



**BİTKİSEL YAĞLARDAN POLİOLUN SENTEZLENMESİ VE REOLOJİSİNİN
MODELLENMESİ**

Kim. Müh. Müge GÜR

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Fethi KAMIŞLI
TEMMUZ-2017**

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

**BİTKİSEL YAĞLARDAN POLİOLUN SENTEZLENMESİ VE REOLOJİSİNİN
MODELLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Müge GÜR

(141118104)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07.06.2017

Tezin Savunulduğu Tarih : 22.06.2017

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Fethi KAMIŞLI (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Gülbeyi DURSUN (F.Ü)

Yrd. Doç. Dr. Hakan YOĞURTÇU (M.Ü)

TEMMUZ-2017

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez konusunun seçiminde bana yardımcı olan, çalışmalarım sırasında bilgi, tecrübe ve görüşlerinden yararlandığım, fikirleri ve önerileri ile bana destek olan Prof. Dr. Fethi KAMIŞLI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarım süresince tecrübelerini paylaşarak bana her konuda yol gösterip, destek olan yönlendirici bilgilerinden yararlandığım ve deneysel çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Arş. Gör. Ercan AYDOĞMUŞ'a, teşekkür ederim.

Aldığım lisans ve lisansüstü eğitimlerim boyunca benden bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen bütün hocalarıma ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Beni hiç yalnız bırakmayan ve hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, hayatım boyunca gerek maddi gerekse manevi her türlü yardımlarını esirgemeyen anne ve babam; Enise-Bedri GÜR'e ve kardeşlerime teşekkür ederim.

Bana her konuda destek olan, maddi ve manevi hiçbir yardımını esirgemeyen, hep yanımda olacağını bildiğim müstakbel eşim Dr. Öner EKİCİ'ye gösterdiği ilgi, sabır ve anlayıştan dolayı sonsuz teşekkür ederim.

Müge GÜR

ELAZIĞ-2017

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX
TABLolar LİSTESİ	XIV
SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ	XV
1. GİRİŞ	1
1.1. Poliöl	2
1.2. Poliölün Kullanım Alanları.....	4
1.3. Bitkisel Yağ Bazlı Polioller (Oleokimyasal Polioller).....	5
1.3.1. Ester Grupları İçeren Reaksiyonlar Kullanılarak Yapılan Bitkisel Yağ Bazlı Poliöl Sentezi	11
1.3.2. Çift Bağ İçeren Reaksiyonların Kullanılmasıyla Bitkisel Yağlardan Poliöl Sentezi.....	16
1.3.2.1. Asidik Reaksiyon (Organik veya İnorganik)	17
1.3.2.2. Hidroliz	18
1.3.2.3. Alkoliz.....	20
1.3.2.4. Hidrojenasyon	21
1.3.3. Yenilenebilir Diğer Malzemeler	22
1.4. Reoloji.....	23
1.4.1. Akış Modelleri	24
1.4.1.1. Newtonian Akışkanlar	24
1.4.1.2. Non-Newtonian (Newtonian Olmayan) Akışkanlar	25

Sayfa No

1.4.2.	Zamandan Bağımsız Akışkanlar	26
1.4.2.1.	Bingham Plastik Akışkanlar.....	26
1.4.2.2.	Power-Law (Üs Yasası) Akışkanları	27
1.4.2.2.1.	Kayma Hızı ile Viskozitesi Azalan Akışkanlar	28
1.4.2.2.2.	Kayma Hızı ile Viskozitesi Artan Akışkanlar.....	28
1.4.2.3.	Herschel-Bulkley Akışkanları.....	28
1.4.3.	Zamana Bağlı Akışkanlar.....	29
1.4.3.1.	Tiksotropik Akışkanlar	29
1.4.3.2.	Reopektik Akışkanlar.....	29
1.4.4.	Viskozite ve Akış Davranış Parametrelerini Etkileyen Değişkenler	29
1.4.4.1.	Sıcaklığın Etkisi	30
1.4.4.2.	Konsantrasyonun Etkisi	30
1.4.4.3.	Konsantrasyon ve Sıcaklığın Birlikte Etkisi	31
1.4.5.	Döner Viskozimetreler	31
1.4.5.1.	Konsantrik (Eş Merkezli) Silindir Viskozimetresi	31
1.4.5.2.	Kayma Oranı Yaklaşımları.....	33
1.4.5.2.1.	Basit Kayma Yaklaşımı	33
1.4.5.2.2.	Newtonian Yaklaşımı.....	33
1.4.5.2.3.	Power-Law Yaklaşımı	34
1.4.5.2.4.	Krieger Metodu	34
2.	MATERYAL VE METOT.....	36
2.1.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	36
2.1.1.	Kullanılan Çözücüler	36
2.1.1.1.	Metil Alkol.....	36

