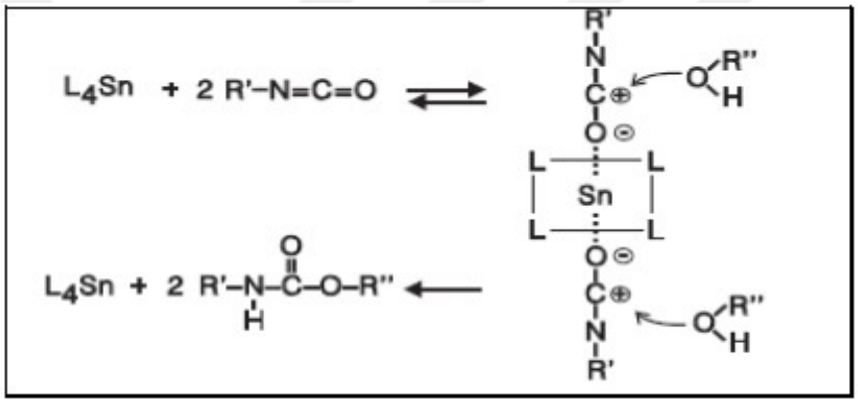
Şekil 1.15. Kalay-polyol kompleksinin oluşum tepkimesi

Kalay alkoksit ile izosiyanat tepkimeye girerek karbamat oluşturur. Oluşan bileşik polyol ile tepkimeye girerek, polimer üretimini başlatır ve katalitik tür yeniden üretilir (Şekil 1.16).



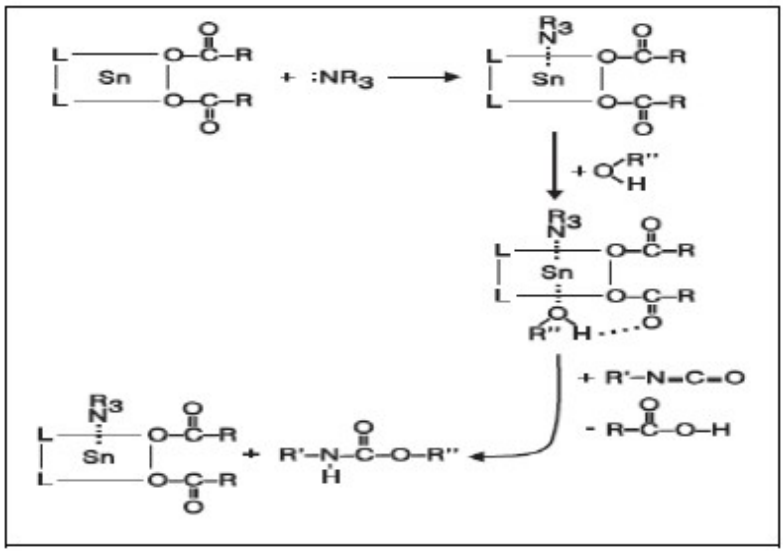
Şekil 1.16. Kalay yardımıyla oluşan ilk polimerleşme tepkimesi

İkincil kavramsal mekanizma ise izosiyanat moleküllerinin aktive edilmesini içermektedir (Şekil 1.17).



Şekil 1.17. İzosiyanatın kalay ile aktivasyonu

Bu basamakta polyol bu bileşikteki izosiyanat karbon atomuna etki ettiğinde, polimerin gelişme basamağı başlar ve katalizör yeniden üretilir. Son mekanizma ise, amin ve kalay katalizörün birlikte çalışması ile oluşur. Amin ve metal bileşik bir kompleks oluşturur. Bu kompleks polyol bileşiğini kabul edince ilave aktif kompleks oluşumu gerçekleşir ve kalay alkoksit oluşmaya başlar. Ayrılan karboksilik asit tuzu proton alır ve izosiyanat bağlanması için uygun kısım oluşturulur. Daha sonraki tepkimede bu kompleks polyol ile polimer oluştururken diğer yandan katalitik türler tekrar oluşturulur (Şekil 1.18), (Anon, 1962; Mack, 1964).



Şekil 1.18. Amin ve kalay mekanizması

1.3.8. Çapraz bağlanma ajanları

Esnek poliüretan süngerlerde çapraz bağlanma ajanları da önemli bir yer tutmaktadır. Bu ajanların genellikle düşük molekül ağırlığına sahip (hidroksil veya amin grupları) ve fonksiyonalitesi üç ya da üçten büyük olanları tercih edilir. En sık kullanılan çapraz bağlanma ajanı dietanol amin (DEA veya DEOA) olup, viskozite gelişimini hızlandırmaktadır. Bu ajanlar aynı zamanda sünger sertliğini azaltırlar.

1.3.9. Katkı maddeleri

Renklendiriciler, UV stabilizatörler, alev geciktiriciler, bakteri önleyiciler, plastikleştiriciler, hücre açıcılar, antistatik ajanlar gibi katkı maddeleri poliüretan sünger uygulamalarında kullanılmaktadır.

Kısacası sünger üretiminde kullanılan her bir bileşenin ayrı ve önemli görevi vardır. Bu bileşenlerin her biri sünger formülasyonunda yer alıp oluşturulan formülasyonda her bileşenin doğru ve yeterli miktarda kullanılması sünger kalitesi için önemlidir. Endüstriyel sünger üretiminde istenilen özellikteki süngerin elde edilmesi için her bir bileşen farklı oranlarda kullanılmaktadır.

1.4. Poliüretanların Geri Dönüşüm Yöntemleri

1.4.1. Termal yöntemler

Termal yöntemler üç kategoriye ayrılabilir. Bunlar; piroliz, atık olarak yakma ve tanımlanmış bileşikleri almak için termal ayrılma.

Piroliz, radikal polimerizasyonunda kullanılacak sentez gazı veya küçük doymamış bileşikler gibi kullanışlı malzemeler üretmek için birkaç kez denenmiştir. Bu tür geri dönüşümler, spesifik olmayan tepkimeler ve istenmeyen ürünler nedeniyle herhangi bir endüstriyel öneme sahip değillerdir ve bu yüzden fazla tercih edilmemektedir.

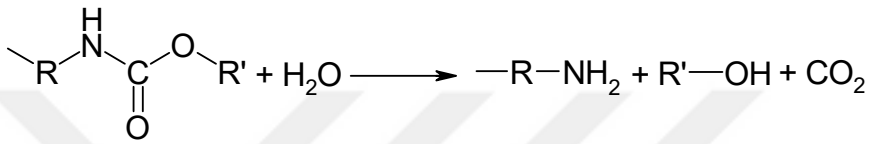
Yakma, ısı ve elektrik enerjisi elde etmek için tek poliüretan ürünlerle ve atık yakma tesislerine yüksek bir enerji eldesi sağlamıştır (Freimann, 1989). Poliüretanlar, yaklaşık 30 MJ/kg aralığında önemli miktarda termal enerji içerirler. Yakılan poliüretanların siyanürlere veya hidrosiyanik aside yol açmasından korkulmuştur. Ancak, her iki maddede önemli miktarlarda bulunmamıştır. Dikkate alınması gereken tek zararlı bileşik, proseste kullanılan aromatik bileşiklerden önemli miktarlarda üretilen ve egzoz gazlarından da giderilmesi gereken karbonmonoksittir. Alev geciktiricili sistemlerde halojen içeren alev geciktiriciler kullanıldığında hidrohalojenlerin evrimi, korozyon ve mevzuat ile sınırlama değerlerinden dolayı önemli bir problem oluşturmaktadır. Poliüretanların yüksek kalori değerleri, düşük kalori değerli atıkların yakılmasında atık ayırma nedeni ile ek yakıta ihtiyaç olması ve tipik evsel atıkların yüksek su içeriği nedeniyle poliüretanları daha tercih edilir hale getirir.

Termal ayırma ile izosiyanat üretilmeye çalışılmıştır. Bu nedenle, özel oligomerler ve poliüretanlar yüksek oranda izosiyanat üretecek şekilde tasarlanmıştır (Chambers ve diğ., 1981). Bugüne kadar geliştirilen süreçlere ilişkin son bilgilere göre aromatik izosiyanatlar ve alifatik diizosiyanatlar ile daha yüksek verimde elde edildiği görülmüştür ve bu oran %25-27 aralığında değişmektedir. Şimdiye kadar, bu yönteme göre sürekli bir teknik ünite çalışmamaktadır, ancak iki pilot tesis çalışmaktadır. İzosiyanat fiyatlarındaki artış, bu işlemin, aromatik di- veya polikarbamatların elde edilmesini kolaylaştırmak ve günümüzde yaygın olduğu gibi,

izosiyanatları üretmek için tipik bir şekilde fosgen kullanımını önlemek için yeniden değerlendirilmesine yol açabilir.

1.4.2. Poliüretanların hidrolizi

Poliüretanların hidrolizi, yani yüksek koşullar altında su ile tepkimesi, 1960'lı yıllarda Ford Motor şirketi tarafından kullanılan ilk geri dönüşüm yöntemidir (Mahony ve diğ., 1974). Süreç aşağıdaki genel tepkime denklemine göre basit görünmektedir (Şekil 1.19).



Şekil 1.19. Poliüretan hidrolizinin genel tepkimesi

Dönüşüm ilk olarak yaklaşık 300°C'lik sıcaklıklarda ve yaklaşık 15 atm'de gerçekleştirilmiştir. Ancak işlemin geliştirilmesi, daha zor koşulların kullanılmasına neden olmuştur. Yani bu işlem 450°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda 50 atm'lik bir basınçta gerçekleştirilmiştir (Gerlock ve diğ., 1984). Bu işlemde reaktörde yüksek enerji girişine ihtiyaç duyulur. Enerji tüketimi, polieter polyollerden aminleri tamamen ayırmak için daha da artar. Bu tam ayırma fosgen tepkimesinde elde edilen aminleri kullanarak yeni izosiyanatlar üretmek için gereklidir. Hidroliz ile ayırma işlemi hiçbir zaman fosgenleme işlemi için gerekli olan oldukça saf diaminlerin elde edileceği bir aşamaya gelmemiştir.

Herhangi bir poliüretan az ya da çok emilmiş su içerdiğinden, hidroliz, poliüretanın kimyasal olarak geri dönüştürülmesi başka yöntemler için bir yan tepkime olmaktadır. Köpüklerdeki su miktarı viskoelastik süngerlerde %5'in altında ve sert süngerlerde %0,5'in üzerindedir. Su, kimyasal dönüşüm işlemlerinde her zaman yan reaksiyonlarda, özellikle 4,4'-diaminodifenilmetan (MDA) veya 2,4- ve 2,6-toluen diamin gibi birincil aromatik diaminler veren istenmeyen ürünleri verecektir. Bunlar sadece kanserojen maddeler değil, aynı zamanda geri dönüşüm polyollerinin kalitesini de farklı bir şekilde etkiler. Aynı zamanda tiksotropiye bağlı olarak geri dönüşüm ürünlerinin viskozitelerini de arttırırlar.

1.4.3. Poliüretanların alkolizi

Bir hidrojen atomunun suda bir alifatik grup tarafından sübstitüsyonu, poliüretanlar için ayrılma reaktifleri olarak da kullanılabilen alkolleri verir. Kullanılacak ilk alkol metanoldür. Tepkime yüksek sıcaklık ve basınç altında hidroliz ile benzer şekilde gerçekleştirilir. Aminlerin, polyol-metanol karışımından daha kolay bir şekilde ayrılacağı düşünülmüştür. Ancak ayrılmanın hidroliz ürünlerinde olduğu kadar zor olduğu ortaya çıkmıştır. Bu yöntemde ek olarak metanolün buharlaştırılması da gereklidir. Bütanoller gibi daha yüksek alkoller de kullanılmıştır. Bütanollerinde iyi sonuçlar vermediği görülmüştür. Alkoliz için sayısız patent mevcuttur, ancak tarif edilen işlemlerin hiçbiri daha büyük ölçekli uygulamaya girmemiştir (Behrendt ve Naber, 2009).

1.4.4. Poliüretanların glikolizi

Glikoller yüksek kaynama noktalarına sahip divalent alkollerdir, bu yüzden yüksek sıcaklıklarda basınç uygulanamaz. Sonuç olarak, bu süreç kapsamlı bir şekilde incelenmiştir ve geri dönüşüm ürünlerini elde etmek için çeşitli yollar denenmiştir. Glikoliz yönteminin başka bir avantajı daha vardır. Glikoller, aynı zamanda lineer makromoleküller oluşturmak için diizosiyanatlarla tepkimeye girdiğinden, poliüretanları elde etmek için tepkime karışımında bir bileşen olarak kullanılabilirler. Glikoliz, tek bir işlem olarak veya katalizörlerin varlığında gerçekleştirilir (Rabhofer, 1995). Glikoz yönteminde hemen hemen tüm katalizör tipleri kullanılabilir. Tersiyer aminler, metal bileşikleri, kalay organikler, bizmut organikler, alkalin hidroksitler veya karboksilik asitlerin tuzları, inorganik tuzlar, inorganik asitler, fosforlu organik bileşikler, fosforik veya fosforlu esterler vb. katalizörler glikolizde sıklıkla kullanılmaktadır.

Glikoliz genellikle 200-270°C'de üç ile on saat içinde gerçekleştirilir (Ten Broeck ve Peabody, 1960). Bu süre zarfında yukarıda açıklanan tüm yan tepkimelerin neredeyse tamamı meydana gelir. Katalizörler tepkime sürelerini önemli ölçüde azaltmaz. Bu yüzden dört genel glikoliz türü vardır. Bu yöntemler şu şekilde sıralanabilir:

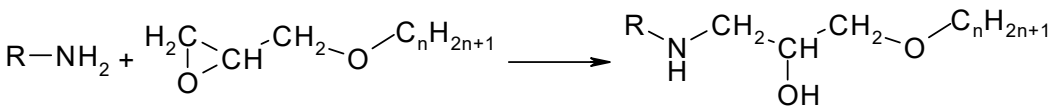
1. Dietilen glikol veya dipropilen glikol gibi düşük molekül ağırlıklı glikoller veya bunların karışımları ile katalizsiz glikoliz. Tepkime ya batch reaktörlerde ya da ekstruderlerde gerçekleştirilir (Grigat ve Hetzel, 1977). İkinci yol, Bayer AG tarafından pilot tesis aşaması için geliştirilmiştir. Ancak son ürünlerin maliyetleri ve kalitesi nedeniyle asla üretime geçilmemiştir. Özel bir işlem, glikolizden sonra glikolün polieter polyolden damıtıldığı bölünmüş faz prosesidir (Parrinello ve diğ., 1997).

2. Katalizli glikoliz, hemen hemen aynı şekilde meydana gelir. Bu yolda bazı katalizör tipleri eklenir. Temel olarak kullanılan katalizörler, kalay oktoat veya dibütil kalay dilaürat gibi kalay organik bileşikleridir. Katalitik etki küçüktür ama tepkime sert köpüklerde 6-8 saatte ve esnek köpüklerde 4-7 saatte gerçekleşir.

3. Bir katalizör eklemeden veya polieter polyolleri kullanarak glikoliz. Polieter polyollerin düşük reaktiviteye sahip hidroksil grupları, tepkime sürelerinin daha uzun olmasına yol açar. Bu yüzden bu işlemin tepkime hızı, hem katalizörlerin hem de glikollerin kullanılmasıyla hızlandırılmaya çalışılmıştır. Bölünmüş (ayrık) faz sürecinde özel bir çeşit olarak da kullanılmıştır.

4. Glikoliz, özel olarak tasarlanmış reaktörler ile ekstrüder kullanılarak sürekli olarak gerçekleştirilebilir. Bu işlem deaminasyon ile son adım olarak ya reaktörlerin ard arda birleştirilmesi ya da ekstrüderlerin çift vidalı bir karıştırıcısında glikoliz/aminoliz varyantı kullanılarak yapılabilir (Meusel ve diğ., 1994; Langenstraßen ve diğ., 2001; Thor ve diğ., 2005).

Bu adımların hiçbiri şu an çalışmamaktadır. Poliüretanların glikolizinin özel bir çeşidi, elde edilen birincil aminlerin daha az toksik bileşiklere dönüştürülmesi için tepkime sırasında veya sonrasında bir deaminasyon adımıyla gerçekleştirilmesidir. Gerçekte, primer amino gruplarının, daha az toksik aminler elde etmek için başka bir reaktif ile tepkimesi olan bu deaminasyon, genel formülü C_{12}-C_{18} olan glisidil eterler gibi bazı uzun zincirli oksiranlar tarafından sentezlendiği zaman, bu aminleri tepkimeye sokmak için paralel tepkimeler gerçekleştirilir (Gassan ve diğ., 1992).

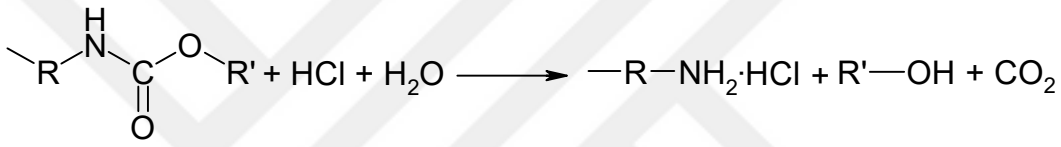


Şekil 1.20. Poliüretanların glikoliz tepkimesi

Bu süreç, Løgstør Rør'da (Danimarka) sert poliüretan ve poliizosiyanürat süngerlerin geri dönüşümünde endüstriyel öneme sahip olan tek süreçtir (Şekil 1.20). Endüstriyel olarak kullanılan diğer glikoliz işlemleri, Almanya'daki Rampf GmbH firması veya Meksika'nın ecopur spası tarafından batch işlemleri olarak gerçekleştirilen ayakkabı tabanı veya sert köpükler ile yapılanlardır. Bu işlemler deaminasyon adımı olmadan gerçekleştirilir (Behrendt ve Naber, 2009).

1.4.5. Poliüretanların asidolizi

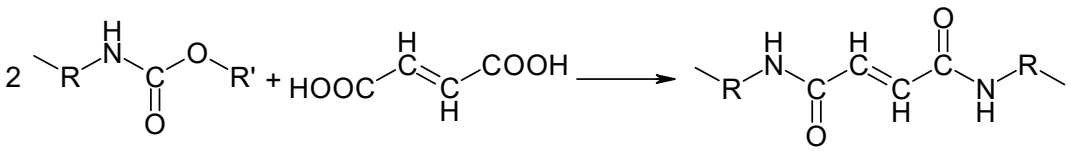
Poliüretanların geri dönüşüm işlemlerinde çok sayıda denenen bir başka tepkime türü de hem inorganik asitlerin hem de organik asitlerin kullanıldığı asidolizdir. İnorganik asitler, üretan grubunu amin tuzları ve polyol oluşumuna göre ayrışır (Şekil 1.21).