Sayfa No

2.1.1.2.	Piridin.....	37
2.1.1.3.	Saf su.....	37
2.1.2.	Kullanılan Çözeltiler	37
2.1.2.1.	Sodyum Hidroksit Çözeltisi	37
2.1.2.2.	Benzoik Asit Çözeltisi	37
2.2.	Kullanılan Cihazlar	37
2.3.	Deneysel Çalışma, Model ve Eşitlikler.....	38
2.3.1.	Poliol Örneklerinin Hazırlanışı	38
2.3.1.1.	Bitkisel Yağların Epoksitletmesi	38
2.3.1.2.	Epoksitletmiş Bitkisel Yağların Hidroksillenmesi (Alkolizi).....	40
2.3.1.2.1.	ASTM D 4274-D Metodu - Hidroksil Değeri Tayini	41
2.3.2.	Bitkisel Yağların ve Poliollerin Reolojisinin İncelenmesi.....	43
2.3.3.	Poliollerin Reolojisinin Modellenmesi	44
2.3.3.1.	İstatistiksel Testler	45
3.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
3.1.	Epoksitletmiş Bitkisel Yağların IR Sonuçları	47
3.2.	Bitkisel Yağ Bazlı Poliollerin IR Sonuçları	48
3.3.	Epoksitletmiş Bitkisel Yağların Hidroksillenme (Alkoliz) Reaksiyonu	51
	Sonuçları	51
3.4.	Bitkisel Yağların ve Poliollerin Reolojisinin İncelenmesi.....	51
3.4.1.	Bitkisel Yağların Sabit Kayma Hızında Viskozite-Sıcaklık Eğrileri.....	52
3.4.2.	Bitkisel Yağ Bazlı Poliollerin Kayma Gerilmesinin Kayma Hızı ile Değişimi..	54
3.4.3.	Bitkisel Yağ Bazlı Poliollerin Viskozitesinin Kayma Hızıyla Değişimi	57
3.5.	Poliollerin Reolojisinin Modellenmesi	62

4. ÖNERİLER	70
KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ	78



ÖZET

Bu çalışmada yenilenebilir kaynaklardan olan bitkisel yağlardan poliöl elde edilmiştir. Poliüretanın hammaddesi olan poliöl, petrolden üretilmektedir. Petrolün fiyatının devamlı artması nedeniyle poliölün de fiyatı artmakta, çevreye zarar vermekte ve üretim aşamasında çok fazla enerji harcanmaktadır. Bundan dolayı petrol bazlı polioller yerine yenilenebilir, daha az maliyetli, çevreye daha az zararlı olan bitkisel yağlardan elde edilen polioller araştırılmıştır.

Bitkisel yağlar iki basamaklı bir proses ile poliüretan sanayinin hammaddesi yağ bazlı poliollere dönüştürülmüştür. İlk basamak olan epoksitlemede, peroksi asit ve bitkisel yağ reaksiyonu ile maksimum epoksi oksijen değeri elde etmek amaçlanmıştır. Bu basamakta sıcaklık, reaksiyon süresi, çözücü, peroksit ve asit katalizör miktarları belirlenen parametrelerdir.

Epoksitlenmiş yağ; hidroksillenmiş ve bitkisel yağ bazlı poliole dönüştürülmüştür. Elde edilen poliölün spesifikasyonu ve hidroksil değeri tayini yapılmıştır. Bitkisel yağlardan elde edilen poliöl örneklerinin bileşim yönünden karakterizasyonu yapılmıştır.

DeneySEL veriler kullanılarak model parametreleri tespit edilmiş ve bunun sonucu olarak deneySEL sonuçlara uyan en uygun model tespit edilmiştir. Bitkisel yağların ve bitkisel yağ bazlı poliollerin reolojisi incelenmiş ve üretilen poliölün hangi reolojik modele uyduğu MathCad programı kullanılarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Poliöl, Bitkisel Yağ, Epoksitleme, Hidroksilleme ve Reoloji

SUMMARY

Synthesis of Polyols Based on Vegetable Oil and Modeling of Their Rheology

In this study, polyols were obtained from vegetable oils from renewable sources. Polyol, the raw material of polyurethane, is produced from petroleum. Due to the continuous increase in the price of petrol, the price of polyol increases, it damages the environment and consumes a lot of energy in the production phase. Therefore, instead of petroleum-based polyols, polyols from renewable, less costly, less harmful vegetable oils have been investigated.

Vegetable oils are converted to oil-based polyols with the raw material of the polyurethane industry by a two-step process. In the first step, epoxidation, it is aimed to obtain maximum epoxy oxygen value by reaction of peroxy acid and vegetable oil. In this step, temperature, reaction time, solvent, peroxide and acid catalyst quantities are determined parameters.

Epoxidized oil is hydroxylated and converted into the vegetable oil-based polyols. Specification of the obtained polyol and determination of its hydroxyl value were carried out. The polyol samples obtained from vegetable oils has been charaterized according to its composition.

Experimental data were used to determine the model parameters, and as a result, the most appropriate model that matched the experimental results was determined. The rheology of vegetable oils and vegetable oil-based polyols were studied and the most appropriate rheological model for the produced polyol was determined using the MathCad software.

Key Words: Polyol, Vegetable Oil, Epoxidation, Hydroxylation and Rheology

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Diol oluşum reaksiyonu	3
Şekil 1.2.	Birincil hidroksil grup oluşum reaksiyonu	3
Şekil 1.3.	Hintyağının yapısı	6
Şekil 1.4.	Transesterifikasyon reaksiyonu	7
Şekil 1.5.	Baz katalizli transesterifikasyon.....	8
Şekil 1.6.	Hintyağı ile dietanolaminin reaksiyonundan oluşan poliol.....	8
Şekil 1.7.	Transamidasyon reaksiyonu	9
Şekil 1.8.	Küresel reaksiyon.....	9
Şekil 1.9.	Hintyağının hidrojenasyonu ile oluşan poliol	9
Şekil 1.10.	Risinoleik asidin hidrojenasyonu	10
Şekil 1.11.	Yağın genel yapısı	11
Şekil 1.12.	Doymamış trigliseridin gliserol ile transesterleşme sonucu oluşan dioller....	12
Şekil 1.13.	Üretan alkid reçine kürlerinin reaksiyonu	14
Şekil 1.14.	Üretan alkid reçinesinin radikal çapraz bağları	14
Şekil 1.15.	Hidrojenperoksit radikal çaprazlanması	15
Şekil 1.16.	Yağ asit dietanolamitlerinin dönüşümü.....	15

Sayfa No

Şekil 1.17.	Soya yağının epoksidasyonu	16
Şekil 1.18.	HCl ile epoksitlenmiş bitkisel yağın reaksiyonu sonucu oluşan poliol.....	17
Şekil 1.19.	HBr ile epoksitlenmiş bitkisel yağın reaksiyonu sonucu oluşan poliol	17
Şekil 1.20.	Çeşitli organik asitler ile epoksitlenmiş bitkisel yağların reaksiyonu sonucu oluşan poliol	17
Şekil 1.21.	Epoksitlenmiş soya yağının hidrolizi	18
Şekil 1.22.	Epoksi gruplar ile hidroksil grupları arasındaki reaksiyon	19
Şekil 1.23.	Alkoliz ile oluşan sıvı polioller	21
Şekil 1.24.	Hidrojenasyon ile oluşan poliollerin yapısı.....	21
Şekil 1.25.	Myrcene'nin yapısı [35]	23
Şekil 1.26.	Reolojik davranışların basit sınıflandırılması [56]	25
Şekil 1.27.	Zamandan bağımsız akışkanlar için tipik akış eğrileri [57]	26
Şekil 1.28.	Konsantrik silindir geometrisi [58]	32
Şekil 2.1.	Deney düzeneği	39
Şekil 2.2.	Epoksitlenmiş bitkisel yağın ayırma hunisine alınması	40
Şekil 2.3.	Tepkimeye girmeyen fazla miktardaki su ve metanol'ün uzaklaştırılması....	41
Şekil 2.4.	Soya yağından elde edilen poliol	41

Sayfa No

Şekil 2.5.	Bitkisel yağların ve poliollerin reolojisinin incelenmesinde kullanılan düzenek.....	44
Şekil 3.1.	Epoksitlenmiş zeytinyağının IR spektrumu	47
Şekil 3.2.	Epoksitlenmiş zeytinyağı ve zeytinyağından elde edilen poliolün karşılaştırmalı IR spektrumu	48
Şekil 3.3.	Epoksitlenmiş kanola yağı ve kanola yağından elde edilen poliolün karşılaştırmalı IR spektrumları.....	49
Şekil 3.4.	Epoksitlenmiş mısır yağı ve mısır yağından elde edilen poliolün karşılaştırmalı IR spektrumları.....	50
Şekil 3.5.	Sabit kayma hızında ayçiçeği yağının viskozitesinin sıcaklıkla değişimi.....	52
Şekil 3.6.	Sabit kayma hızında mısır yağının viskozitesinin sıcaklıkla değişimi.....	53
Şekil 3.7.	Sabit kayma hızında kanola yağının viskozitesinin sıcaklıkla değişimi	53
Şekil 3.8.	Ticari poliolün kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi	54
Şekil 3.9.	Soya yağından elde edilen poliolün kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi	55
Şekil 3.10.	Mısır yağından elde edilen poliolün kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi	55
Şekil 3.11.	Pamuk yağından elde edilen poliolün kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi	56
Şekil 3.12.	Ketencik yağından elde edilen poliolün kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi	56

Sayfa No

Şekil 3.13.	Fındık yağından elde edilen poliolün kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi	57
Şekil 3.14.	Soya yağından elde edilen poliolün kayma hızı ile viskozitesinin değişimi..	57
Şekil 3.15.	Fındık yağından elde edilen poliolün kayma hızı ile viskozitesinin değişimi	58
Şekil 3.16.	Ketencik yağından elde edilen poliolün kayma hızı ile viskozitesinin değişimi	59
Şekil 3.17.	Mısır yağından elde edilen poliolün kayma hızı ile viskozitesinin değişimi .	59
Şekil 3.18.	Pamuk yağından elde edilen poliolün kayma hızı ile viskozitesinin değişimi... ..	60
Şekil 3.19.	Kanola yağından elde edilen poliolün kayma hızı ile viskozitesinin değişimi ..	61
Şekil 3.20.	Ticari poliolün kayma hızı ile viskozitesinin değişimi	61
Şekil 3.21.	Soya yağından elde edilen poliolün viskozitesinin sıcaklıkla değişiminin modellenmesi	63
Şekil 3.22.	Pamuk yağından elde edilen poliolün viskozitesinin sıcaklıkla değişiminin modellenmesi	63
Şekil 3.23.	Mısır yağından elde edilen poliolün viskozitesinin sıcaklıkla değişiminin modellenmesi	64
Şekil 3.24.	Fındık yağından elde edilen poliolün viskozitesinin sıcaklıkla değişiminin modellenmesi	64
Şekil 3.25.	Kanola yağından elde edilen poliolün viskozitesinin sıcaklıkla değişiminin modellenmesi	65

Şekil 3.26. Ketencik yağından elde edilen poliölün viskozitesinin sıcaklıkla değişiminin modellenmesi	65
Şekil 3.27. Ticari poliölün viskozitesinin sıcaklıkla değişiminin modellenmesi	66



TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Soya yağının bileşimi [35].	12
Tablo 1.2. Ayçiçeği yağının bileşimi [35].....	13
Tablo 1.3. Keten tohumu yağının bileşimi [35].	13
Tablo 1.4. Bitkisel yağ bazlı poliollerin özellikleri [44]	20
Tablo 2.1. Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri..	36
Tablo 3.1. Bitkisel yağ bazlı poliollerin hidroksil sayıları	51
Tablo 3.2. Sabit sıcaklıkta çeşitli bitkisel yağların viskozitelerinin kayma hızlarına bağlı olarak değişimi	52
Tablo 3.3. Lineer (doğrusal) model eşitlik için korelasyon katsayıları	67
Tablo 3.4. Üstel model eşitlik için korelasyon katsayıları	67
Tablo 3.5. Üs yasası model eşitliği için korelasyon katsayıları.....	68
Tablo 3.6. Logaritmik model eşitliği için korelasyon katsayıları.....	68
Tablo 3.7. Polinom model eşitliği için korelasyon katsayıları	68
Tablo 3.8. Önerilen model eşitlik için korelasyon katsayıları	69

SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ

DMF	: Dimetilformamid
IR	: Infrared
M_A	: Molekül ağırlığı
PO	: Propilen Oksit
THF	: Tetrahidrofuran
τ	: Teğetsel kayma gerilmesi
μ	: Viskozite
$\dot{\gamma}$	: Kayma hızı
τ_0	: Akma gerilmesi
μ_{pl}	: Plastik viskozite
K	: Tutarlılık katsayısı (Pa.s ⁿ)
n	: Akış davranışı indeksi (boyutsuz)

1. GİRİŞ

Dünya çapında kimya sektöründe yoğun bir şekilde kullanılan petrokimyasal kaynaklar (ham petrol, doğal gaz, vb.) sınırlı kaynaklar olup belirli bir süre sonra tükenecektir. Kimya endüstrisi, petrokimyasal ham madde alternatifleri bulmak için büyük çaba sarf etmektedir.

Alternatiflerden biri kimya sanayinin gelişiminde uzun zamandır önemli bir rol oynayan yenilenebilir kaynaklardır. Bu yenilenebilir kaynaklar nispeten ucuz ve ulaşılabilir nitelikte olup büyük miktarlarda üretilirler [1-4].

Son yıllarda, yenilenebilir kaynaklardan olan bitkisel yağ temelli malzemelerden elde edilen polimerler, çevresel ve ekonomik sebeplerden dolayı ilgi odağı olmuştur. Bitkisel yağlar, yağ asitlerinin trigliseridleridir. Poliüretan sentezinde bu bileşiklerin, başlangıç malzemesi olarak kullanılması için poliöl şeklinde fonksiyonelize edilmeleri gereklidir. Bitkisel yağlar, düşük maliyetli olması, zehirli olmaması gibi sebeplerinden dolayı umut verici hammaddeler arasında sayılmaktadır [5].

Polioller genellikle petrolden üretilirler. Poliüretan endüstrisinin ilgi çeken ürünlerinden biri olan poliöl, epoksitlerin anyonik halka açılma veya katılma polimerizasyonu ile elde edilirler. Ancak dünyanın petrol kaynakları giderek azalmaktadır. Bu nedenle, poliüretan üreticileri petrolden elde edilen poliollerin yerini alabilecek yenilenebilir hammadde kaynaklarını araştırmaktadırlar. Bu konudaki yaygın görüş ise en ideal alternatif hammadde kaynağının, doğal bitkisel ve hayvansal yağlar olduğu görüşüdür. Özellikle bitkisel yağların yapısında bulunan doymuş ve doymamış trigliseritlerin birçok kimyasal reaksiyon ile diol fonksiyonel gruplara dönüştürülebildiği görülmüştür [6].

Bu çalışmada bitkisel yağlardan poliöl sentezleyerek ham madde yönünden dışa bağımlılığı azaltmak ve ekonomiye katkıda bulunmak istenmiştir. Bitkisel yağlardan elde edilen poliollerin petrolden üretilen poliollerle kıyaslandığında, çevreye daha az zararlı ve yenilenebilir kaynaklardan elde edildiği görülmüştür. Ayrıca deneysel sonuçlar kullanılarak model parametreleri tespit edilmiş ve bunun sonucu olarak deneysel sonuçlara uyan en uygun modelin tespit edilmesi amaçlanmıştır.

Poliüretanın hammaddesi olan poliol, petrolden üretilmekte ve petrolün fiyatının devamlı artması nedeniyle sürekli fiyatı artmakta, çevreye zararlar vermekte ve üretim aşamasında çok fazla enerji harcanmaktadır. Bu sebeplerden dolayı petrol bazlı polioller yerine yenilenebilir, daha az maliyetli, çevreye daha az zararlı olan bitkisel yağ bazlı alternatif poliol üretimi araştırılmıştır.

Bitkisel yağlardan poliol elde edebilmek için farklı çözücüler kullanılarak poliol üretim şartları belirlenmiştir. Poliol verimi en yüksek olan çözücülerle yapılan poliol üretimi sonucunda elde edilen poliol örneklerinin bileşim yönünden karakterizasyonu yapılmıştır.

Bitkisel yağların reolojisi incelenmiş olup bitkisel yağlar iki basamaklı bir proses ile poliüretan sanayinin ana hammaddesi yağ bazlı poliollere dönüştürülmüştür. İlk basamak olan epoksitlemede, peroksi asit ve bitkisel yağ reaksiyonu ile maksimum epoksi oksijen değeri elde etmek amaçlanmıştır.

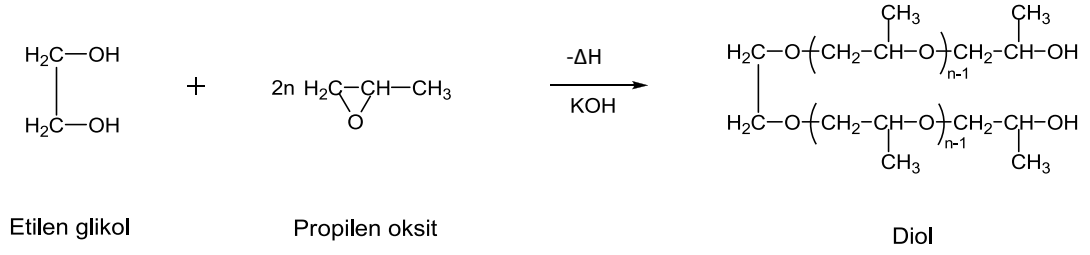
Epoksitlenmiş yağ; hidroksillenmiş ve bitkisel yağ bazlı poliole dönüştürülmüştür. Elde edilen poliolün spesifikasyonu ve hidroksil değeri tayini yapılmıştır.