Şekil 1.21. Genel asidoliz tepkimesi

Bu tepkime, poliüretan bileşenlerinin daha fazla analizi için poliüretanların ayrıştırılması için bilinen analitik metotlardan biridir. Herhangi bir başka inorganik asit benzer şekilde tepkimeye girer.

Mono- veya dikarboksilik asitlerle ayrışma, poliüretanların geri dönüşümü için farklı yollar bulmak üzere çeşitli yöntemlerde kullanılmıştır. Bir tepkimede, üretan grubunu bir amide dönüştürebilen maleik asit veya fumarik asit gibi doymamış alifatik dikarboksilik asitler kullanılabilir (Şekil 1.22), (Meusel ve diğ., 1994).



Şekil 1.22. Karboksilli asitlerle asidoliz

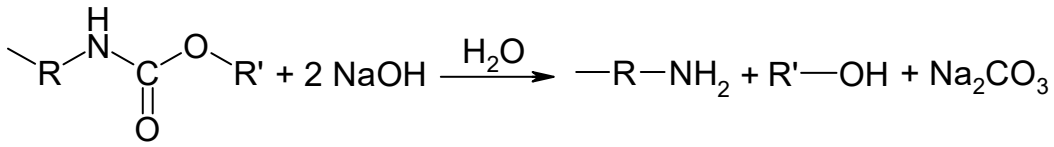
Bu tepkime, bir amit ve açilüre karışımı içinde doymamış gruplara sahip oligomerlere yol açar. Bu oligomerler bu formda poliüretanlar hazırlamak için kullanışlı değildir, özellikle süngerler bu ürünlerden üretilemez. Bu tür reaksiyon ürünlerini tüketmenin tek yolu radikal polimerizasyonda yapıştırıcı olarak

kullanmaktır. Diğer bir problem, reaksiyon ürünlerinin daha uzun süreler boyunca stabiliteyi sınırlandıran düşük pH değerinden kaynaklanabilir.

Bir başka asidoliz yöntemi, adipik asit gibi dikarboksilik asitlerin ayrılma reaktifleri olarak kullanılmasıdır. Bu şekilde asidoliz, 60°C gibi düşük sıcaklıklarda daha kısa sürede gerçekleştirilebilir. Tepkime ürünleri, temel olarak amin tuzları, oligoüreler, amidler ve polyollerdir. Nötralizasyon bazı toprak alkali oksitler, hidroksitler veya karbonatlar eklenerek gerçekleştirilir (Behrendt ve Naber, 2009). Nötralizasyondan sonra, tepkime ürünü, inorganik bileşiklerden veya tuzlardan arındırmak için süzülür. Bu yöntemde nötralize edilmiş ürün yine poliüretanlar üretmek için kullanılabilir, ancak mevcut formülasyonlara ya da standart polieter polyollerin değişimine sadece küçük miktarlarda ilave edilebilir.

1.4.6. Poliüretanların alkalin dağılımı

Üretan bağının kırılması, asitlerle olduğu gibi aynı şekilde alkali bileşiklerle de yapılabilir. Tipik bir örnek, %10'luk veya %20'lik sodyum hidroksit gibi sulu bir alkali çözeltinin kullanılmasıdır. Alkali metal, karbondioksitin serbest bırakılmasıyla amini ve polyolü oluşturmak üzere üretan grubuna hızla saldırır (Şekil 1.23).



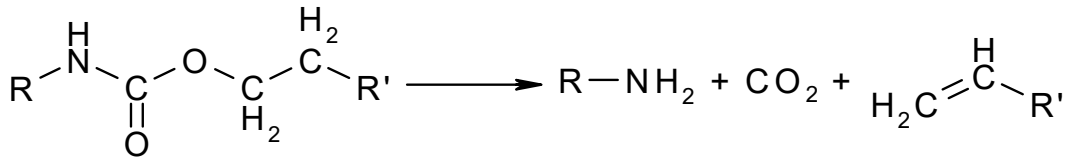
Şekil 1.23. Alkali katalizli hidroliz tepkimesi

Bu tepkimede, amin serbest formda oluşturulmakta ve belki de buhar tarafından damıtılarak ya tepkime karışımından ekstrakte edilmekte ya da buhar kondenzasyonu ile ayrılmaktadır. Heksadekan gibi hidrokarbonlar bu tepkimenin en iyi örneğidir (Gerlock ve Brashaw, 1984). Alkali katalizli hidrolizin kinetik analizi, her ikisi de ürün olarak aromatik amini üreten, farklı oranlarda iki tepkimenin devam ettiği kompleks bir tepkime şemasını göstermektedir. Üretan içeren grupların hidrolizinin daha hızlı tepkime verdiğine ve üre içeren grupların hidrolizinin daha yavaş tepkime olduğuna inanılmaktadır (Gerlock ve Brashaw, 1984). Lityum hidroksitin kullanıldığı bu proseste, yaklaşık 1800 t/a'lık tüketim ile bir pilot tesiste gerçekleştirilmiştir (Gerlock ve Brashaw, 1984).

Alkali bileşiklerin buhar varlığında hidrolizi, sürekli bir süreç olarak pilot aşama için geliştirilmiştir. Süngerin bozunması yaklaşık 290°C'lik sıcaklıklarda 10-30 dakikalık bekleme süreleriyle gerçekleştirilmiştir. Bu işlemle, polyollerin yaklaşık %60-80'inin geri kazanıldığı görülmüştür (Salloum, 1981). Bu işlemin bir başka çeşidinde, hurda süngerleri benzer tepkime koşullarında hidroliz etmek için bir ikiz vidalı ekstrüder kullanılmıştır (Niederdellmann, 1984).

1.4.7. Poliüretanların aminolizi

Üretan grubunun aminler ile tepkimesi uzun zamandır bilinmektedir, fakat bu tepkimenin poliüretanların geri dönüşümünde kullanılmasının sadece bir örneği bilinmektedir (McElroy, 1964). Bu tipteki diğer tepkimeler amonyak veya alkanolaminleri kullanırlar (Sheratte, 1979; Kondo ve diğ., 1977). Bir gaz olarak amonyak veya su ile birlikte kullanıldığında, bilinen tepkimeler kompleks tepkime karışımlarının oluşumu ile devam eder. Alkanolaminler, azotun düşük bazikliği nedeniyle oldukça yavaş tepkime verirler ve daha sert tepkime koşullarına ihtiyaç duyarlar. Aminler kullanıldığında ise tepkime koşulları daha az sert olması ve tepkime süresi çok kısa sürelere indirgenmesi gerekmektedir (Behrendt ve diğ., 2005). Saf polyol bileşiklerini almak için aminolizde hem alifatik monoaminler hem de poliaminler kullanılabilir (Stoychev ve diğ., 2005). Bu tepkime Şekil 1.24'de verilmiştir. Dipropilen triamin veya *N2*-metil-dipropilen triamin gibi poliaminlerin kullanılması sırasında poliüre köpükler olarak bir köpürtücü madde varlığında poliüretanlar elde etmek üzere poliizosiyanatlarla reaksiyona girebilen yüksek oranda reaktif oligo veya poliüreler elde edilir.



Şekil 1.24. Aminoliz tepkimesi

1.5. Kimyasal Geri Dönüşüm Uygulamaları

Poliüretan ürünlerinin kimyasal olarak geri dönüştürülmesindeki amaç aynı tipteki malzemeden poliüretan formülasyonlarında tekrar uygulanabilecek en yüksek kalitede geri dönüşüm polyolleri üretmektir. Sadece özel durumlarda geri dönüşüm

polyollerinden herhangi bir başka poliüretan türünün üretilmesi istenir. Bu geri dönüşüm polyolleri üretme yönündeki önceki girişimler çeşitli hammaddeler ile yapılmıştır. İlk denemeler otomobillerden çıkarılan parçaları da içeren tüketici karma atıkları ile gerçekleştirilmiştir. Bu girişimlerden hiç biri yüksek kaliteli bir polyol üretiminde başarılı olamamıştır. Ancak 1990'lı yıllarda poliüretan atıklardan polyol üretmenin birçok yolu bilinmesine rağmen endüstriyel ölçekte bu yöntemlerden çok azı kullanılıyordu. Bu yöntemin işlememesinin nedenleri basitçe ya kalite sorunları ve/veya sürecin ekonomisi ile ilgilidir. Daha sonra, bu problemlere, işlenmemiş polyollerin üretimine kıyasla, sürecin ekolojik dengesine dair sorular, küresel fiyatların birkaç kez %100 oranında artması ve gerekli hammaddelerin düşük maliyetle elde edilebilme durumu gibi birçok sorun eklenmiştir.

Poliüretan formülasyonlarına dahil edilecek olan faydalı malzemenin yine üretilmesi gerekiyorsa, sadece endüstriyel atıkların kullanılması gerekir. Eğer bir formülasyonda endüstriyel atıklar kullanılıyorsa, ilk geri dönüştürme yasası olan kimyasal olarak temiz başlangıç malzemesinin kullanılmasının gerekliliği yerine getirilir. Plastiklerin ve daha pek çok poliüretanın kimyasal geri dönüşümünde dört temel kural vardır. Bu kurallar aşağıda verilmiştir (Naber, 2005).

I. Ürünlerin büyük akışı (atıklar). Bir geri dönüşüm işlemini ekonomik olarak gerçekleştirmek için, yılda mevcut olan miktarın alt sınırı gereklidir (miktar, getirilen malzemeye, üretilen ve işlemin ekonomisine bağlıdır ve 100 ile 5000 t/a arasındadır).
II. Ürün akışları sürekli akmalıdır. Bir geri dönüşüm tesisini sürekli ve ekonomik olarak çalıştırmak için, atıklar, büyük depolama tesislerinin işletilmemesi için zaman birimi başına sabit bir miktarda sağlanmalıdır.
III. Akışlar kimyasal olarak saf olmak zorundadır. Bugün farklı miktarlarda çeşitli katkı maddeleri dahil olmak üzere yaklaşık 10000 plastik formülasyonu bilinmektedir. Herhangi bir katkı maddesi plastik malzemenin kalitesini değiştirir, ancak daha çok geri dönüşüm ürününü değiştirir, bu yüzden evrensel uygulanabilirliğini kaybeder.
IV. Akışlar kirletilmemiş ve temiz olmalıdır. Geri dönüşüm süreçlerinde kullanılan ürün akışları, yan etkilerden (ve dolayısıyla kötü kalitede) veya yüksek fiyatlarda arıtma maliyetlerinden kaçınmak için ahşap, metal, kağıt veya diğer plastikler gibi kirletici maddeler içermemelidir.

Ekonomik poliüretan geri dönüşümün bu ön koşulları dikkate alındığında, kimyasal geri dönüşüm sürecindeki büyük poliüretan ürünlerinin sayısına ve bu süreçteki kimyasal dönüşüme uygun olup olmadığına bakılır.

1.6. Esnek Süngerler

Süngerlerle ilgili ana çalışmalar 1960'lı yıllardan 1980'li yıllara kadar esnek köpüklerle ilgilidir. Daha sonraki safhada, graft polieter polyolleri, büyük ölçüde köpük levha formülasyonlarında kullanılmıştır. Elde edilen polyollerin özellikleri, köpük içindeki SAN polimerinin %4 ile %20'si kadardı ve dolayısıyla karışımın içeriğinden dolayı, bu tepkime çok karmaşıktır. Bu sorunun üstesinden gelmek için iki yol bulunmaktadır. Bunlar, SAN'nin mikropartiküllerini polyol içinde yaşayan bir dispersiyon olarak tutmak ya da kolayca filtrelenecek kadar daha büyük partiküller oluşturmaktır.

Bugüne kadar çoğu çalışma esnek süngerler üzerine gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta, 4,4'-difenilmetan diizosiyanat (MDI) esaslı yüksek esnekliğe sahip süngerler üzerinde yoğunlaşılsa da daha sonralarında tolulen diizosiyanatlara (TDI'nin değişen izomer karışımları) dayanan tabaka esaslı süngerler üzerinde yoğunlaşılmıştır. Görülen ana problem, suyun polyol karışımı ile kararlı bir şekilde tepkimesi ile oluşturulan poliürelerin dispersiyonu veya izosiyanatlardan elde edilen poliüreleri ayırmaktır. Orjinal sünger formülasyonunda, polieter polyolden yaklaşık 4-8 kat daha fazla suyun hidroksil grubu bulunmaktadır. Bu, polimer yapısında 40'a kadar tek bir yapı birimi ile poliürelerin daha geniş dağılımına yol açmaktadır (temel olarak tolulen diizosiyanatlar olması durumunda). Ayrıca, üre grupları, kendi aralarında 280°C'ye kadar kararlı olan ve glikoliz sırasında çok fazla yarılan kararlı agregatlar oluşturma eğilimindedir. MDI'den oluşan poliüre partiküllerinin bazıları 20 nm civarındadır ve birkaç μm'ye kadar olan agregalardır. TDI'dan oluşturulanlar ise genellikle milimetreden birkaç yüz nanometre daha büyüktür. Bütün bu parçacıklar polyol içinde kararlı bir dağılım oluşturmalı ya da ayrılmalıdırlar.

Bazı sünger stabilizatörü (bir polieter silikon) ve katalizörlerin bir kısmını içeren bölünmüş faz veya ekstraksiyon teknolojisi ile elde edilen polieter polyolleri oldukça saftır (Parrinello ve diğ., 1997). Ekstraksiyonlar ya özel hidrokarbonlarla veya glikoller ile gerçekleştirilebilir (Parrinello ve diğ., 1997). Ekstraksiyon işlemi, kesikli

veya sürekli olarak yapılabilir. Kesikli bir işlem kullanıldığında, ekstraksiyon birkaç kez yapılır ve bir partide 15'e kadar yapılabilir. Ekstraksiyon ortamının ayrılmasından sonra elde edilen polyolün daha fazla saflaştırılması gerekli olabilir. Bu aşamada destilasyon yolu ile ektraksiyon bileşiğini uzaklaştırmak gerekir. Saflaştırılmış polyolün bir birincil polyol ile benzer özelliklere sahip olduğu söylenebilir.

Bir diğer proseste ayırma, tepkime karışımı 180-300°C'de düşük basınçta boru biçiminde bir bobine püskürtülerek hidroliz aşamasından hemen sonra gerçekleştirilir. Bu şekilde, aminlerin çoğu, %1'den az amin içeren bir polyol buharlaştırır ve ayrılır (Niederdellmann, 1983).

Bir aminoliz prosesinde, bu tepkimenin, kolayca ayrılabilen bir poliüre fazı ve bir polieter fazı oluşturacak şekilde gerçekleştirilmesi mümkündür. Üretan grubu ile aminin tepkimesi sonucu sadece sübstitüe poliüreler oluşur ve aminlerin oluşumu engellenir. Elde edilen polieter fazı, aktif formdaki herhangi bir katalizörü ve formülasyondaki herhangi bir başka sıvı katkı maddesini içerir. Bu bileşen sadece esnek bir köpükte %100 kullanımla sonuçlanmakla kalmayıp, köpük özelliklerini etkilemeden %30'a kadar köpük formülasyonlara eklenebilir.

Levha süngerlerin kullanılması, tipik glikoliz işleminde SAN parçacıklarının dengesiz dağılımına yol açar. Bu yüzden glikoliz karışımının, SAN'nin filtrelenebilir partikülleri 0,1-1 mm aralığında oluşturduğu kabul edilmelidir. Bunu başarmak için özel bir glikol türü ilave edilmeli ve reaksiyon 170-190°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir (Behrendt ve Naber, 2009). %70'lik dipropilen glikol ve %30'luk gliserol propilen oksit karışımı ile 180°C'de 400 mg KOH/g hidroksil numaralı ürünün bir araya gelmesiyle, aşılanmış polyolün SAN'ın, yaklaşık 5 mm uzunluğunda iğne kristaller oluşturduğu ve kolayca filtrelenebilir olduğu görülmüştür (Peshkov ve diğ., 2011). SAN dağınık halde tutulduğunda sadece %20 oranında uzun zincirli bir polipropilen glikol ilave edilen doğrusal glikoller, 180°C'nin altındaki sıcaklıklarda kullanılmalı ve böylece SAN dağılmaya devam etmelidir. Aksi halde, partikül boyutu 10 μm'yi aştığında, büyük poliüre partikülleri başka bir problem oluşturur. Parçacıklar ne kadar büyük olursa, bunları bir dispersiyon olarak tutmak daha zordur. Parçacıkların ayrılmasıyla, yani poliüre agregatları, kullanılan tepkime

koşulları altında oluşmayacaktır. Sonuç olarak, daha büyük parçacıklar, kullanımdan önce karıştırılması gereken bir çökelti oluşturarak zamanla ayrıldıkça, dağılma dengesiz hale gelecektir. Bu, standart üretim koşulları altında neredeyse olanaksızdır ve bu tür polyollerin mevcut formülasyonlara eklenmesi neredeyse göz ardı edilir.

Yüksek esnekliğe sahip süngerler, MDI temellidir ve polimerde çok daha küçük poliüre yapısal alanlar oluşturur. Rijit bölgelerdeki agregatlar oluşturulduğunda bile parçacık büyüklüğü yaklaşık 20-400 nm arasındadır. Bu yüzden poliürelerin kararlı dispersiyonlarını elde etme problemin çözümü, daha fazla agregasyonun meydana gelmediği tepkime koşullarını bulmaktır. Bu tepkime koşulları, karışımdaki süngerin konsantrasyonuna ve sonuç olarak, içindeki poliürelerin miktarı, tepkime koşullarına, zamana, sıcaklığa ve solvoliz karışımına bağlıdır. Bu karışımda belirli bir miktarda etilen oksit bazlı bileşikler kullanılarak ve alifatik aminlerin bir kısmı ile, yüksek esneklikli çözücülere sahip etilen oksidin kararlı nanodispersiyonlarının daha yüksek bir kısmına sahip bazı doğrusal veya üç fonksiyonlu polieter alkoller ile birlikte elde edilebileceği gösterilebilir. En az bir yıl boyunca depolamada açık kalır (Peshkov ve diğ., 2008). %20'ye varan bu solvoliz karışımlarında yüksek oligo- ve poliüre içeriği nedeniyle ve kısa zincirli bir glikolün küçük bir kısmı, bu tip bir geri dönüşüm polyolü, sadece yaklaşık %20 oranında esnek köpük formülasyonlarında kullanılabilir. Aksi takdirde, bu, son derece gelişmiş cihazlar ve teknolojinin gerekliliği olmadan SAN PHD (poliüre dispersiyon polyolleri) polyollerini üretmek için başka bir sentez yoludur (Peshkov ve diğ., 2008).