Farklı çözücü ve katalizörler kullanılarak üretilen poliolün reolojisi incelenmiş ve üretilen poliolün hangi reolojik modele uyduğu belirlenmiştir.

1.1. Poliol

Poliollerin molekül yapıları, poliüretanların fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyen önemli faktörlerdendir. Poliüretan üretiminde ana bileşen olarak bilinen poliol, bol hidroksil gruplu bileşiklerdir. Poliollerin terim anlamı çok fonksiyonlu alkol demektir. Polioller, poliüretan endüstrisinde “Polieter Polioller” ve “Poliester Polioller” olmak üzere iki gruba ayrılır. Polieter polioller, endüstride yaygın kullanım alanı bulan poliollerdendir. Bir polieter poliol kimyasal olarak çok fonksiyonlu alkol veya eter bağlantısına sahiptir. Çok yaygın olarak kullanılan polioller, iki veya daha fazla organik oksit ve aktif hidrojen atomu içeren bileşenlerin polimerik tepkime ürünüdür. Aktif hidrojen atomu içeren bileşenler, sentetik polioller için başlatıcı olarak da kullanılır [7].

Eğer başlatıcı iki aktif hidrojene sahip ise dioller oluşur. Şekil 1.1’de etilen glikolden diol oluşum tepkimesi görülmektedir.

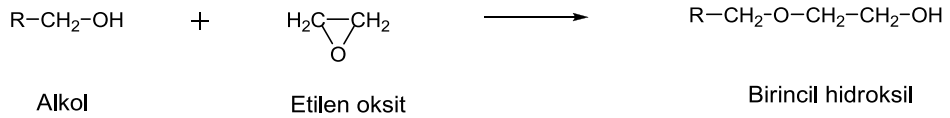


Şekil 1.1. Diol oluşum reaksiyonu

Gliserin gibi üç fonksiyonlu bir başlatıcı kullanıldığında, üç yönde zincir büyümesi ile trioller oluşur. Bu reaksiyonlar ekzotermik olarak gerçekleşir [8].

Poliollerin uygulama alanına göre yapılarındaki diol oranı değişebilir. Bazı uygulamalarda polioller %25'e kadar diol içerebilirler. Örneğin; alil alkol oluşturmak için reaktör şartlarında propilenoksit izomerleştiği zaman, poliollerin fonksiyonallitesi azalır [9, 10].

Poliollerin özellikleri büyük oranda, oksit ya da oksit karışımlarına bağlıdır. Poliollerin oluşumunda etilen oksit ve propilen oksit çok yaygın olarak kullanılır. Propilen oksit kullanılarak yürütülen polimerizasyon tepkimelerinde ikincil terminal hidroksiller; etilen oksit ya da propilen + etilen oksit ile yürütülen polimerizasyon tepkimelerinde ise birincil hidroksil gruplar oluşur. Şekil 1.2'de birincil hidroksil oluşum reaksiyonu görülmektedir.



Şekil 1.2. Birincil hidroksil grup oluşum reaksiyonu

Etilen oksitin Şekil 1.2'deki reaksiyon ısısı 27 kcal/mol'dur. Belirli koşullar altında, etilen oksit yan reaksiyonlara girerse, berrak olmayan bir polioller oluşur [11, 12].

Birincil hidroksil grupları, izosiyanat ile reaksiyona girdikleri zaman; ikincil hidroksil gruplarına göre üç kat daha fazla reaktivite gösterirler. Oksit karışımı kullanıldığında, su ve izosiyanat sayesinde hetero polioller elde edilir. Hetero polioller, döşemelerde kullanılan sünger üretiminin neredeyse vazgeçilmezidir. Etilen oksit, propilen oksite göre çok daha yüksek polimerizasyon hızına sahip olmasına rağmen, birincil hidroksiller, ikincil

hidroksillerden daha reaktiftir, polimerizasyon esasında rastgele oluşur ve hetero poliollerin birleşiminde oldukça önemlidir. Polioller;

- Propilen oksit- Etilen oksit polieter polioller,
- Rijit sünger için polieter polioller,
- Esnek sünger üretiminde kullanılan polieter polioller,
- Modifiye polieter polioller (Graft Kopolimer Polioller, Zincir- Gelişimli Kopolimer Polioller, PHD Polioller, Pıpa Polioller),
- Diğer kopolimer polioller (Epoksi Dispersiyon Polioller, Poliizosiyanurat Dispersiyon Polioller, Melamin Dispersiyon Polioller),
- Poliester polioller

olarak gruplandırılabilir.

1.2. Poliölün Kullanım Alanları

Polioller, birçok polimerin üretiminde düzenleyici veya ara bileşen olarak kullanılmaktadır. Poliollerin kimyasal yapısı, zincir uzunluğu, yapısında başka fonksiyonel grup bulundurup bulundurmaması, hidroksil gruplarının sayısı ve dağılımı poliüretan karakterini belirleyen en önemli etmenlerdendir [13].

Poliollerin seçimi yapılırken son ürünün uygulama alanı dikkate alınmalıdır. Örneğin hidrolitik kararlılığa ve sıcaklık direncine sahip poliüretanlar üretmek için polieter polioller, çözücü direnci daha iyi olan poliüretanlar üretmek için ise poliester polioller kullanılır.

Polioller, poliüretanların hammaddesidir. Poliüretanlar günümüzde birçok alanda kullanılmaktadır. Otomotiv sektöründen tıba kadar oldukça geniş bir alanda kullanım olanağı bulan polimerleri temsil eden poliüretanlar; mobilya, kaplama, yapıştırıcı, yapı malzemesi, fiber, boya, elastomer, yapay organ ve çeşitli tıbbi alet üretiminde kullanılmaktadır.

Poliollerden elde edilen poliüretanlar, sahip olduğu pek çok fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok polimer malzemenin yerini almaktadır. Düşük yoğunluk ve yüksek esnekliğe sahip olan poliüretan köpükleri, araba koltukları ve iç dolgu malzemelerin üretimi için otomotiv sektöründe lateks kauçuğun yerini almaktadır. Aynı zamanda poliüretanlar; su, yağ ve çözücü direncinin iyi olması nedeniyle pek çok plastik malzemenin üretimi için alternatifler arasında sayılmaktadır.

Poliüretanlar yapısal özelliklerinden dolayı oldukça geniş bir kullanım alanı bulurlar. Poliüretanların sentezi sırasında farklı hammaddeler kullanılarak yapılan değişiklikler ile istenilen mekanik ve fiziksel özelliklere sahip malzemeler üretilebilmektedir. Film, hidrojel ve köpük gibi değişik şekillerde ve farklı su geçirgenliği, şişme oranı ve yapısal özellikte poliüretanların üretimi bunlardan sadece birkaçıdır. İyi mekanik ve fiziksel özelliklere sahip olması ve aynı zamanda kan ve dokulara da uyumlu olması nedeniyle tıbbi alanda oldukça önemli bir yere sahip olan poliüretanlar, özellikle kardiyovaskular alanda sonda, yapay kalp kapakçıkları ve damar protezlerinde yapay organ olarak, yara örtü malzemesi uygulamalarında ve pek çok tıbbi malzemelerin üretiminde de kullanılmaktadır [13].

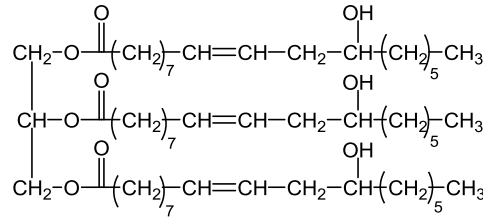
1.3. Bitkisel Yağ Bazlı Polioller (Oleokimyasal Polioller)

Bitkisel ve hayvansal yağlar, polioller için oldukça önemli olan yenilenebilir kaynaklar arasındadır. Soya yağı, hintyağı, ayçiçeği yağı, palm yağı, kolza tohumu yağı, zeytinyağı, keten tohumu yağı gibi bitkisel yağlar, dünya çapında yılda (2000'de) yaklaşık 110 milyon ton üretimi ile %76 gıda uygulamalarında, %19.5'i teknik uygulamalarda (%19.5'in %7.5'i sabun yapımında ve %10.5'i oleokimyasal endüstride kullanılır) ve diğer uygulamalarda %1.5 olarak kullanılır. Soya yağı dünya çapında üretilen bitkisel yağlar arasında en önemli yağlardandır ve toplam yağların %25'ini temsil eder, ikinci sırada ise %18 ile palm yağı yer almaktadır [14, 15].

Çeşitli kimyasal reaksiyonlarda kullanılan poliüretan poliollerini elde etmek için sıklıkla doymamışlık oranı çok yüksek olan yağlar tercih edilmektedir. Doymamışlığı ifade eden çifte bağlar, çeşitli kimyasal reaksiyonlar ile hidroksil gruplara dönüştürülür. Soya yağı, ayçiçeği yağı, yalancı safran yağı, mısır yağı, keten tohumu yağı, zeytinyağı ve hintyağı gibi bitkisel yağlar, yüksek oranda doymamışlığa sahip bitkisel yağlar arasındadır. Aynı zamanda balık yağı gibi hayvansal yağların da doymamışlık oranı yüksektir [1, 2, 4, 16-33].

Hintyağı, risinoleik asitin bir trigliseriti olan, *Ricinus communis* (Hintyağı bitkisi) tohumundan ekstrakte edilen eşsiz bir bitkisel yağdır. Risinoleik asit sekonder bir hidroksil grup (C_{12}) ve bir çift bağ (C_9-C_{10}) içeren 18 karbon atomuna sahiptir [17, 26, 28-30]. İdeal bir Hint yağının yapısı Şekil 1.3'te gösterilmiştir.

Poliüretan endüstrisinde hintyağı, sentetik polioller bulunana kadar oldukça önemli bir rol oynamıştır. Hintyağının dünya çapındaki üretimi yılda yaklaşık 1.200.000-1.800.000 kg kadardır ve yılda 750.000 kg ile Hindistan, Hintyağı üretiminde dünya lideridir (Hindistan %64, Çin %23 ve Brezilya %7) [34].



Şekil 1.3. Hintyağının yapısı

Şekil 1.3.'te gösterilen doğal hintyağı, yaklaşık 160 mg KOH/g hidroksil sayısına ve 2.7 OH grup/mol fonksiyonalliteye sahiptir. Aynı zamanda hintyağı maksimum 2 mg KOH/gram a kadar doğal asiditeye sahiptir [35].

Hintyağı çoğunlukla poliüretan uygulamalarında kullanılır. Örneğin: kaplamalar, alçı sentetikleri, termoplastik sentetikler, sert köpükler, yarı-sert köpükler, dolgu macunları, yapıştırıcılar, esnek köpükler ve bunun gibi [17, 24, 28, 29, 33, 36].