Yeni PHD polyolleri üretme süreci ile bu polyollerin yeni uygulama alanları öngörülmektedir. Halen bunları metaller ve deri için kaplama alanında temel bir malzeme olarak kullanmak için araştırmalar yapılmaktadır (Peshkov, 2008). Bu oligoüre partikülleri, elde edilen poliüre-poliüretanların termo-mekanik özelliklerini belirleyen, 20 nm genişliğinde ve yaklaşık 300 nm uzunluğunda boyutlara sahip kararlı alanlar oluşturan polimer yapısı relaksiyon spektrometresi ve atomik güç mikroskopu (AFM) ile gösterilebilir. Sabit alan yapısına ve içeriğine bağlı olarak camsı geçiş sıcaklıkları 100-180°C arasında bulunmuştur (Behrendt ve Naber, 2009).

1.7. Literatür Araştırması

PU esnek köpük uygulamaları için yıllık gerçek durum (AB ve Türkiye) incelendiğinde Avrupa Birliğindeki toplam üretim hacmi 750000 ton iken üretimden gelen PU atıkları yaklaşık 145000 ton olduğu tespit edilmiştir. Türkiye'de ise üretim hacmi 100000 tona yaklaşırken üretimden gelen PU atıkları yaklaşık 20000 tonu bulmaktadır. Genel olarak incelediğimizde toplam oranın yaklaşık %20'si üretim hacminde israfa neden olmaktadır.

Son yıllarda, dünyada PU malzemeleri hem yapılan çalışmalarla hem de yapılan araştırmalarla birlikte ciddi bir şekilde geliştirilmiştir ve poliüretanın çok yönlü polimerlerden biri olduğu kanıtlanmıştır. Atıklar için alınan yasal önlemler, maliyetlerin artması ve çevresel konulara ilişkin halkın bilinçlenmesiyle birlikte, PU'nın geri dönüşümü günümüzde önemli bir konu haline gelmiştir. Kimyasal geri dönüşümde, üretan bağları, uygun bir reaktif ile polimer zincirinin polyollerini serbest bırakarak parçalanabilir. Literatürde yer alan süreçler PU'nun polyol ve aromatik ürünlerden oluşan sıvı bir karışıma dönüştürülebilen hidroliz, hidroglikoliz, glikoliz, aminoliz veya metanoliz temelinde tarif edilmiştir.

Glikoliz prosesinde poliüretan zinciri, bir katalizör yardımıyla üretan bağının düşük molekül ağırlıklı glikollerle ardışık olarak transesterifikasyon tepkimeleriyle bozundurulur. Diğer tepkime değişkenleri arasında, katalizör seçimi, geri kazanılan ürünlerin özelliklerini ve bozunmanın zamanını etkileyen önemli bir faktör olarak göze çarpmaktadır. Son yıllarda, glikoliz prosesinde spesifik organometalik katalizörler kullanılmıştır. Özellikle endüstriyel ölçekli proseslerin geliştirilmesinde ve yürütülmesinde organometalik bileşikler arasında titanyum (IV) bütoksit seçici olarak bildirilmiştir. Bu tez çalışmasında da farklı katalizörlerin etkileri glikoliz için incelendiğinden, literatürde glikoliz ile ilgili yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Wu ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, atık araçların geri dönüşümü için yararlı veriler sağlamak adına esnek PU'nın glikolizini incelemişlerdir. Glikoliz deneylerini, atmosferik basınç altında ve izotermal koşullar altında (220°C) gerçekleştirmişlerdir. Çözücü ve katalizör olarak sırasıyla dietilen glikol (DEG) ve potasyum asetat (KOAc) kullanmışlardır. Bu çalışmada öncelikle esnek PU süngerin glikolizi gerçekleştirilmiş, glikoliz ürünleri saflaştırılarak ürünlerin analizleri yapılmıştır.

Çalışmada kullanılan koşullar, DEG ve katalizör (KOAc) ile oluşturulan farklı formülasyonlar ile oluşturulmuştur. Farklı çalışma koşullarında yapılan glikoliz sonucunda optimum tepkime şartları DEG/PU (kütlece %) = 150, KOAc/PU (kütlece %) = 1, kütlece PU = 280,12 g olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada polyol içeren ürünler genellikle 245-260°C'de elde edilmiştir (Wu ve diğ., 2003).

Molero ve arkadaşları esnek poliüretan süngerlerin farklı katalizörlerle aktivitelerini bölünmüş fazda yürütmeyi denemişlerdir. Bunun için molekül ağırlığı 3500 olan polieter polyolden üretilen süngerleri 5-25 mm çapında hazırlamışlardır. PU köpüğü çözücü (DEG) ve bir katalizör varlığında 1:1,5 oranında karıştırarak tepkimeyi gerçekleştirmişlerdir. Besleme ve tepkime esnasında sıcaklığı 189°C'de tutmuşlardır. Katalizör olarak dietanolamin (DEA), titanyum (IV) bütoksit, potasyum oktoat ve kalsiyum oktoat kullanarak değişimleri gözlemlemişlerdir. Bölünmüş fazlı glikolizde, geri kazanılan polyolün çoğunlukla üst fazda bulunduğu iki faz elde edilmiştir. GPC kromatogramlarından tepkime ilerledikçe poliüretan yapısının glikol ile bozunduğu ve daha küçük fragmanlara (üretan oligomerleri) dönüştürüldüğü bununla birlikte polyolü tepkime ortamına verdiği görülmüştür (Molero ve diğ., 2006).

Yeni maddeler de dahil olmak üzere, incelenen tüm katalizörler, poliüretan zincirinin tamamen parçalanmasını sağlayarak, katalize edilmemiş sürece karşı ayrışma oranını belirgin şekilde artırdığı görülmüştür. Katalizör kullanılmadığında glikol, sadece sıcaklığın etkisi ile polyolün kısmi olarak geri kazanılmasına izin verdiği tespit edilmiştir. Literatürle uyumlu olarak (Simioni ve diğ., 1987; Simioni ve Modesti, 1991) titanyum alkoksit, katalizör olarak glikoliz işlemlerine başarıyla uygulanabilir ve poliüretan zincirinin tamamen bozunmasına ulaşabilir. Bununla birlikte, DEA varlığında gerçekleştirilen glikoliz ve her iki oktoat, titanyum bileşiği ile olan işlemden daha hızlı kaybolma oranını gösterir. Katalizörler olarak alkoksitlerin genel aktivitesi çeşitli faktörlerin sonucu olarak açıklanmıştır (Stanton ve Gagne, 1997). Bunların en önemlileri, orjinal ligandların reaktanlarla tepkime kabiliyeti, eşzamanlı tepkimeler üzerindeki etkileri ve tepkime ortamındaki özel çözünürlükleridir. Çözünürlük problemi, amfifilik moleküller oldukları için karboksilik asit grubunun hidrofilik kısmı temsil ettiği ve hidrokarbon parçasının hidrofobik olanı temsil ettiği için oktoatlar içinde çözülür. Bu etkilere ek olarak, titanyum bütoksit kararlılığı,

nem, oksijen veya sıcaklıktan etkilenerek DEA ve oktoatlar gibi daha kararlı katalizörlere karşı aktivitesini azalttığı görülmüştür (Molero ve diğ., 2006).

Endüstriyel ölçekte uygulanmaya uygun bir polyol geri kazanma sürecinin tasarlanması için, üst fazdaki polyol içeriği mümkün olduğunca yüksek olmalı ve karmaşık saflaştırmalardan kaçınılmalıdır. Üst fazdaki polyol konsantrasyonu da kullanılan katalizörün bir fonksiyonu olarak değerlendirilmiştir. Beklendiği gibi, polyolün ortaya çıkışı oligomer kaybolmasına paralel olarak gerçekleşmektedir. Katalizörün yokluğunda tüm katalizli tepkimeler en yüksek seviyeye ulaştığında, yani toplam polyol dönüşümüne ulaşır. Polyolün tepkime ortamına bırakılması bittikten sonra, katalizlenmiş süreçler için üst fazda yüksek polyol konsantrasyonu gözlenir. Tüm durumlarda ağırlıkça %80'den fazladır. PU matrisinden elde edilen polyolün molar oranı ve üretilen yan ürünler 1:1 olmasına rağmen, her biri farklı molekül ağırlıkları nedeniyle gözlenen ağırlık yüzdeleri arasında büyük bir fark vardır. Bu gerçek, bozunma mekanizmasının değişmesine bağlı yan ürünlerdeki bir değişimin (yani, glikoliz trans-reaksiyonları yerine hidrolizin), polyolün ağırlıktaki konsantrasyonuna kuvvetli bir şekilde etki etmediğini gösterir. Bu nedenle son konsantrasyon, çalışmada kullanılan katalizör tipi ile önemli ölçüde değişmez. Ek olarak, polyol konsantrasyonu temel olarak glikoliz ajanındaki çözünürlüğüne bağlıdır. Polyol konsantrasyonu, kullanılan katalizörün bir fonksiyonu olarak yaklaşık %5 oranında değişir. Tepkimenin ilk aşamalarında, DEA'nın PU bozunmasında daha aktif olduğu görülmekle birlikte potasyum oktoat son polyol konsantrasyonuna ve DEA için gerekli olan süreye benzer bir süre içinde ulaştığı rapor edilmiştir (Molero ve diğ., 2006).

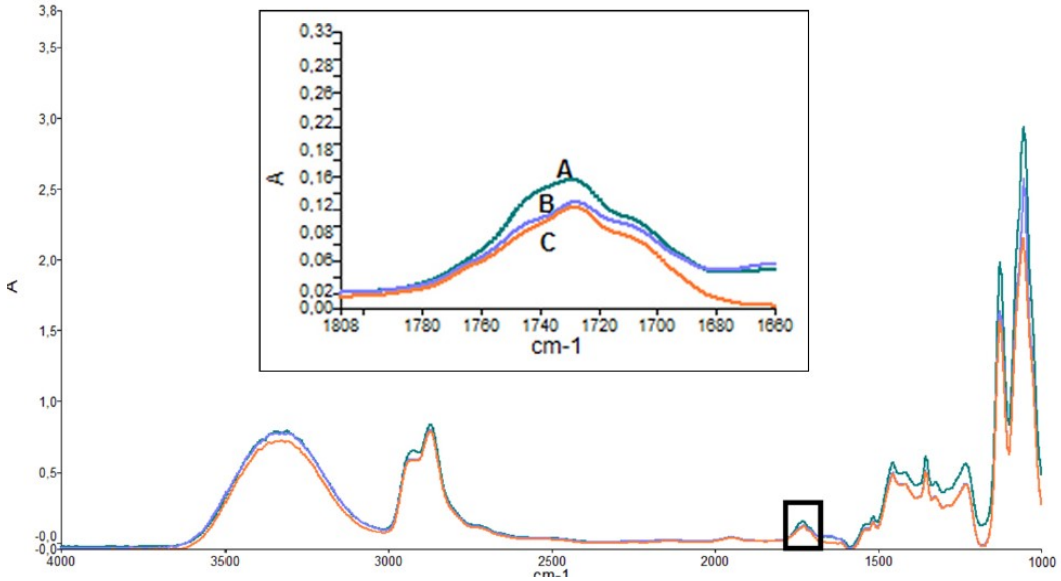
Santos ve arkadaşları bir başka çalışmalarında, esnek poliüretan köpüklerden polyolün geri kazanımı amacıyla glikoliz işlemini kullanarak farklı katalizörleri denemişlerdir. Bu amaçla poliüretan ve dietilen glikol (DEG) gibi bir çözücü, bir katalizör varlığında üç saat boyunca 200°C'de ve azot atmosferi altında tutulmuştur. Katalizör olarak monoetanolamin (MEA), dietilamin (DEA), baryum asetat ($Ba(Ac)_2$), çinko asetat ($Zn(Ac)_2$), potasyum asetat (KAc), dibütil kalay dilaurat (DBTDL), bütil kalay oksit (BTO), hidroksi bütil kalay oksit (HBTO) kullanılmıştır (Santos ve diğ., 2013). Yoğunluğu 32-35,4 kg/m^3 ve basma dayanımı 100,3-109,1 kPa olan atıklar bu çalışmada kullanılmıştır. Aynı çözücü içerisinde kullanılan farklı

katalizörlerle son ürünlerin viskoziteleri incelenmiştir. Çalışmada farklı katalizörlerin kullanılmasıyla depolimerizasyon tepkimesi değerlendirilmiş ve FT-IR spektrofotometre ile 1729 cm^{-1} civarında üretan bağ bandının azaldığı gözlemlenmiştir (Tablo 1.5).

Tablo 1.5. 1 ve 3 saatlik reaksiyonlarda hesaplanan üretan bağ bandı alanı ve FT-IR spektrumları ile hesaplanan azalma yüzdesi

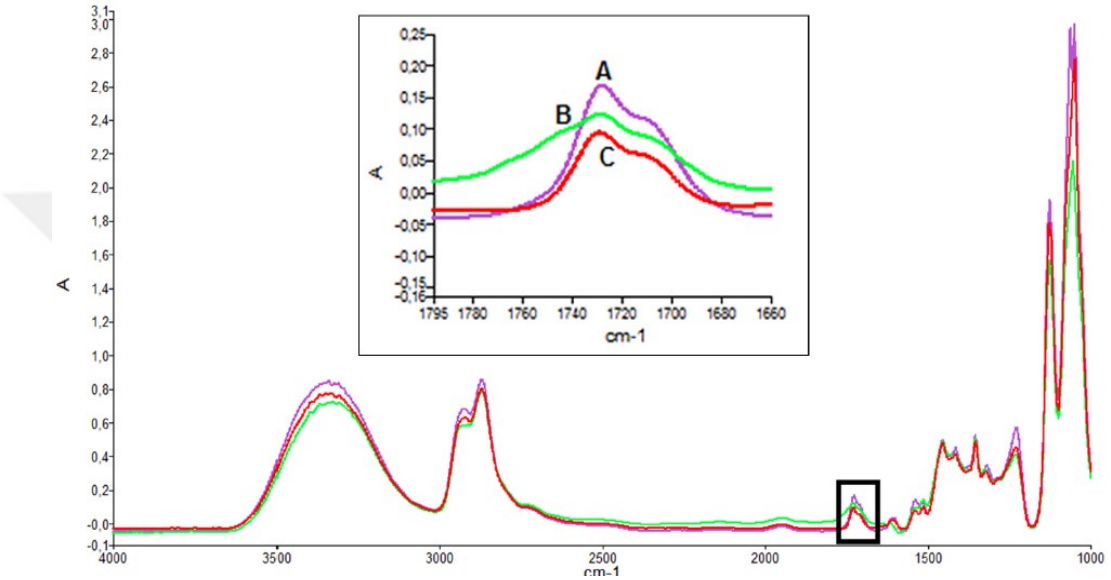
Katalizör (1%, w/w)	$Alan_{NHCOO}$ (A. cm^{-1}) 1 saat	$Alan_{NHCOO}$ (A. cm^{-1}) 3 saat	Alandaki azalma (%)
MEA	5,8492	4,3776	25
DEA	12,6361	10,4319	17
$Ba(Ac)_2$	7,6209	6,2503	18
$Zn(Ac)_2$	5,3255	2,7747	48
KAc	8,0745	6,0749	25
DBTDL	8,0912	7,8033	4
HBTO	6,2018	5,3066	14
BTO	9,9896	9,0500	9
Katalizörsüz	16,2286	15,9010	2

FT-IR ile yapılan izlemeler sonucunda üretan bağ bandı (1729 cm^{-1}) azalmasının iki saatlik reaksiyon süresine kadar daha belirgin hale geldiği görülmüştür (Şekil 1.25). Ayrıca bu sonuçlar viskozite verileriyle uyumlu olduğu ve depolimerizasyon reaksiyonun 2-3 saat arasında gerçekleştiğini göstermiştir.



Şekil 1.25. MEA katalizörü ile reaksiyonun FT-IR spektrumu, 1h (A), 2h (B) ve 3h (C)

Test edilen tüm katalizörler, en iyi depolimerizasyon oranını üreten çinko asetat ile polyol karışımı oluşumunun olduğunu göstermiştir. Depolimerizasyon tepkimesi için katalizör veriminin DBTDL < BTO < HBTO < DEA ≈ $Ba(Ac)_2$ < MEA ≈ KAc < $Zn(Ac)_2$ şeklinde gerçekleştiği görülmüştür. Bu çalışma, metalik katalizörlerin geleneksel amin katalizörlerine göre daha yüksek verimlilik gösterdiğini ispatlamıştır (Santos ve diğ., 2013), (Şekil 1.26).



Şekil 1.26. Farklı katalizör ile yapılan reaksiyonun FT-IR spektrumu, DEA (A), MEA (B) ve $Zn(Ac)_2$ (C)

1.8. Süngerlerin Karakterizasyon Yöntemleri

Bu tez çalışması kapsamında, geri dönüşüm ürünlerine GPC ve FT-IR analizi yapılmıştır. Elde edilen karışımdan sünger üretilmiş ve süngerlerin ısıl özellikleri TGA analizi ile, mekanik özellikleri çekme testi ile ve morfolojik analizleri de optik mikroskopla yapılmıştır. Bu nedenle bu testlerle ilgili genel bilgiler bu bölümde verilmiştir.

1.8.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FT-IR)

İnfrared spektroskopisi çok çeşitli organik, inorganik ve biyolojik örneklerin yapılarının açıklanmasında kullanılan çok yönlü bir analitik tekniktir (Puviarasan ve diğ., 2002; Nakamoto, 2009; Gremlich ve Yan, 2001; Rockley ve diğ., 1980). IR spektroskopisinin temeli örnek tarafından absorplanan ışığın dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçülmesidir. IR ölçümleri transmitans veya reflektans olarak

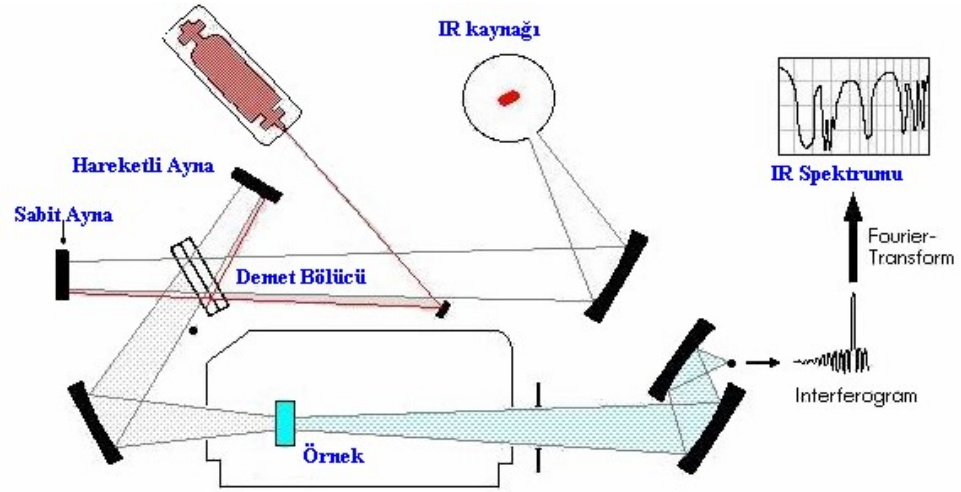
yapılabilmektedir. Transmitans daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Stuart, 2004). IR ışığının dalgaboyu aralığı 0,78-1000 μm (12500-10 cm^{-1} dalgasayısı)'dir. Bu aralık yakın (12500-4000 cm^{-1}), orta (4000-100 cm^{-1}) ve uzak (100-10 cm^{-1}) infrared şeklinde bölünür. En çok kullanılan yakın ve orta IR bölgesidir (McKellar ve Appadoo, 2008).

İnfrared spektroskopisi değişik fonksiyonel grupların bulunup bulunmadığını belirlemede kullanılan basit ve hızlı bir aletli tekniktir. Bütün spektroskopilerde olduğu gibi IR spektroskopisi de moleküllerin ya da atomların elektromanyetik ışınla etkileşmesine dayanır (Turhan, 2008).

IR spektrometresi, ışık kaynağı, monokromatör ve dedektör olmak üzere üç ana kısımdan oluşur. IR spektrometrede, kaynaktan çıkan ışınlar küresel aynalar yardımıyla ikiye ayrılarak, yarısı numuneden diğer yarısı ise referanstan (genellikle hava) geçirilir. Referans ışını ve numuneden geçen ışın, monokromatörde dalga boylarına göre ayrılarak, dedektör üzerine düşer ve elektrik sinyaline çevrilir (Derelli, 2011).

Fourier dönüşümlü infrared cihazlarında monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Başka bir tanımla, bu tür uygulamada spektrum, frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram adını alır. İnterferogram, alışılan absorpsiyon spektrumunun fourier transformudur. Cihazda bulunan bir bilgisayarda ters fourier transformu adını alan bir matematiksel işlemle interferogram frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürülür. Böylece alışılan türdeki absorpsiyon spektrumu elde edilir (Turhan, 2008). Bilgisayarın bir başka rolü de, zaman ölçeğindeki spektrumu birçok kez elde etmek, bu bilgiyi belleğinde biriktirmek ve böylece toplam sinyalin elektronik gürültüden bağımsız bir şekilde ölçümünü almaktır. Bu tür cihazlarda Michelson interferometresi adı verilen bir düzenek kullanılır (Yıldız ve Genç, 1993). FT-IR spektroskopisinin IR spektroskopisine pek çok üstünlükleri vardır. Her dalga boyunu tek tek taramak gerekmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir. Yarık veya prizma kullanılmadığı için duyarlılık değişmeden yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir; özetle hız ve duyarlılık açısından FT-IR

spektroskopisinin belirgin bir üstünlüğü vardır. Diğer taraftan spektrum dijital bir şekilde kayıt edildiğinden bir karışımın analizinde bileşenlerden birinin spektrum verileri karışımın spektrum verilerinden çıkarılarak diğer bileşenleri spektrum verileri elde edilebilir (Erdik, 1996), (Şekil 1.27).



Şekil 1.27. FT-IR spektrometresinin şematik gösterimi

1.8.2. Jel geçirgenlik kromatografisi ile mol kütlelerinin belirlenmesi (GPC)

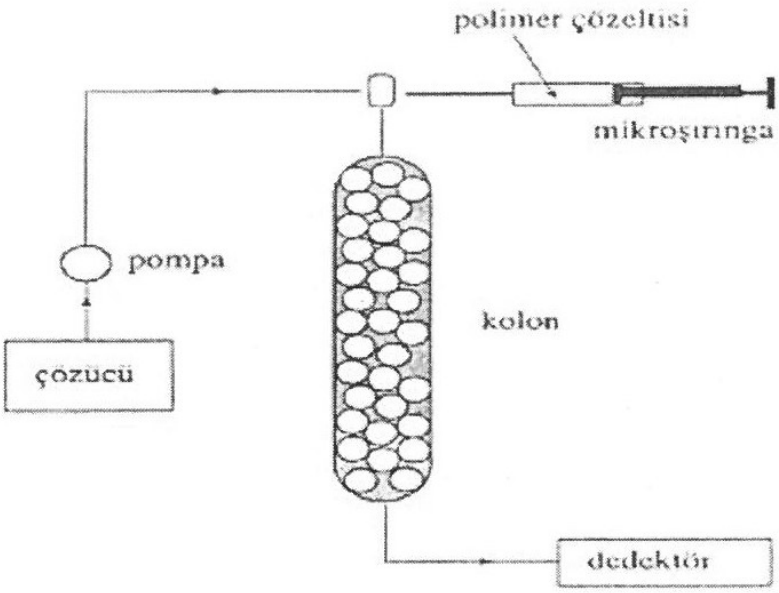
Polimer bazlı herhangi bir malzemeyi tanımlamak ve kontrol edebilmek için farklı karakterizasyon yöntemlerini kullanmak gerekmektedir. Polimerlerin karakterizasyonu için önemli bir ölçütlerden bir tanesi de polimerlerin molekül kütleleridir. Polimerlerin molekül kütleleri son grup analizleri, ışık saçılma yöntemi, ultra santrifüj yöntemi, viskozite yöntemi ve jel geçirgenlik kromatografisi gibi farklı yöntemlerle belirlenebilir (Kişmir, 2007; Kangallı, 2007).

Osmotik basınç, ışık saçılma, ultrasantrifüj gibi yöntemlerle yüksek mol kütlelerine sahip polimerlerin mol kütleleri ölçülebilir (Saçak, 2002). Ancak daha iri moleküllü, zor çözünen ve buhar fazına geçemeyen polimerlerin mol kütlelerini belirlemek kolay değildir. Mol kütlelerinin deneysel olarak bulunabilmesi için polimerlerin çözelti haline getirilmesi gereklidir. Bu nedenle mol kütlesi belirlenmek istenen polimerin aynı zamanda iyi bir çözücüsü de bulunmalıdır (Ay, 2007).

Bu amaçla jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) polimerleri ayırma kolonundan geçirerek molekül büyüklüklerine göre ayırma amacıyla fazlaca kullanılan bir yöntemdir (Saçak, 2002; Kangallı, 2007).

Ayırma kolonu belli bir büyüklüğün altındaki moleküllerin içlerine girmesine izin veren küçük gözeneklere sahip küresel taneciklerle doldurulur. Polimer çözeltisi kolona verildiğinde küre gözeneklerine girebilecek küçüklükteki polimer molekülleri gözeneklerin içerisinden dolaşarak ilerleyeceğinden daha uzun yol alır ve böylelikle kolonun altına ulaşırlar. Küre gözeneklerine giremeyecek kadar büyük olan polimer molekülleri ise kürelerin etrafından geçerler ve daha kısa bir yol izleyerek kolonun çıkışına ulaşırlar. Bu nedenle, kolonun altından önce iri polimer molekülleri ayrılır.

Ayırma kolonları genellikle 1 mm çapında olup uzunluğu dolgu maddesinin türüne göre 3-30 cm arasında değişen çelikten yapılmış olan malzemelerdir. Kolonu doldurmada daha çok çapı 10-100 mm olan cam ya da çapraz bağlı polistiren küreler kullanılmaktadır (Delibaş, 2008), (Şekil 1.28).



Şekil 1.28. GPC'nin sistematik gösterimi

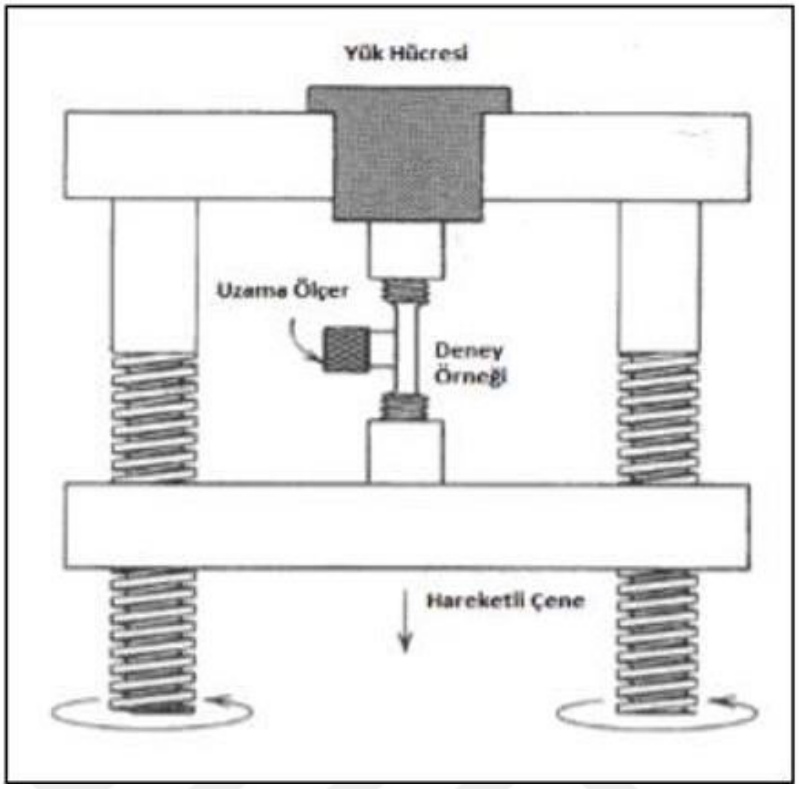
Kolondan ayrılan çözeltinin bir dedektörde izlenmesiyle ölçümler alınır. Bunun için iki tip dedektör kullanılır. Diferansiyel refraktometre yaygın olarak kullanılan bir dedektör sistemidir ve çözücü ile çözeltinin kırılma indisi farkını ölçer. Kırılma indisi farklarının zamana karşı grafiğe geçirilmesi ile doğrudan polimerlerin mol kütlesi dağılım eğrisi elde edilir. Dedektör olarak UV spektrofotometresi de kullanılmaktadır. Bu durumda spektrofotometre uygun bir dalga boyuna ayarlanır. Ölçümlerden elde edilen absorbans değerleri zamana karşı grafiğe alınarak mol kütlesi dağılım eğrisi çizilir.

Jel geçirgenlik kromatografisinde kullanılan ayırma kolonları önceden belirli bir polimer-çözücü sistemine tanıtılmalıdır, yani çözücü sistemine kalibre edilmelidirler. Kalibrasyonun yapılabilmesi için bir polimer mol kütlesi açısından tek dağılımlı örneklerinin hazırlanması ve her bir franksiyonun çözeltisinin kolondan atılarak alıkonma hacimlerinin veya alıkonma sürelerinin belirlenmesi gerekir. Alıkonma hacimleri veya alıkonma süreleri mol kütlelerinin logaritmalarına karşı grafiğe alınarak kalibrasyon eğrisi çizilir. Mol kütlesi bulunacak olan polimer örneği, kolondan geçirilir ve alıkonma süresi bulunur. Daha sonra kalibrasyon eğrisi üzerinden alıkonma süresine karşılık gelen mol kütlesi okunur (Saçak, 2002).

1.8.3. Çekme testi

Çekme testi, sabit gerilim altında polimerlerin sergilediği gerilim değişiminin ölçüldüğü mekanik bir testtir. Malzemelerin uygulanan statik yük altında sergiledikleri deformasyon davranışlarına göre sınıflandırılması ve özelliklerinin belirlenmesi için çekme testine sıklıkla başvurulmaktadır. Çekme testi, universal test cihazlarında alt ve üst çenelere örneğin yerleştirilmesi, ekstensometre gibi yardımcı cihazlar kullanılarak malzemenin uzaması ve bu uzamaya karşılık gösterdiği direncin kuvvet cinsinden ölçülmesiyle yapılmaktadır. Tipik bir çekme testi cihazı Şekil 1.29`da verilmiştir.

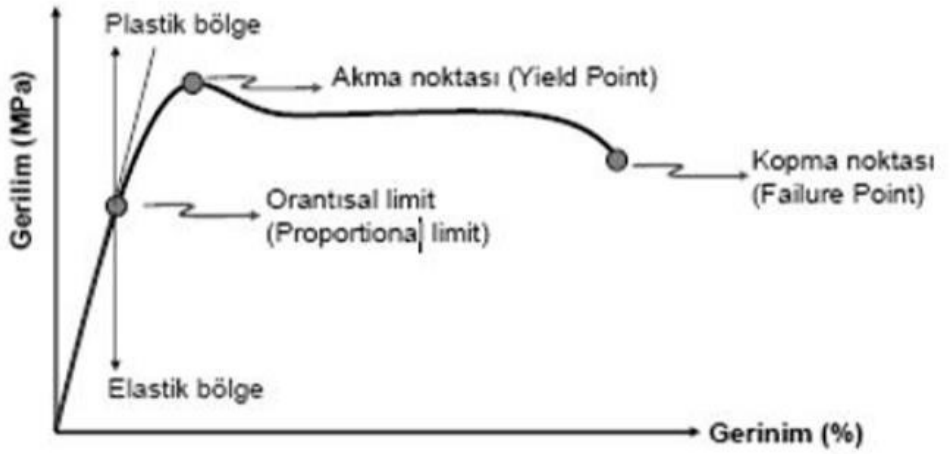
Çekme testinden genel olarak elde edilen bilgiler, akma, çekme ve kopma dayanımları, kopma uzama değerleri ve elastiklik modülüdür.



Şekil 1.29. Çekme testi cihazı

Test sonucunda, uygulanan deformasyon ile numunenin gerilim-gerinim (stress-strain) verileri grafiğe aktarılır. Uygulanan kuvvet, uygulanan yüzey alanına bölündüğünde gerilim verileri elde edilir.

Termoplastik malzemelere ait örnek bir gerilim-gerinim eğrisi Şekil 1.30`da verilmiştir. Çekme testinden elde edilen gerilim-gerinim eğrisi altında kalan alan "tokluk" olarak tanımlanmakta ve bu değer numuneyi kırmak için gerekli olan enerjiyi ifade etmektedir. Genel olarak numuneler düşük gerilim değerlerinde elastiklik özelliklerini korumaktadırlar, bu durumda elde edilen deformasyon değerleri kalıcı olmamakta ve yük ortadan kaldırıldığında malzeme ilk boyutuna geri dönmektedir. Grafiğin lineerlikten sapmaya başladığı nokta "orantısal limit" olarak adlandırılmaktadır. Bu noktadan sonraki deformasyonlar numunenin viskoz özelliğinden dolayı kalıcı olmaktadır. Grafik üzerinde "akma noktası" olarak tanımlanan noktaya gelindiğinde numunede oryantasyondan dolayı boyun oluşumu meydana gelmektedir.



Şekil 1.30. Tipik bir termoplastik polimer gerilim-gerinim eğrisi

Denklik 1.5'de bulunan "σ" gerilimi (MPa), "F" uygulanan kuvveti (N), "A" ise malzemenin başlangıçtaki kesit alanını (mm^2) ifade eder;

$$\sigma = F \div A \tag{1.5}$$

Gerinim değeri ise Denklik 1.6'da verildiği gibi, başlangıçtaki boyu ile anlık uzama boyundaki farkın, başlangıçtaki boyuna oranıyla hesaplanmaktadır. Hesaplanan değer yüz ile çarpıldığında ise yüzde uzama değeri bulunmaktadır.

Denklik 1.6'da bulunan "ε" uzamayı, "L_0" uzama bölgesindeki ilk boyu (mm), "L" ise uzama bölgesinde oluşan uzunluğu (mm) ifade etmektedir;

$$\varepsilon = (L - Lo)/Lo = \Delta L / Lo \tag{1.6}$$

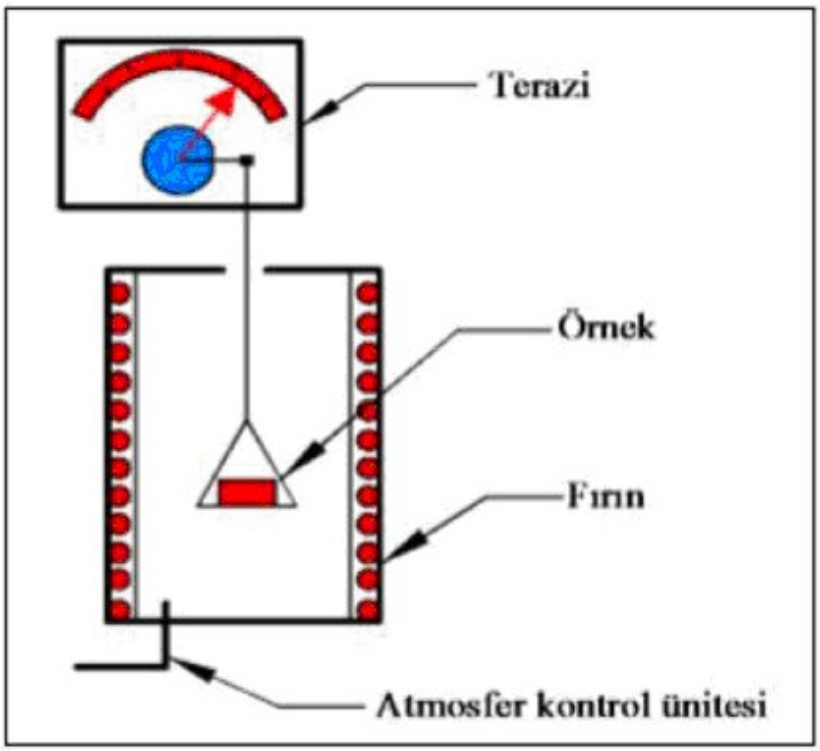
Elastik modül gerilim-gerinim eğrisinde, elastik bölgedeki doğrunun eğiminden hesaplanmaktadır. Bu değer gerilimin gerinime oranıyla bulunabilmektedir. Denklik 1.7'de bulunan "E" elastisite modülünü (MPa), "Δσ" gerilim farkını, "Δε" ise gerinim farkını ifade etmektedir;

$$E=\Delta\sigma/\Delta\varepsilon \tag{1.7}$$

1.8.4. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz yapılırken kontrollü bir atmosfer altında (hava, azot) numunenin kütlesinde meydana gelen değişim zamanın ve/veya sıcaklığın bir

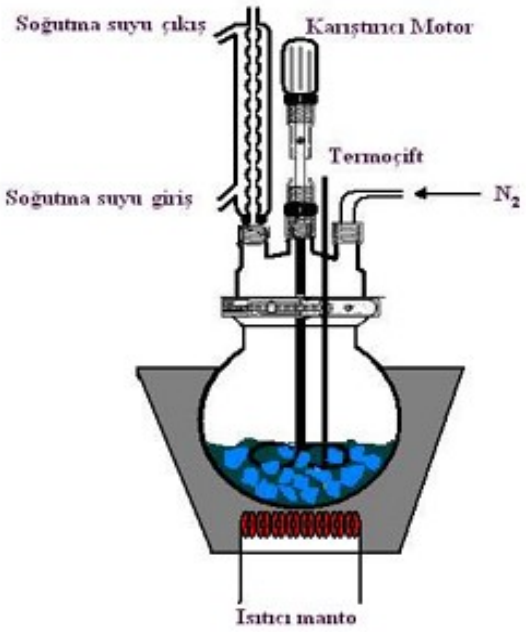
fonksiyonu olarak kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin, zamana, sıcaklığa ve atmosferdeki değişimine karşı çizilen grafiği, termogram veya ısıl bozunma eğrisi olarak adlandırılmaktadır (Şekil 1.31).