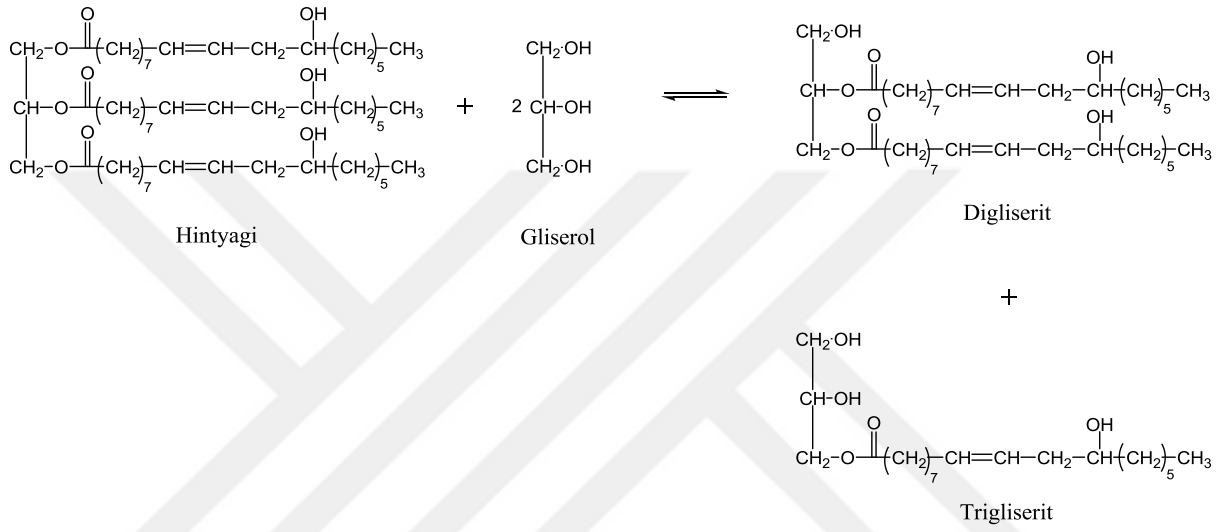
Fenilizosiyanat veya diğer monofonksiyonel izosiyanatların 0.7 molü ile hintyağının reaksiyonundan, hintyağı bir diole dönüştürülür ve elastomerler, kaplamalar ve dolgu macunlarında kullanılır [36].

Hintyağının sert poliüretan köpüklerde doğrudan kullanımında; düşük fonksiyonallite, düşük hidroksil sayısı ve düşük reaktiviteye yol açan ikincil hidroksil grupları gibi bazı büyük dezavantajları vardır. Hintyağı tek başına yarı-sert ve yarı-esnek poliüretan süngerlerde kullanılabilir [35].

İyi fiziko-mekaniksel özellikleri ile sert poliüretan köpüğüne yol açan gliserol gibi bir poliöl ve hintyağının karıştırılmasıyla (örneğin %75 hintyağı ve %25 gliserol) oldukça yüksek hidroksil sayılı bir poliöl karışımı elde edilir [33].

Yüksek fonksiyonallite ve yüksek hidroksil sayısı ile hintyağının transesterifikasyonu veya poliaminler ve alkanolaminlerin transamidasyonları ile iyi fiziko-mekaniksel özellikleri olan sert poliüretan köpüklerinin üretiminde kullanılan yeni polioller elde edilir. Bu polioller propilen oksit olmadan üretilmektedir [35].

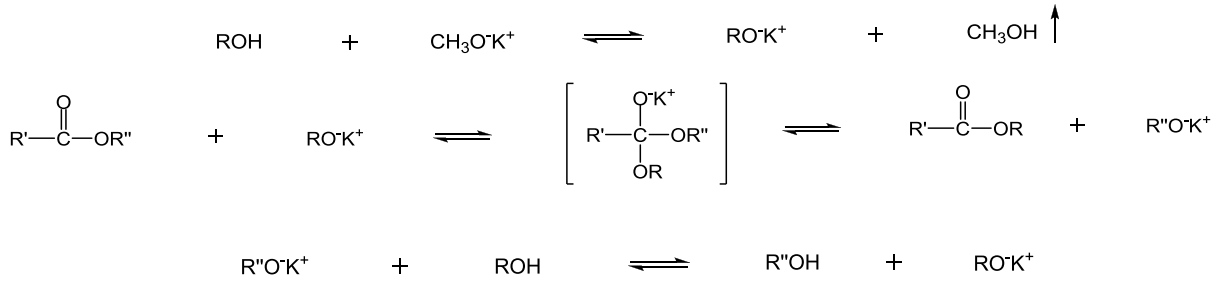
Hintyağı ile gliserol, trimetilolpropan, pentaeritritol, sorbitol ve sakaroz gibi polioller transesterifikasyon için kullanılabilir. Hintyağı ve çeşitli polioller arasındaki reaksiyonlarda sodyum metoksit veya potasyum metoksit gibi alkali alkolatlar katalizör olarak kullanılır. Böylece, bir mol hintyağı ve iki mol gliserolün reaksiyonundan yaklaşık 420-430 mg KOH/g hidroksil sayılı risinoleik asidin tekli, ikili ve üçlü gliseritlerin karışımı Şekil 1.4'teki gibi elde edilir [35].



Şekil 1.4. Transesterifikasyon reaksiyonu

Hintyağı ve çeşitli polioller arasındaki transesterifikasyon, ester grupları ile reaksiyon sistemlerinden oluşan tüm hidroksil gruplarının reaksiyonu ile dengededir. Herhangi bir reaksiyon bileşeni ortamdan uzaklaştırılmadığı için reaksiyon süresi aslında bu reaksiyon dengesinin kurulabilmesi için gerekli zamandır (90-120 °C'de yaklaşık 1-2 saat kadardır) [35].