Şekil 1.31. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik gösterimi

2. MALZEME VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında kullanılan deney düzeneği Şekil 2.1'de ve çalışmada kullanılan ürünlerin özelikleri de Şekil 2.2'de verilmiştir. Geri dönüşüm tepkimelerinde kalay oktoat, kalsiyum zeolit, sodyum zeolit ve titanyum (IV) bütoksit olmak üzere dört farklı katalizör kullanılmıştır. Her bir katalizör için genel yöntem verilmiştir. Deneyleri yapmak için bir behere (100 mL) DEG (200 g) tartıldı. Üzerine belirlenen oranlarda (0,3, 0,6, 1,2 g) katalizör eklendi. Önceden kırpık haline getirilen 60 yüksek yük taşıma kapasiteli (HLB) süngerler 100 g'lık paylar halinde kullanıldı. JSR marka ısıtıcı üzerine yerleştirilen yağ banyosu ısınması için açılarak sıcaklığın 120°C'ye gelmesi sağlandı. 120°C'de DEG ve katalizör karışımı dört boyunlu tepkime balonuna (1000 mL) ilave edildi. Tepkime ortamı 189°C'ye geldiğinde ise önceden tartılan PU süngerler (100 gr) her dakikada 2'şer gram olacak şekilde 50 dakika boyunca ortama eklendi. Deney süresince ortam 713 rpm'de devamlı karıştırıldı. 50 dakikalık ekleme sonunda 15., 45., 90. ve 150. dakika sonlarında numune alınarak fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre (FT-IR) analizi yapıldı. Bu test ile yeni bağların oluşup oluşmadığı ve üretan bağ bandı yüksekliğinin azalması takip edildi. Deney sonunda (45 dk sonra) elde edilen ürünler soğumak üzere 1 gece bekletildi. Bekleme süresinden sonra ürünler süzülerek son ürünler için tekrar FT-IR analizi yapıldı. Elde edilen tüm ürünlere jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) analizi yapıldı. GPC analizi hizmet alım yöntemi ile Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuarında gerçekleştirildi. Daha sonra elde edilen ürünlerden poliüretan köpük üretildi. Köpük üretiminde geri dönüşüm polyolü %1, %3 ve %5 oranlarında kullanıldı. %5 oranında geri dönüşüm polyolü kullanıldığında ürün oluşumu gözlenmedi.



Şekil 2.1. Glikoliz düzeneği

Tablo 2.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

Malzeme	Ticari Adı ve Firma	Özellikleri
DEG	Dietilen Glikol, İzomer Kimya	DEG (Dietilen Glikol); renksiz, kokusuz, higroskopik sıvı halinde bulunan organik bir bileşiktir. Spesifik Gravite 20°C/20°C 1,117-1,120 - ASTM D40
Ca-Zeolit	Kocaeli Üniversitesi	
Na-Zeolit		
Kalay Oktoat	Kosmos 29, Evonik	Yoğunluk : 1.25 g/cm^3 20°C Metot: DIN 51757
Titanyum (IV) Bütoksit	Titanyum (IV) Bütoksit, Merck	Sıvı kıvamında
Esnek Poliüretan Sünger	60 HLB, Marfom Sünger	58 kg/m^3, %40 Sertlik 837 N

Product Type	Structure Type	Major Cation	Pore Size	Chemical Composition
5A	A	Ca^{2+}	5 A°	$Ca_{4.5}Na_3[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]$
13X	X	Na^+	10A °	$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}].27$

Marfom Sünger A.Ş. Ar-Ge laboratuarında elde edilen geri dönüşüm polyolleri ile yeniden poliüretan sünger denemeleri yapıldı. Sünger denemeleri için geri dönüşüm polyollerinden 1 ve 3 pay kullanılarak 24 farklı deneme gerçekleştirildi. Formülasyonlar doğrultusunda laboratuar şartlarında sünger üretimi belli boyutlarda kalıplar içinde yapılabilir. Tez çalışmasında sünger üretimi 15x25 cm'lik kalıpta gerçekleştirildi. Karışımın kalıba yapışmasını önlemek için ve kalıptan kolaylıkla çıkarabilmek amacıyla kalıbın içi tamamen 15x40 ve 25x40 cm boyutundaki kağıt ile kaplandı. Plastik bir beherde (1 L) hassas terazide ilk önce polyoller tartıldı. Daha sonra üzerine sırasıyla formülasyonda belirtilen miktarlarda silikon ve kalay ilave edildi. Ayrı bir beherde su ve aminler tartıldı ve karıştırmadan önce üzerine polyol eklendi. Farklı bir cam behere (1 L) gerekli miktarda TDI tartıldı. Polyol içeren beher 15 saniye 2000 rpm'de karıştırıldı. Bu süre sonunda TDI bu karışımın içine hızlı bir şekilde ilave edildi ve 5-7 saniye daha karıştırılarak hızlı bir şekilde kalıp içerisine döküldü. Döküldüğü andan itibaren tepkime süresi başlatılarak kaydedildi. Reaksiyon bittikten sonra kalıp içerisinde 15 dk bekletilen sünger kürleme için kalıptan çıkarılarak 18 saat bekletildi. Elde edilen PU süngerler kesilerek, kalite laboratuarında yoğunluk, yırtılma, kopma (çekme) ve kopma-uzama testleri yapıldı (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. PU süngerlerin kutu denemeleri

2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FT-IR)

Deneyler esnasında dönüşümlerin gerçekleşip gerçekleşmediği FT-IR analizleri ile takip edilmiştir. Bu analiz Perkin Elmer Spectrum 100 model infrared spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin kimyasal yapılarını ve etkileşimlerini incelemek için 4000-650 cm^{-1} dalga boyu aralığında FT-IR spektrumları elde edilmiştir. Şekil 2.3'de analizlerin gerçekleştirildiği FT-IR cihazının genel görünümü verilmiştir.



Şekil 2.3. FT-IR cihazı

2.2. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) polimerlerin Mn, Mw, Mw/Mn değerlerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Seçilen kolona göre Mn ve Mw bin-milyon aralığında belirlenebilmektedir. Cihaz UV dedektör, RI dedektör, ışık saçılımlı (LS) dedektör, isokratik pompa, degasser, otosampler ve sıcaklık kontrol ünitesinden oluşmaktadır. Agilent 1200 marka cihazda elde edilen ürünlerin molekül ağırlığı dağılımı ve 15. dakikada (polyol piki) oluşan pikin altında kalan alanlar karşılaştırılmıştır. (Şekil 2.4). Çalışma şartları; sağ ve sol kolonlar 25ºC, başlangıç basıncı 90,1 bar ve bitiş basıncı 99,7 bar olarak ölçüldü. Akış 1000 ml/dk olarak ayarlandı.



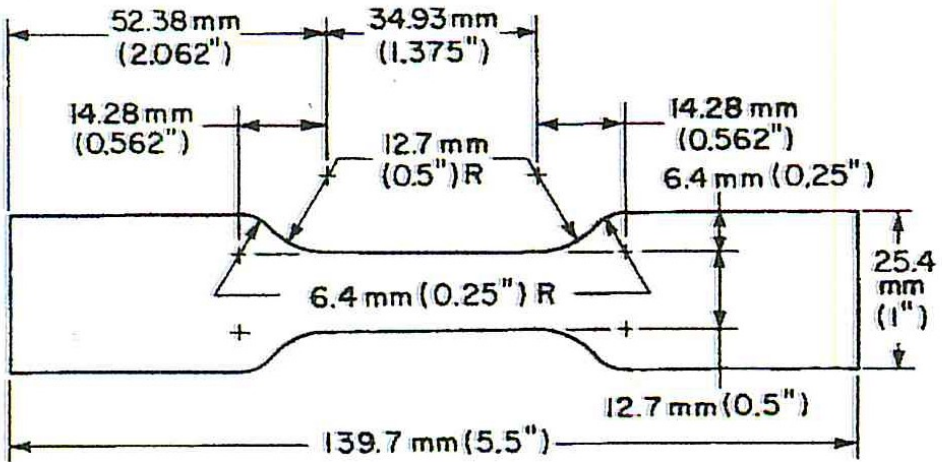
Şekil 2.4. Jel geçirgenlik kromatografi cihazı

2.3. Çekme Testi

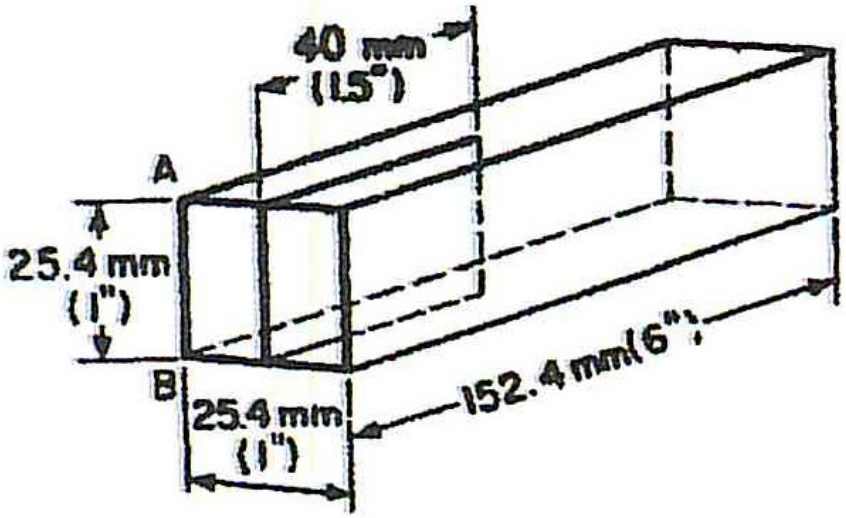
Yırtılma, kopma (çekme) ve kopma-uzama testleri Zwick Roell Z005 markalı cihaz kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 2.5). Testler için alınan numune boyutları Şekil 2.6 ve Şekil 2.7'de belirtilmiştir.



Şekil 2.5. Zwick Roell Z005 cihazı



Şekil 2.6. Kopma (çekme) ve kopma-uzama için numunenin alınması



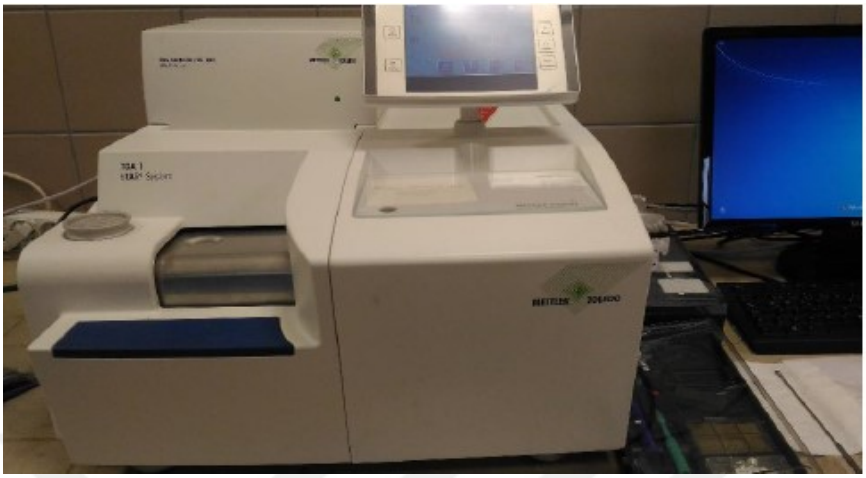
Şekil 2.7. Yırtılma için numunenin alınması

Kopma (Çekme) testi 0,5 N ön yük ve 8,3 mm/s test hızı ile 0,1 N ön yük ve 50 mm/min test hızı ile gerçekleştirilmiştir.

2.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Süngerlerin ısıl bozunmalarının takibi için termogravimetrik analiz (TGA) yapıldı. Filmlerin ısıl bozunma sıcaklıkları ve kalıntı miktarları Mettler Toledo TGA 1 marka cihaz ile belirlendi. Analizler azot atmosferi altında 25°C ile 600°C arasında dakikada 10°C'lık artış hızında gerçekleştirilmiştir. Her bir numune için cihaz verilerinden başlangıç bozunma sıcaklığı (T_{onset}), bozunmanın bittiği sıcaklık (T_{endset})

ve maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) değerleri belirlendi. Deneylerde elde edilen ürünler için kullanılan TGA cihazı Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. TGA cihazı

2.5. Gözenek Dağılım Cihazı

Elde edilen ürünlerin gözenek yapısı Microdirect marka dijital mikroskop ile belirlendi (Şekil 2.9). Portable Capture HD programı kullanılarak gözenek ölçümü normal oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Burada süngerdeki gözenek dağılımındaki farklılığı gözlemlemek amaçlanmıştır.



Şekil 2.9. Sünger gözenek dağılımı optik mikroskobu

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Karakterizasyon Yöntemleri

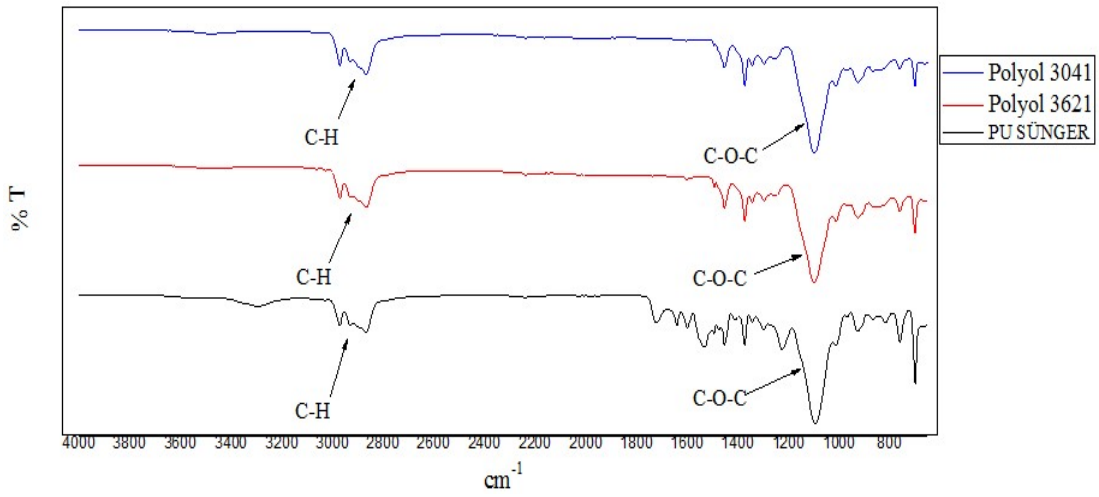
3.1.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

Çalışmada dört farklı katalizör kullanıldı. Katalizörler üç farklı oranda kullanılarak poliüretan köpükten, geri dönüşüm polyolleri elde edilmiş ve çalışmada elde edilen geri dönüşüm malzemesinin yapısındaki kimyasal değişimler FT-IR kullanılarak belirlenmiştir. Tablo 3.1'de 15 ve 150 dakikalık tepkimelerde üretan bağ bandı alanı, yüksekliği ve FT-IR spektrumları ile hesaplanan azalma yüzdeleri verilmiştir. Bağ bandı incelendiğinde alanlarda azalma meydana geldiği görülmüştür. En fazla azalma 0,6 oranında kalay oktoatın kullanımında meydana gelmiştir. En az azalma ise 0,6 oranında titanyum (IV) bütoksitin kullanımında gerçekleşmiştir.

Tablo 3.1. 15 ve 150 dakikalık tepkimelerde hesaplanan üretan bağ bandı alanı, yüksekliği ve FT-IR spektrumları ile hesaplanan azalma yüzdesi

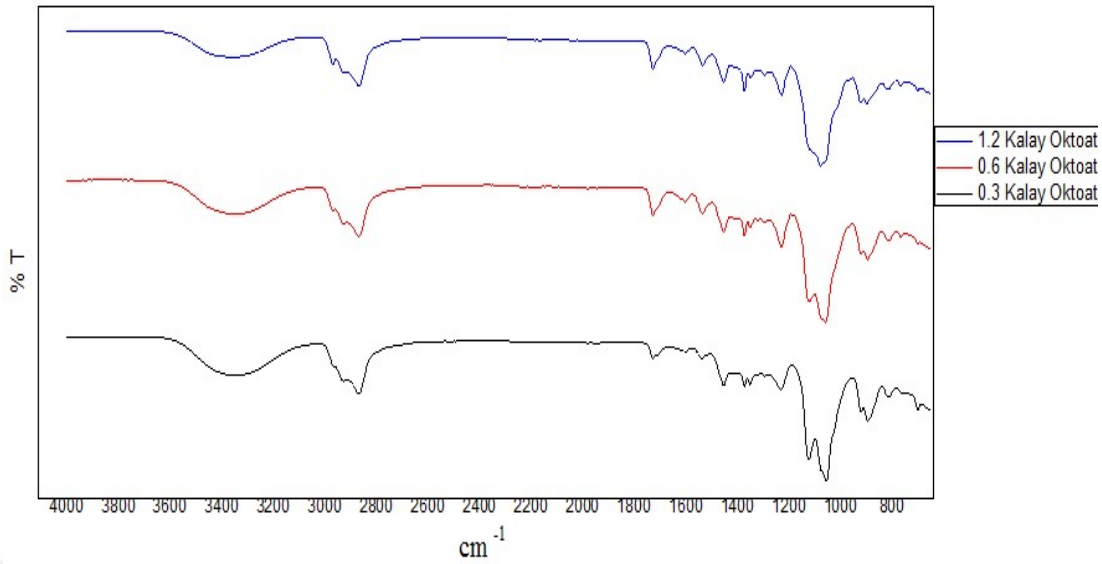
Katalizör	$Yükseklik_{NHCOO}$ (A. cm^{-1}) 15 dk	$Yükseklik_{NHCOO}$ (A. cm^{-1}) 150 dk	Yükseklikteki azalma (%)	$Alan_{NHCOO}$ (A. cm^{-1}) 15 dk	$Alan_{NHCOO}$ (A. cm^{-1}) 150 dk	Alandaki azalma (%)
KoB1	0,044	0,039	12	2,07	1,82	12
KoB2	0,053	0,026	51	2,41	0,54	77
KoB3	0,048	0,044	8	2,15	1,93	10
CaB1	0,053	0,044	16	2,48	2,11	15
CaB2	0,055	0,040	28	2,54	1,74	31
CaB3	0,056	0,049	13	2,41	2,04	15
NaB1	0,048	0,041	14	2,18	1,92	12
NaB2	0,056	0,044	22	2,59	1,99	23
NaB3	0,059	0,047	20	2,76	2,14	23
TiB1	0,096	0,083	13	4,26	3,76	12
TiB2	0,152	0,138	10	4,43	4,14	7
TiB3	0,075	0,063	16	5,32	4,26	20

Şekil 3.1'de saf polyollerin ve geri dönüşümde kullanılan poliüretan süngerin FT-IR spektrumları verilmiştir. Polyol için pikler incelendiğinde sırasıyla, 1109 cm^{-1} piki C-O-C gerilmesi, 2970-2869 cm^{-1} piki de C-H gerilmesinden kaynaklandığı görülmektedir (Molero ve ark., 2005). Sert PU köpük izosiyanat gruplarında 1519 ve 1221 cm^{-1}'de bulunan pikler, N-H iç bükme ve C-O esneme titreşimlerinden kaynaklıdır (Jiao ve diğ., 2013). NH germe bandı 3500 cm^{-1}'de bulunur (Kuan ve diğ., 2005; Xu ve diğ., 2007). 1740 ve 1719 cm^{-1}'de bulunan iki bant, serbest üretan karbonil ve H bağlı üretan karbonil (C=O) germe titreşimlerine karşılık gelmektedir (Kuan ve diğ., 2005; Xu ve diğ., 2007). 914 cm^{-1}'de oluşturulan pik N-CO-O germe titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1597 cm^{-1}'de bulunan pik, benzen halkasının C=C titreşimine bağlıdır ve 764-914 cm^{-1} bölgesinde bulunan pikler C-H büküm titreşimine aittir. Polieter polyolleri için, 1379 cm^{-1} ve 1070 cm^{-1}'de bulunan pikler, sırasıyla CH_3 eğilme titreşimi ve C-O-C eter bağı gerilmesine bağlıdır (Jiao ve diğ., 2013).



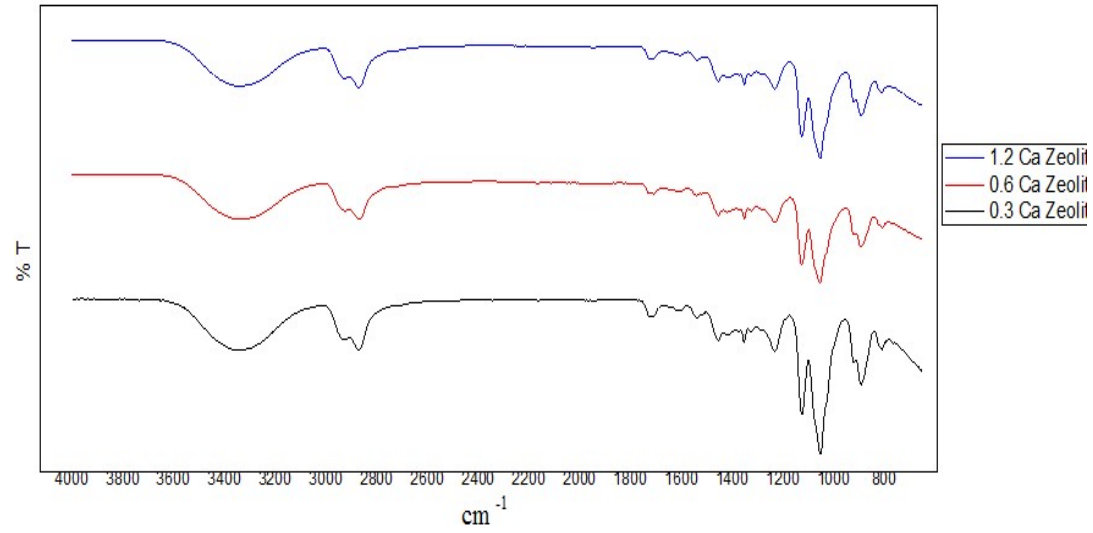
Şekil 3.1. PU sünger ve saf polyollere ait FT-IR spektrumu

Şekil 3.2'de farklı oranlarda kullanılan kalay oktoat katalizörü ile elde edilen geri dönüşüm polyollerine (GDP) ait FT-IR spektrumu verilmiştir. 3400 cm^{-1}'deki pik saf polyol ve PU süngere göre daha belirgin görülmektedir. 1600-1700 cm^{-1} civarında geri dönüşümden kaynaklı kirlenmeler gözlenmektedir. Ayrıca 1000-1200 cm^{-1} arasında görülen pik 0,3 ve 0,6 oranında kalay oktoat kullanımında yarılmış halde görülürken, 1,2 oranında kalay oktoat kullanımında bu yarılma belirginsizleşmiştir.



Şekil 3.2. Kalay oktoatın farklı oranlarından elde edilen GDP'lerin FT-IR spektrumu

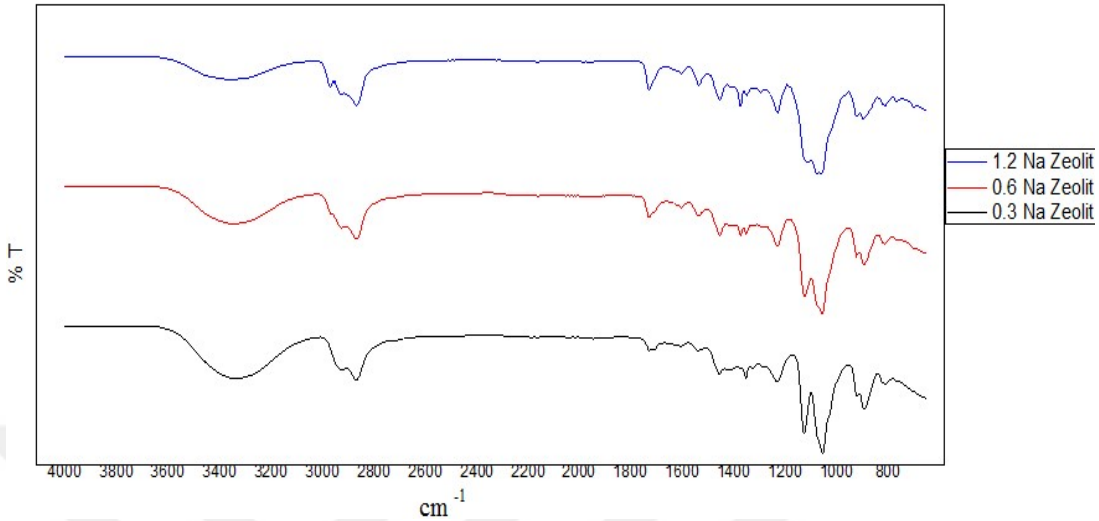
Şekil 3.3'de farklı oranlarda kullanılan Ca zeolit katalizörü ile elde edilen geri dönüşüm polyollerine (GDP) ait FT-IR spektrumu verilmiştir. Ca zeolit içeren bütün ürünlerde 1000-1200 cm^{-1} civarındaki pikte yarılma olarak görülmüştür. 3400 cm^{-1}'deki yayvan pik diğer katalizörlerde olduğu gibi Ca zeolit katalizörü için de gözlenmiştir.



Şekil 3.3. Ca zeolitin farklı oranlarından elde edilen GDP'lerin FT-IR spektrumu

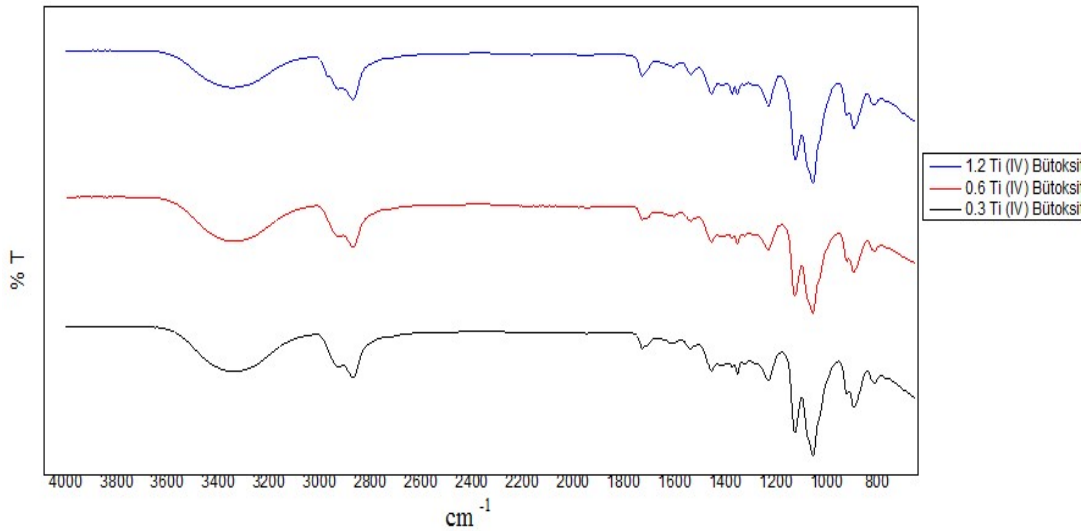
Şekil 3.4'de farklı oranlarda kullanılan Na zeolit katalizörü ile elde edilen geri dönüşüm polyollerine (GDP) ait FT-IR spektrumu verilmiştir. 3400 cm^{-1}'deki yayvan pik diğer katalizörlerde olduğu gibi Na zeolit katalizörü içinde gözlenmiştir.

Na zeolit içeren bütün ürünlerde 1000-1200 cm^{-1} civarındaki pikte yarılma olarak görülmüştür. Bu yarılma 1,2 oranında Na zeolit kullanıldığında azalmıştır.



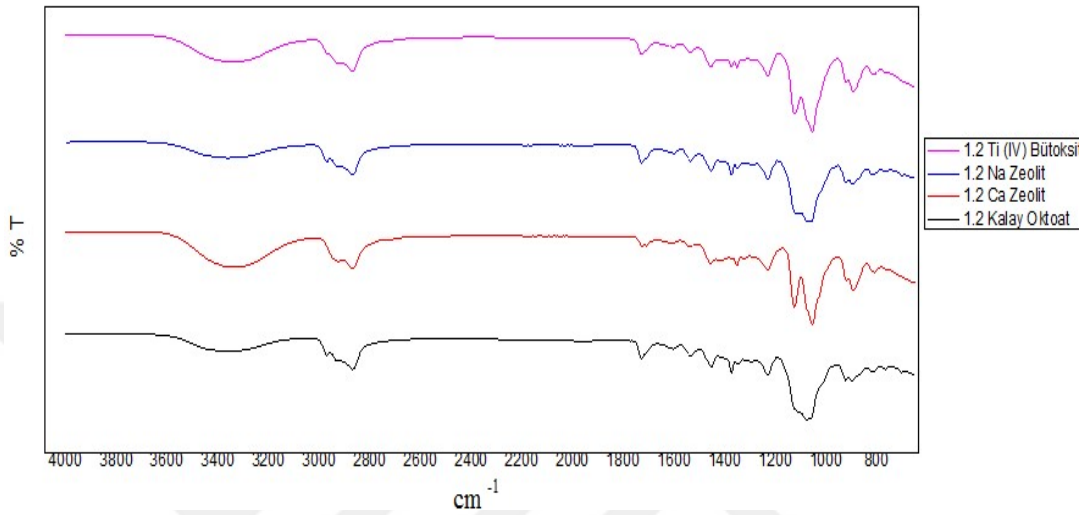
Şekil 3.4. Na zeolitin farklı oranlarından elde edilen GDP'lerin FT-IR spektrumu

Şekil 3.5'de farklı oranlarda kullanılan titanyum (IV) bütoksit katalizörünün kullanılması sonucu elde edilen geri dönüşüm polyollerine (GDP) ait FT-IR spektrumu verilmiştir. Titanyum (IV) bütoksit içeren bütün ürünlerde 1000-1200 cm^{-1} civarındaki pikte yarılma olarak görülmüştür. 3400 cm^{-1}'deki yayvan pik diğer katalizörlerde olduğu gibi titanyum (IV) bütoksit katalizörü içinde gözlenmiştir.



Şekil 3.5. Titanyum (IV) bütoksitin farklı oranlarından elde edilen GDP'lerin FT-IR spektrumu

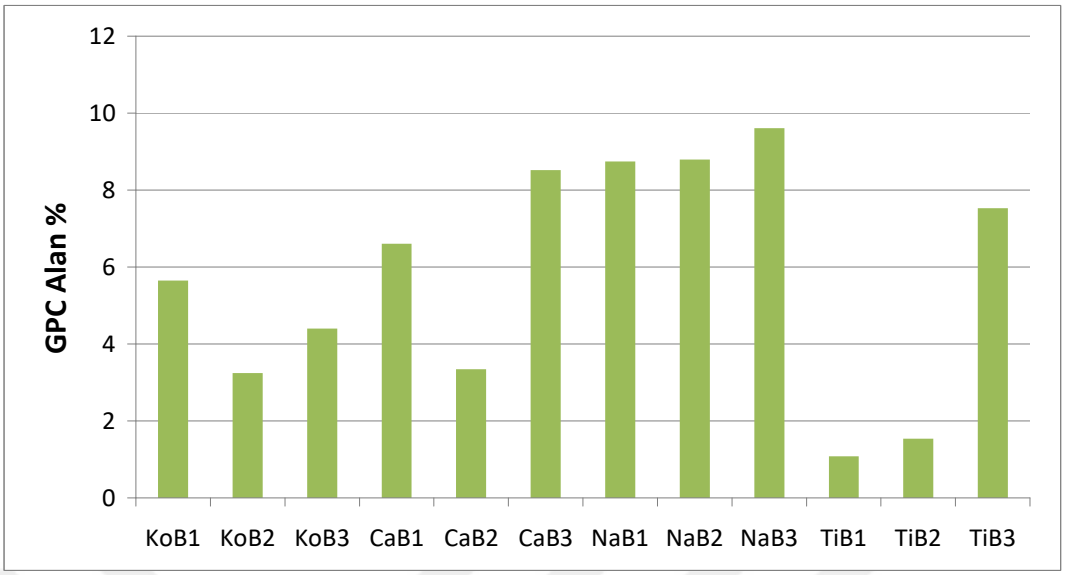
Şekil 3.6'da kalay oktoat, Ca zeolit, Na zeolit ve titanyum (IV) bütoksit katalizörlerinin 1,2 oranında kullanılmasıyla elde edilen geri dönüşüm polyollerine (GDP) ait FT-IR spektrumları verilmiştir. 1727 cm^{-1}'de üretan içindeki karbonil gruplarının gerilmesi görülmektedir (Bilici, 2017).



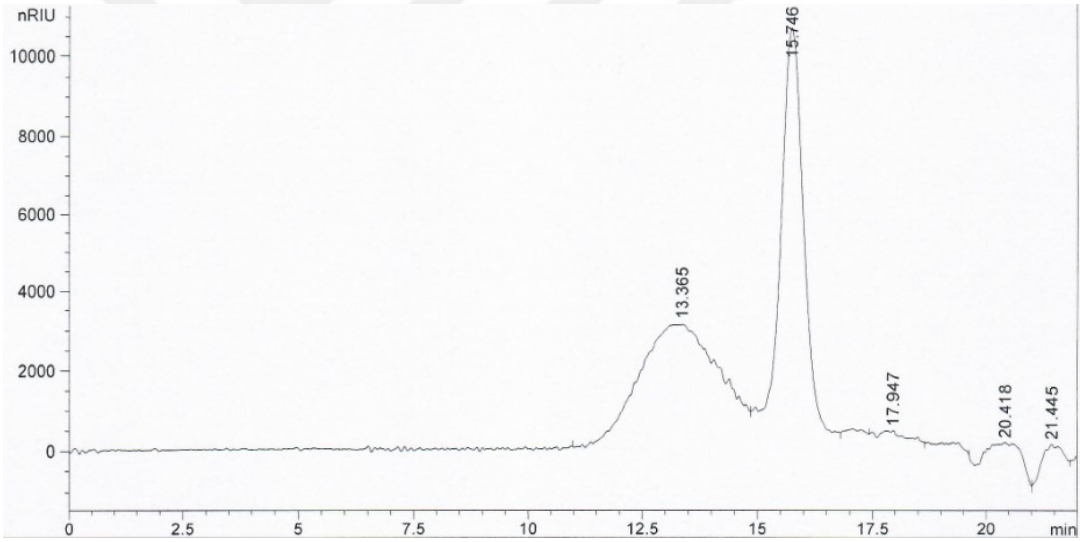
Şekil 3.6. Kalay oktoat, Ca zeolit, Na zeolit ve titanyum (IV) bütoksitin 1,2 oranından elde edilen GDP'lerin FT-IR spektrumu

3.1.2. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

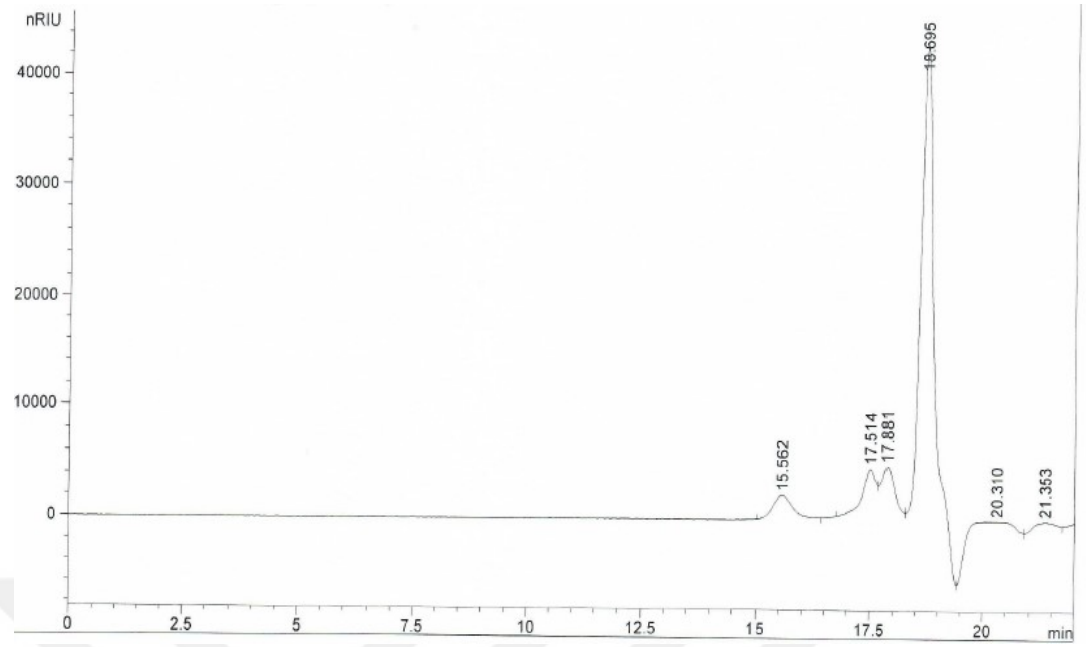
Geri dönüşüm oranı, kullanılan saf polyolün GPC'deki alanına oranlanarak bağıl olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.7). Saf polyollere ve geri dönüşüm polyollerine jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da verilmiştir. Referans polyollerle karşılaştırıldığında, alan olarak Na-zeolitin (NaB3) daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir. Zeolitin katalizör olarak kullanıldığı geri dönüşüm tepkimeleri, genel olarak diğer metal katalizörlere göre daha yüksek geri dönüşüm değerleri göstermiştir.



Şekil 3.7. Kalay oktoat, Ca-zeolit, Na-zeolit ve titanyum (IV) bütoksit katkılı ve referans polyollerin GPC alan karşılaştırılması



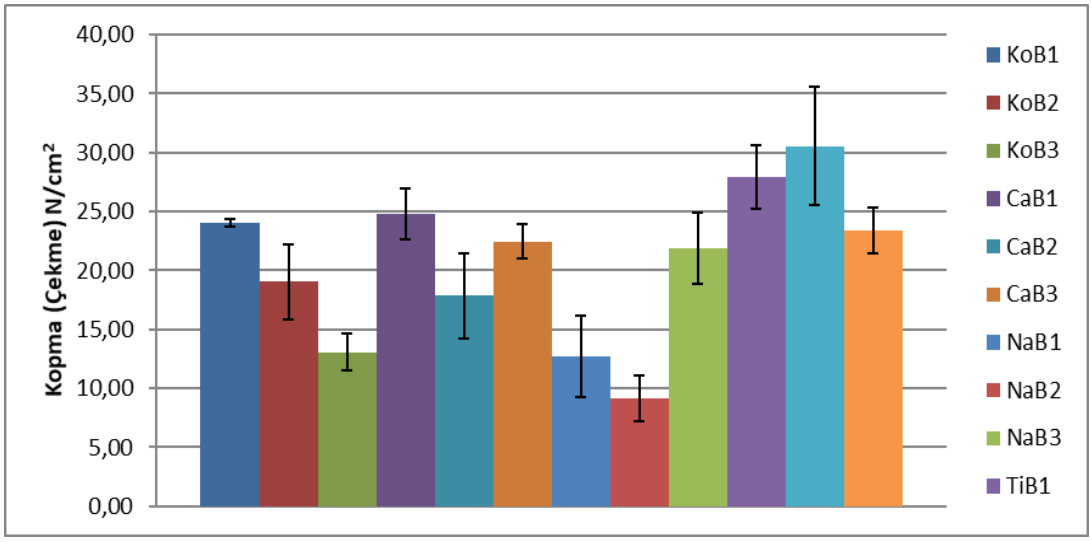
Şekil 3.8. Saf polyolün GPC spektrumu



Şekil 3.9. NaB3 polyolünün GPC spektrumu

3.1.3. Çekme (Kopma) testi

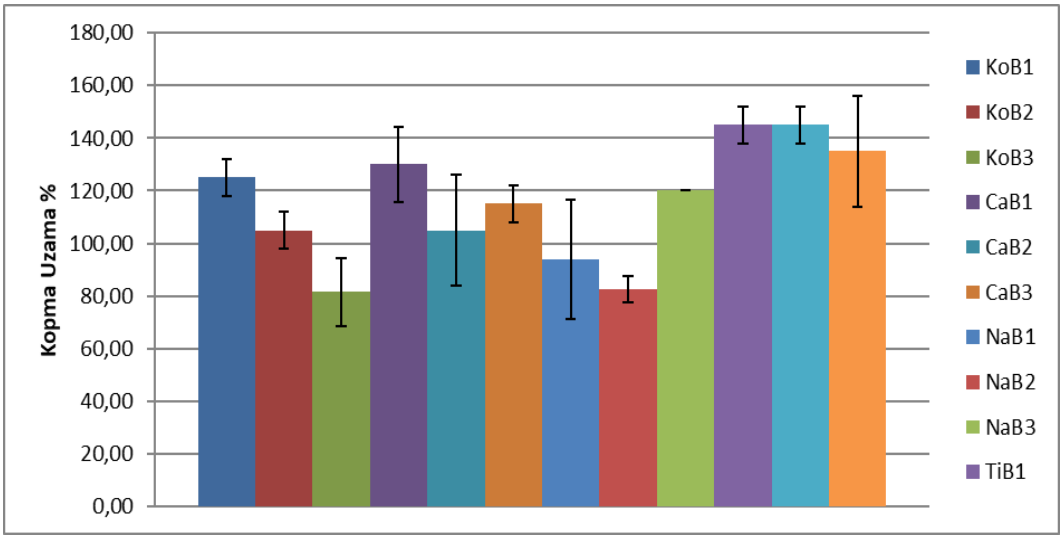
Geri dönüşüm polyollerinin çekme dayanım değerlerine etkisi Şekil 3.10'da verilmiştir. Saf polyol ile üretilmiş süngerin çekme dayanımı 14,1 N/cm^2'dir. Geri dönüşüm polyolü eklenmesi ile örneklerin çekme dayanımı değerlerinde genel olarak artma gözlenmiştir. PU süngerler arasında 0,6 oranında titanyum (IV) bütoksit ve %1'lik kullanıldığında en yüksek çekme dayanımı değerleri vermiştir. Çekme dayanım değeri 34,1 N/cm^2 olarak bulunmuş ve saf polyolden elde edilen süngere göre %141'lik bir artış göstermiştir. Çekme dayanımı geri dönüştürülmüş polyol ilavesi ile arttırılmıştır (Kraitape ve Thongpin, 2016). En düşük çekme dayanımı değerleri ise 0,6 oranında Na zeolit ile sentezlenmiş ve 3 pph kullanılan ürünlerde görülmüştür. Na zeolit ile sentezlenen üründe çekme dayanım değeri 7,74 N/cm^2 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.10. Kalay oktoat, Ca-zeolit, Na-zeolit ve titanyum (IV) bütoksit katalizörleri ile glikoliz edilmiş polyol katkılı PU süngerlerin çekme dayanımları

3.1.4. Kopma uzama

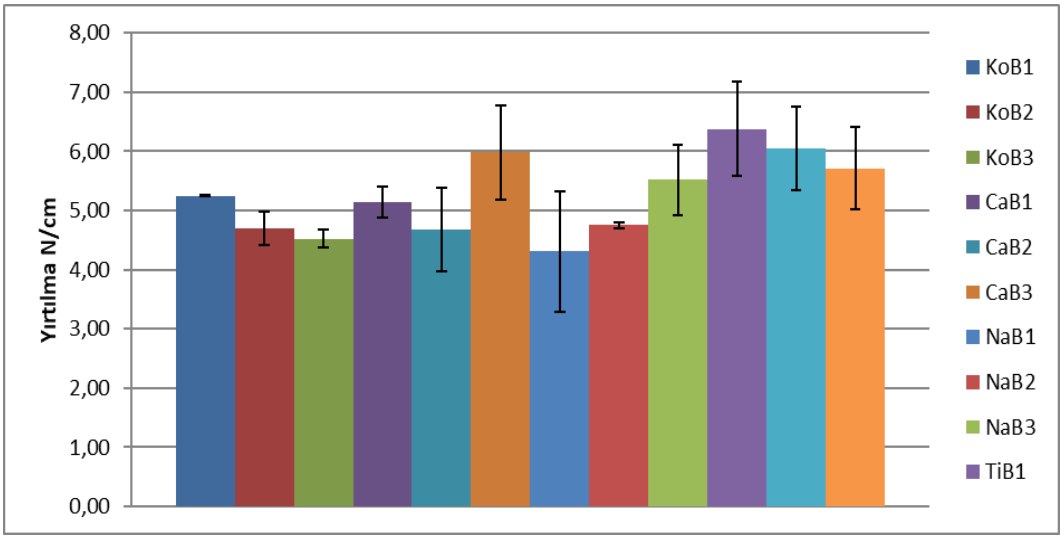
Geri dönüşüm polyollerinin kopma uzama değerlerine etkisi Şekil 3.11'de verilmiştir. Saf polyol ile üretilen süngerin kopma uzama değeri %96'dır. PU süngere, geri dönüşüm polyolü ilavesi ile kopma uzama değerinde belirgin bir artış meydana gelmiştir. Kopma uzamadaki artış %3'lük titanyum (IV) bütoksit katkılı polyol ilavesi ile %150'ye ulaşmıştır. Kopma uzama değerleri 1,2 oranında kalay oktoat içeren ürünlerde %3'lük kullanıldığında %63 ve Na-zeolit katkılı ürünlerde ise %80 olarak bulunmuştur. Ca-zeolit katkılı geri dönüşüm polyolü ile kopma uzama değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.11. Kalay oktoat, Ca-zeolit, Na-zeolit ve titanyum (IV) bütoksit katalizörleri ile glikoliz edilmiş polyol katkılı PU süngerlerin kopma uzama değerleri

3.1.5. Yırtılma testi

Geri dönüşüm polyollerinin yırtılma değerlerine etkisi Şekil 3.12'de verilmiştir. Saf polyol ile üretilmiş olan süngerin yırtılma değeri 4,03 N/cm'dir. PU süngere, geri dönüşüm polyolü ilavesi ile yırtılma değerinde artış meydana gelmiştir. %3'lük titanyum (IV) bütoksit katkısı ile yırtılma dayanımı en yüksek değere ulaşmıştır. 0,6 oranında titanyum (IV) bütoksitin %3'lük kullanımında yırtılma değeri 7,95 N/cm'dir. 0,3 oranında Na zeolitin %1'lik kullanımında yırtılma değeri ise 3,58 N/cm'dir. Ancak, Ca-zeolit katkılı geri dönüşüm polyolü ile yırtılma değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.12. Kalay oktoat, Ca-zeolit, Na-zeolit ve titanyum (IV) bütoksit katalizörleri ile glikoliz edilmiş polyol katkılı PU süngerlerin yırtılma dayanımları

3.1.6. Termogravimetrik analiz (TGA)

Referans ürün ve geri dönüşüm polyollerinden üretilmiş olan PU süngerlere ait TGA değerleri Tablo 3.2'de verilmiştir. PU süngerlerin bozunmaya başlama sıcaklıkları 270ºC'nin üzerindedir. Poliüretan süngerlerde iki basamaklı bozunma meydana gelmiştir. Birinci bozunma başlama sıcaklıkları referans ürün ile karşılaştırıldığında, CaB3-3 kodlu numune en düşük bozunma sıcaklığına sahip olduğu görülmüştür. TiB1-3 kodlu numunenin ise en yüksek bozunma sıcaklığına sahip olduğu görülmektedir. İkinci bozunma başlangıç sıcaklıkları 370ºC'nin üzerinde olmasına karşın, TiB1-3 ve TiB2-1 kodlu numunelerin başlangıç sıcaklıkları 280ºC civarındadır. PU köpüklerinin başlangıçtaki bozunması; üretan bağının ayrışması (260-300°C), polyolün zincir bölünmesi (300-450°C) ve 450°C'nin üzerindeki nihai bozunma bölgesi, PU köpüklerin termal bozunmasına daha fazla katkıda bulunmuştur (Huo ve diğ., 2018).

Kalıntı yüzdeleri incelendiğinde kalıntı yüzdelerinin düşük olduğu görülmüştür. Ca zeolit içeren ürünlerde kalıntı miktarının daha fazla olduğu görülmüştür. TiB2-1 kodlu numunenin en düşük kalıntı miktarına sahip olduğu görülmüştür.

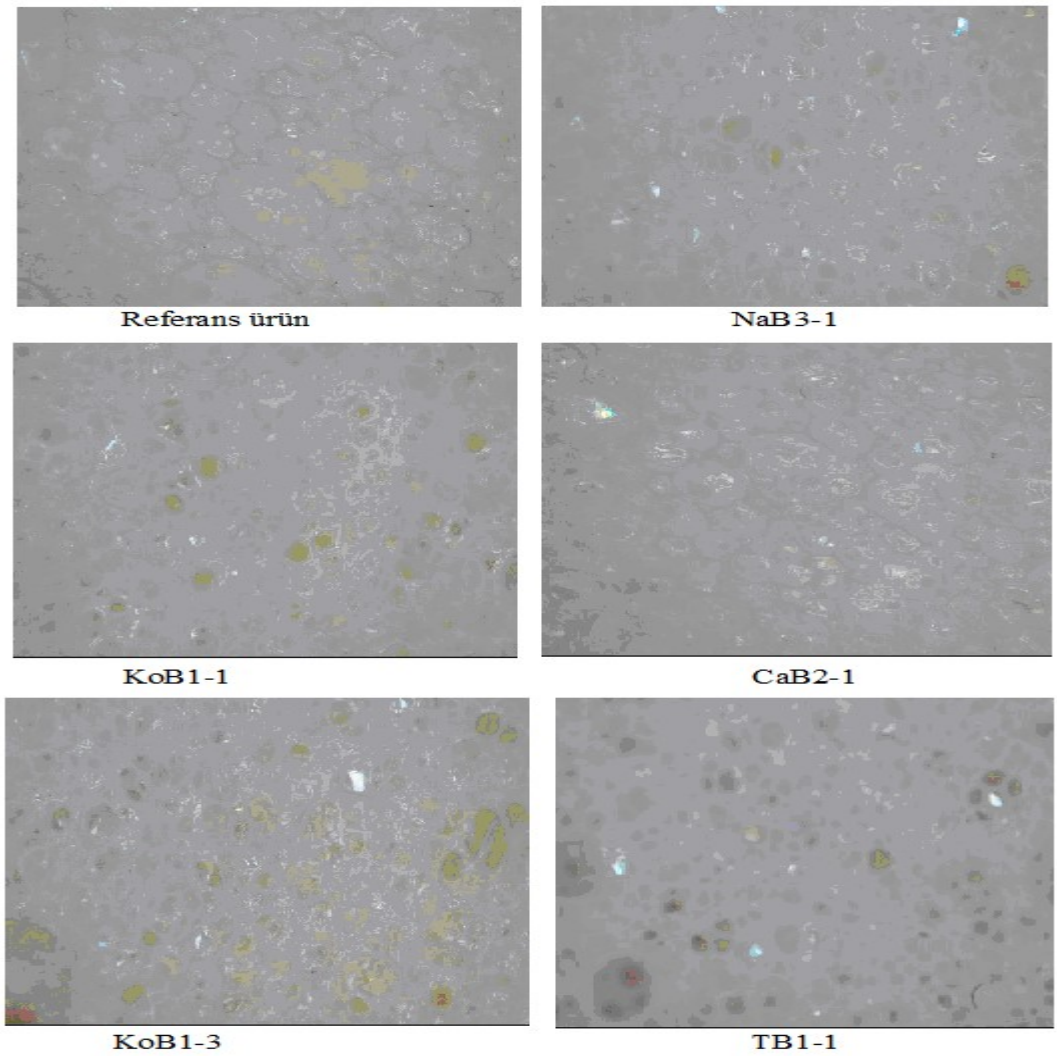
Tablo 3.2. PU süngerlerin TGA sonuçları

Örnek	Onset-1 (°C)	Endset-1 (°C)	Onset-2 (°C)	Endset-2 (°C)	Kalıntı Miktarı 600℃ (%)
Referans ürün	287	318	377	419	2,81
KoB1-1	305	315	398	443	0,37
KoB1-3	288	331	393	438	0,97
KoB2-1	303	316	397	443	0,88
KoB2-3	293	334	392	442	0,47
KoB3-1	……	……	396	443	0,94
KoB3-3	296	338	397	440	1,99
CaB1-1	292	334	401	441	0,87
CaB1-3	294	331	394	439	3,16
CaB2-1	288	334	392	440	1,47
CaB2-3	294	331	394	439	3,16
CaB3-1	293	334	392	437	3,90
CaB3-3	276	316	374	425	0,60
NaB1-1	293	329	391	440	1,41
NaB1-3	281	317	377	422	0,80
NaB2-1	302	342	395	443	1,24
NaB2-3	286	318	379	426	0,19
NaB3-1	302	336	392	439	0,37
NaB3-3	282	319	376	423	0,51
TiB1-1	…….	……	……	…….	……
TiB1-3	379	426	281	322	1,4
TiB2-1	372	423	280	315	0,02
TiB2-3	272	312	371	423	0,09
TiB3-1	296	330	380	426	2,41
TiB3-3	283	320	377	427	1,76

3.1.7. Optik mikroskop

Referans ürün ve geri dönüşüm polyollerinden üretilmiş olan PU süngerlere ait optik mikroskop görüntüleri Şekil 3.13'de verilmiştir. Elde edilen poliüretan süngerlerin

morfolojisi incelendiğinde Ca ve Na zeolitlerinin referans ürüne en yakın yapı olduğu görülmüştür. Ca ve Na zeolit içeren gözenek yapılarının kalay oktoat ve titanyum (IV) bütoksit içeren ürünlere göre daha düzenli bir yapıda olduğu görülmüştür. Kalay oktoat katkılı ürünlerde 1 ve 3 paylı olanlar karşılaştırıldığında, pay oranının artmasıyla ana yapıdan uzaklaşıldığı gözlenmiştir.



Şekil 3.13. PU süngerlerin optik mikroskop görüntüleri

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada PU süngerin farklı katalizörler varlığında glikolizi incelenmiştir. Glikoliz sonucu elde edilen polyolün farklı tepkime zamanlarında üretan bağı oluşum bandı takip edilmiştir. Tepkime sonlandığında süzülen polyoller için GPC bakılmıştır. Geri dönüşüm polyollerinden elde edilen PU süngerlerin kopma (çekme), kopma-uzama ve yırtılma testlerine bakılmıştır. Elde edilen GDP'ler için ana kriter olarak GPC sonuçları göz önünde bulundurulmuştur. Referans polyollerle karşılaştırıldığında NaB3 ürünü en yüksek değerde çıkmıştır. Elde edilen PU süngerler için de kopma (çekme), yırtılma ve kopma uzama değerleri karşılaştırılmıştır.

Elde edilen GPC sonuçlarından, katalizörlerin alanları bağıl olarak karşılaştırılmıştır. Na zeolit katkılı katalizörlerin GPC alanları diğer katalizörlere göre en yüksek çıkmıştır. Zeolitlerin katalizör olarak kullanıldığı geri dönüşüm tepkimelerinde, diğer metal katalizörlere göre daha yüksek dönüşüm değerleri elde edilmiştir.

FT-IR analizlerinden 15 ve 150 dakikalık tepkimelerde oluşan üretan bağ bandı alanı ve yüksekliğin azalma yüzdeleri hesaplanmıştır. Bağ bandı alanlarında azalma meydana geldiği görülmüştür. Kalay oktoat 0,6 oranında kullanıldığında en fazla azalmanın meydana geldiği gözlenmiştir. En az azalma ise titanyum (IV) bütoksitin 0,6 oranında kullanımında gerçekleşmiştir.

Geri dönüşüm polyolü eklenmesi ile örneklerin çekme dayanımı değerlerinde bir miktar azalma gözlenmiştir. PU süngerler arasında 0,6 oranda titanyum (IV) bütoksit ve %1'lik kullanımda en yüksek çekme dayanımı değerleri vermiştir. En düşük çekme dayanımı değerleri ise 0,6 oranında Na-zeolit ile sentezlenmiş ve 3 pph kullanılan ürünlerde elde edilmiştir.

PU süngere geri dönüşüm polyolü ilavesi ile kopma-uzama değerlerinde belirgin bir artış meydana gelmiştir. 1,2 oranında kalay oktoatın %3'lük kullanımında ve Na-zeolit katkılı ürünlerde kopma-uzama değerleri azalmıştır. Ancak, Ca-zeolit katkılı

geri dönüşüm polyolü ile kopma-uzama değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Kopma-uzamadaki artış %3'lük titanyum (IV) bütoksit katkılı polyol ilavesi ile maksimuma ulaşmıştır.

PU süngere geri dönüşüm polyolü ilavesi ile yırtılma değerinde artış meydana gelmiştir. %3'lük titanyum (IV) bütoksit katkısı ile yırtılma dayanımı en yüksek değere ulaşmıştır. 0,3 oranında Na zeolitin %1'lik kullanımında, yırtılma değeri 3,58 N/cm ile en düşük değeri vermiştir. Ancak, Ca-zeolit katkılı geri dönüşüm polyolü ile yırtılma değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir.

TGA sonuçları incelendiğinde PU süngerlerin bozunmaya başlama sıcaklıkları 270ºC'nin üzerindedir. Ayrıca kalıntı yüzdelerinin de düşük olduğu görülmüştür. Ca-zeolit içeren ürünlerde kalıntı miktarının daha fazla olduğu görülmüştür. TiB2 kodlu numune en düşük kalıntı miktarına sahip olduğu görülmektedir.

Optik mikroskop görüntülerinden süngerlerin morfolojisi incelenmiştir. Elde edilen PU süngerlerde Ca ve Na zeolitlerinin referans ürüne en yakın yapıda olduğu görülmüştür. Ca ve Na zeolit içeren süngerlerin gözenek yapılarının kalay oktoat ve titanyum (IV) bütoksit içeren ürünlere göre daha düzenli bir yapıda olduğu görülmüştür. Kalay oktoat katkılı ürünlerde 1 ve 3 paylı olanlar karşılaştırıldığında, pay oranının artmasıyla ana yapıdan uzaklaşıldığı gözlenmiştir.

Bu tez çalışmasında laboratuarda poliüretan köpük üretimi yapılmış ve en fazla %3 oranında geri dönüşüm polyolü kullanılmıştır. Endüstriyel anlamda verimli olabilmesi için büyük ölçekli üretimlerde %20 oranında geri dönüşüm polyolü kullanılarak üretim yapılması ve ürün özelliklerinin karşılaştırılması önerilmektedir. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda, Na-zeolit kullanılarak farklı bir geri dönüşüm seçilip, farklı yöntemlerdeki aynı katalizörün etkisi incelenecektir.

KAYNAKLAR

Abbate F. W., Guide to Formulation and Compounding Polyurethanes, *Plast. Tech.,* 1986, **9**(4), 20-27.

Anon C., Load-Bearing Properties of Flexible Urethane Foam, *Plast. Tech.,* 1962, **8**(4), 26-32.

Behrendt G., Naber B. W., The Recycling of Polyurethanes, *J. Univer. Chem. Technol. Metall.,* 2009, **44**(1), 3-23.

Behrendt G., Stoychev V., Lehmann D., Chemisches Recycling von Polyurethan-Blockweichschaumstoffen (Bisherige Ergebnisse), *Wiss. Beitr. Techn. Fachhochsch. Wildau*, 2005, **33**(2), 85-92.

Bilici İ., Atık Balyalama İplerinden Poliüretan Üretimi, *DEGU J. Sci., Part* C, 2017, **5**(1), 151-157.

Boudreau R. J., How Silicone Surfactants Affect Polyurethane Foams, *Mod. Plast.*, 1967, **3**(1), 133-147.

Bryant R. M., Stewart H. F., The Chemistry of Silicone Surfactants for Urethane Foams, *J. Cell. Plast.,* 1973, **9**(2), 99-102.

Brydson J. A., Silicones and Other Heat-resisting Polymers, *Plast. Mater.*, 1982, **27**(1), 730-766.

Burchell D. J., Porter J. R., Rheological Analysis of Modulus Growth: A Probe for Determining the Strength of Reacting Urethane Systems, *Proceedings of The SPI-32nd Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference*, Technomic: Lancaster, Pa, 1-4 Ekim 1989.

Carey M. A., Wellons S. L., Elder D. K., Rapid Method for Measuring The Hydroxyl Content of Polyurethane Polyols, *J. Cell. Plast*., 1984, **20**(1), 42-48.

Chambers J., Jiricny J., Reese C. B., The Thermal Decomposition Products of Rigid Polyurethanes and Polyisocyanurates, *Fire Mater.* 1981, **5**(4), 133-141.

David D. J., Staley H. B., *Analytical Chemistry of The Polyurethanes*, Wiley-Interscience: New York, **16**(3), 291-292, 1969.

Dege G. J, Harris R. L, MacKenzie J. S., Terminal Unsaturation in Polypropylene Glycol, *J. Am. Chem. Soc.,* 1959, **81**(13), 3374-3379.

Delibaş A., (Aril)oksikarbonil ve (Aril)amit Yan Dallı Metakrilat Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2008, 232216.

Derelli E., Işıkla Sertleşen Rezin Esaslı Yapıştırma Simanlarının Farklı Işık Kaynakları ile Polimerizasyon Miktarının Saptanması, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2011, 281426.

Erdik E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, 2. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 1998.

Erol S., Esnek Poliüretan Sünger Üretim Teknolojisi ve Üretim Sisteminde Sıcaklık Dağılımının Modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1988, 6493.

Febrero A., Panorama du Marché du Polyuréthane et état de l'art de Ses Techniques de Recyclage, Agen. Env., 2014.

Freimann P., High Temperature Gasification of Shredder Residue, *Voest-Alpine Report Dow Automotive Group*, Horgen, 1989.

Frey J. H., Design of a New Silicone Surfactant for Flexible Slabstock Polyurethane Foam, *J. Cell. Plast*., 1997, **33**(1), 55-71.

Gassan M., Naber B., Neiss V., Moeckel P., Weisflog W., Preparation of Recyclate Polyols and the Use Thereof in the Preparation of Polyurethanes, 1992, U. S. Patent No. 5,357006, *United States Patent*.

Gerlock J., Brashaw J., The Recycling of Polyurethanes, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.,* 1984, **23**(3), 552-557.

Gerlock J., Brashaw J., Zimbo M., The Recycling of Polyurethanes, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.,* 1984, **23**(3), 545-552.

Gremlich H. U., Yan B., *Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Materials*, Marcel Dekker, CRC Pres, New York, 2001.

Grigat E., Hetzel H., Process for the Continuous Degradation of Plastics, 1977, U. S. Patent No. 4,051,212, *United States Patent*.

Jiao L., Xiao H., Wang Q., Sun J., Thermal Degradation Characteristics of Rigid Polyurethane Foam and the Volatile Products Analysis with TG-FTIR-MS, *Polym. Degrad. Stab.,* 2013, **98**(12), 2687-2696.

Herrington, R., Hock, K., *Flexible Polyurethane Foams,* 2nd Ed., The Dow Chem Co., 1998.

Hersch P., Choosing and Using the Right Silicone Surfactant for Urethane Foams, *Plast. Tech.*, 1967, **13**(12), 49-53.

Hill B. G., Polyols for Urethanes, *Chemtech*, 1973, **4**(2), 613-616.

Huo S., Jin C., Liu G., Chen J., Wu G., Kong Z., Preparation and Properties of Biobased Autocatalytic Polyols and Their Polyurethane Foams, *Polym. Degrad. Stabil.,* 2019, **159**(2019), 62-69.

Kangallı E., Polietilen Atıklardan Elde Edilmiş Piroliz Sıvısının Polimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007, 213731.

Karel Y., Bitkisel Yağ Bazlı Polyol Üretimi ve Esnek Poliüretan Sünger Üretiminde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010, 269679.

Kişmir Y., Poli(fenilen oksit)'in Fraksiyonlandırılması ve Molekül Ağırlığı Dağılımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007, 178164.

Kondo O., Hashimoto T., Hasegawa H., Process for Obtaining a Polyol-Containing Homogeneous Liquid Composition Useful for the Production of Rigid Polyurethane Foam From a Rigid Polyurethane Foam, 1977, U. S. Patent No. 4,014,809, *United States Patent*.

Kraitape N., Thongpin C., Influence of Recycled Polyurethane Polyol on the Properties of Flexible Polyurethane Foams, *Energy Procedia*, 2016, **89**(2016), 186-197.

Kuan H. C., Ma C. C. M., Chuang W. P., Su H. Y. J., Hydrogen Bonding, Mechanical Properties, and Surface Morphology of Clay/Waterborne Polyurethane Nanocomposites, *J. Polym. Sci Part B: Polym. Phys.,* 2005, **43**(1), 1-12.

Kurzer F., Biuret and Related Compounds, *Chem. Rev*., 1956, **56**(1), 95-197.

Langenstraßen R., Behrendt G., Diener R., Gebert B., Verfahren und Vorrichtung zur Kontinuierlichen Herstellung von Polyurethan-Recycling Polyolen, 2001, DE-OS Patent No. 10,313,150, *DE-Pat.-Anm.*

Listemann M. L., Wressell A. L., Lassila K. R., Klotz H. C., Johnson G. L., Savoca A. C., Structure-Property Relationships of Flexible Polyurethane Foams, *Proc Polyurethane World Cong.*, Canada, 10-13 October 1993.

Lovering E. G, Laidler K. J., Thermochemical Studies of Some Alcohol Isocyanate Reactions, *Can. J. Chem*., 1962, **40**(1), 26-30.

Mack G. P., Effect of Tin Catalysts on Physical Properties of Cellular Urethane, *Mod. Plast.*, 1964, **42**(4), 148-160.

Mahony L. R., Weiner S. A., Ferri F. C., Hydrolysis of Polyurethane Foam Waste, *Environ. Sci. Technol*., 1974, **8**(2), 135-139.

McElroy W. B., Method of Dissolving Polyurethanes, 1964, U. S. Patent No. 3,117,940, *United States Patent Office*.

McKellar A. R. W., Appadoo D. R. T., High-resolution Synchrotron Far-infrared Spectroscopy of Acrolein: The Vibrational Levels Below 700 cm^{-1}, *J. Mol. Spectrosc.,* 2008, **250**(2), 106-113.

Meusel E., Mertel H., Seyfarth H. E., Bürger H., Taeger E., Bechter D., Verfahren zur Herstellung von Schmelzklebern aus Polyamid-Sekundärmaterialien, Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoffforschung, 1994, DE-OS Patent No. 4,301,097, *DE-Pat.-Anm.*

Molero C. J., Lucas A., Rodríguez J. F., Recovery of Polyols from Flexible Polyurethane Foam by ''Split-Phase'' Glycolysis with New Catalysts, *Polym. Degrad. Stabil.,* 2006, **91**(4), 894-901.

Molero C., Ramos M. J., Lucas A., Rodríguez J. F., Chemical Recovery of Flexible Polyurethane Foam Wastes, *Wit Trans. Ecol. Envir.*, 2010, **140**(1), 69-78.

Naber B., Recycling von Polyurethanen und Möglichkeiten bei den Elastomeren, *Vortrag Kunststoff-Zentrum Leipzig*, 2005.

Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, Fifth Ed., A Wiley-Interscience Publication, New York, 2009.

Niederdellmann G., Grigat E., Verfahren zum Kontinuierlichen Glykolytischen Hochtemperatur-Abbau von Polyurethankunststoffabfällen in Schneckenmaschinen, 1984, DE-OS Patent No. 3,232,461, *DE-Pat.-Anm.*

Niederdellmann G., Roemer N., Schenk J., Hetzel H., Grigat E., Process for Separating Polyurethane Hydrolyzates into Polyether and Diamine, 1983, U. S. Patent No. 4,399,236, *United States Patent*.

Parrinello G., Thorpe D., Verheist G., Hopper J. F. G., De Witte, M. B. A. (ICI), Recycling of Flexible Foam, 1997, U. S. Patent No. 5,605,935, *United States Patent*.

Penati A., Maffezzoni C., Moretti E., Practical and Theoretical Molecular Weights in Polyaddition Reactions of Ethylene and Propylene Oxide, *J. Appl. Polym. Sci.,* 1981, **26**(4), 1059-1071.

Peshkov V., Izrabotvane na Poliurethanovi Pokritia za Kozhi na Baza Retsiklat Polioli ot Poliuretanovi Otpadatsi, Ph. D. Dissertation, Sofia, 2008.

Peshkov V., Evtimova R., Knoll U., Behrendt G., New Synthesis Route for PHD Polyols, *J. Univ. Chem. Technol. Metallurgy*, 2011, **15**(2011), 67-72.

Peshkov V., Hunger H. D., Behrendt G., (Technische Fachhochschule Wildau), Neue Polyharnstoff-Dispersions Polyole und Verfahren zu ihrer Herstellung, 2008, DE-OS Patent No. 10,2008,008,045,4, *DE-Pat.-Anm.*

Powell D. G., Puig J. E., van Leuwen B. G., Polyols and Requirements for Ambient Cure Foam, *J. Cell. Plast*., 1972, **8**(2), 90-99.

Puviarasan N., Arjunan V., Mohan S., FT-IR and FT-Raman Studies on 3-Aminophthalhydrazide and N-Aminophthalimide, *Turk. J. Chem.,* 2002, **26**(2002), 323-333.

Raßhofer W., Das Recycling von Polyurethanen, Carl Hanser Verlag, München, 1995.

Reilly A. F., Urethane Slab Foam for Furniture and Automotive Markets, *Chem. Eng. Prog.,* 1967, **63**(5), 104-108.

Rockley M. G., Davis D. M., Richardson H. H., Fourier Transformed Infrared Photoacoustic Spectroscopy of Biological Materials, *Science*, 1980, **210**(4472), 918-920.

Saçak M., *Polimer Kimyası,* 2nd ed., Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.

Salloum R. J., The Recycling of Polyurethane Foam, *Proc. Spe Antec Brookfield*, 1981, **5**(3), 491-494.

Santos L. M., Carone C. L. P., Dullius J., Ligabue R., Einloft S., Using Different Catalysts in the Chemical Recycling of Waste From Flexible Polyurethane Foams, *Polímeros*, 2013, **23**(5), 608-613.

Saunders J. H., Hansen R. H., *The Mechanism of Foam Formation, In Plastic Foams, Part I*. Marcel Dekker, New York, 23-108, 1972.

Sheratte M. B., Method and Composition for Reclaiming Polyurethane, 1979, U. S. Patent No. 4,162,995, *United States Patent*.

Simioni F., Modesti M., Controlled Degradation of Polyurethane for Recycling, *Mater. Eng.,* 1991, **2**(1), 127-144.

Simioni F., Modesti M., Rienzi S. A., Polyol Recovery from Elastomer Polyurethane Waste, *Cell. Polym*., 1987, **6**(6), 27-41.

Snow S. A., Fenton W. N., Owen M. J., The Addition of Polyoxyethylene Polyoxypropylene Block Copolymers to Silicone Surfactant Systems to Improve the Porosity of Flexible Polyurethane Foam, *J. Cell. Plast*., 1990, **26**(2), 172-182.

Stanton M. G., Gagne M. R., The Remarkable Catalytic Activity of Alkali-Metal Alkoxide Clusters in the Ester Interchange Reaction, *J. Am. Chem. Soc.,* 1997, **119**(21), 5075-5076.

Steiner E. C., Pelletier R. R., Trucks R. O., A Study of the Polymerization of Polypropylene Oxide Catalyzed by Anhydrous Potassium Hydroxide, *J. Am. Chem. Soc.,* 1964, **86**(21), 4678-4686.

Stoychev V., Klockemann W., Behrendt, G., Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung Reiner Polyolkomponenten aus Polyurethanen, 2005, DE-OS Patent No. 10,2005,036,142, *DE-Pat.-Anm.*

Stuart B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 33rd ed., John Wiley & Sons Ltd., 2004.

Ten-Broeck T. R., Peabody D. W., Method for Reclaiming Cured Cellular Polyurethanes, 1960, U. S. Patent No. 2,937,151, *United States Patent Office*.

Thor L., Koch H., Stuhr W., Naber B. W., Verfahren zur Kontinuierlichen Herstellung von Recyclatpolyolen aus Polyurethanen, 2005, DE-OS Patent No. 10,2005,038,375, *DE-Pat.-Anm.*

Turhan O., Bazı Organik Reaksiyonların ve Metal Ligant Etkileşmelerinin FT-IR ile Eşzamanlı İncelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2008, 237534.

Turler P. A., Pierantonio A., Rapid Hydroxyl Number Determination by Near Infrared Reflectance Analysis, *J. Cell. Plast*., 1984, **20**(4), 274-278.

URL-1: http://urethanestechnology.blogspot.com/2008/ (Ziyaret tarihi: 11 Kasım 2018).

Wu C. H., Chang C. Y., Cheng C. M., Huang H. C., Glycolysis of Waste Flexible Polyurethane Foam, Polym. Degrad. Stabil., 2003, **80**(1), 103-111.

Yıldız A., Genç Ö., *Enstrümental Analiz*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 1993.

Xu Z, Tang X, Gu A, Fang Z, Tong L., Surface-modifiers of Clay on Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foams/Organoclay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.,* 2007, **105**(5), 2988-2995.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Dinç M., Yıldız M., Aytaç A., Esnek Poliüretan Sünger Geri Dönüşümünde Farklı Oranlardaki Kalay Oktoat Etkisinin İncelenmesi, 7. *Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Eskişehir, Türkiye, 9-12 Eylül 2018. (Poster Sunum)

Dinç M., Yıldız M., Aytaç A., Poliüretan Köpük Atıklarının Glikoliz ile Kimyasal Geri Dönüşümünün İncelenmesi, *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi*, Kartepe, Türkiye, 23-25 Kasım 2018. (Sözlü Sunum)

ÖZGEÇMİŞ

Metin Dinç, 1985 yılında Van'da doğdu. Orta öğrenimini YİBO'da, lise öğrenimini ise Ali Dilmen Lisesi'nde tamamladı. 2005 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2009 yılında mezun oldu. 2015 yılında Kocaeli Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojisi Bölümü'nde başladığı yüksek lisans eğitimine halen devam etmektedir.