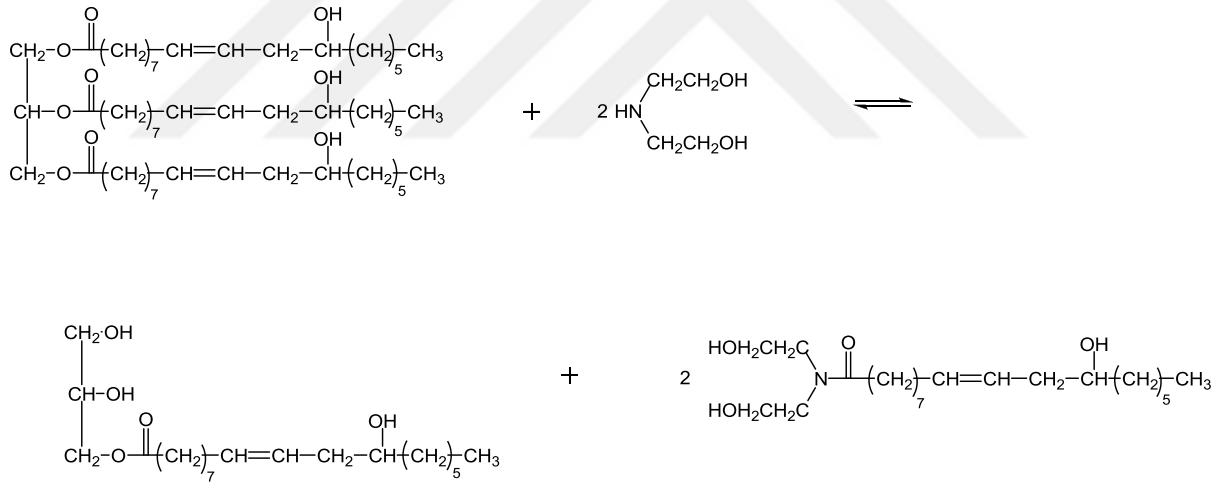
Bu denge mekanizması, baz katalizli transesterifikasyon reaksiyonlar için karakteristiktir, kullanılan katalizörlerin (örnek; sodyum veya potasyum metoksit) alkolat anyonu ilk olarak Şekil 1.5'teki gibi ester grubunun karbonil bağına atak eder [35].



Şekil 1.5. Baz katalizli transesterifikasyon

Transamidasyon reaksiyonu bazı katalizörler (sodyum veya potasyum metoksitler) tarafından katalizlenir [35].

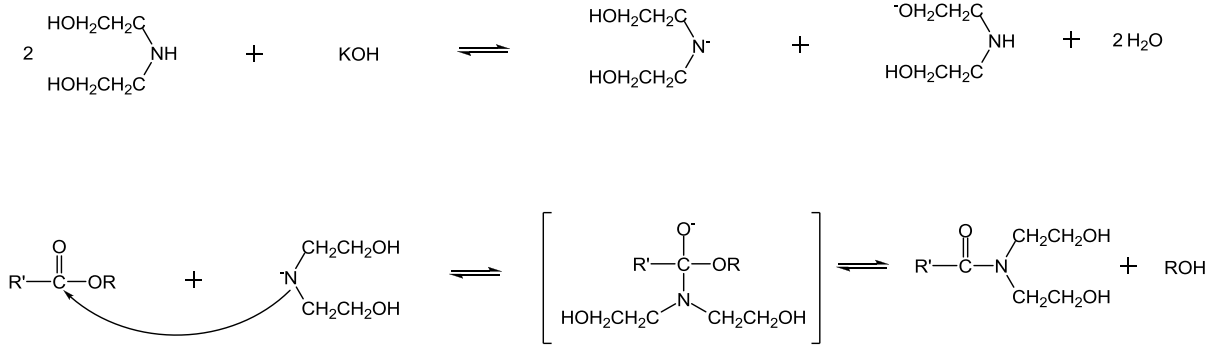
Böylece, hintyağı ile dietanolamin reaksiyonundan 90-120 °C’de potasyum metoksit varlığında ester ve dietanolamid yapılarına sahip olan Şekil 1.6’daki gibi bir poliol karışımı kısa zamanda elde edilmiştir [35].



Şekil 1.6. Hintyağı ile dietanolaminin reaksiyonundan oluşan poliol

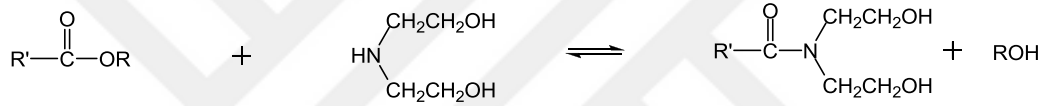
Elde edilen poliolik karışımın hidroksil sayısı, 410-420 mg KOH/g civarında ve fonksiyonlitesi 3 OH grupları/mol’dür [35].

Şekil 1.7’de gösterilen transamidasyon reaksiyon mekanizması, ester bağlarının karbonil grubuna bağlı bir amit anyonuna ataklarını içerir [35].



Şekil 1.7. Transamidasyon reaksiyonu

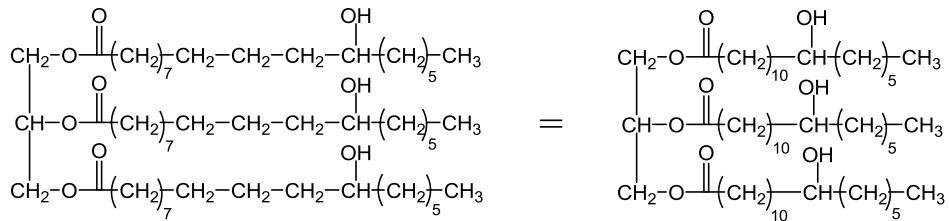
Küresel reaksiyon, Şekil 1.8’de gösterilmiştir ve bu, bir amit ve bir alkolün oluştuğu primer veya sekonder bir aminin esterler ile olan reaksiyonudur.



Şekil 1.8. Küresel reaksiyon

Dietanolaminin yerine diğer aminleri kullanmak mümkündür. Örneğin: etilen diamin, dietilen triamin [17], diizopropanolamin vb.

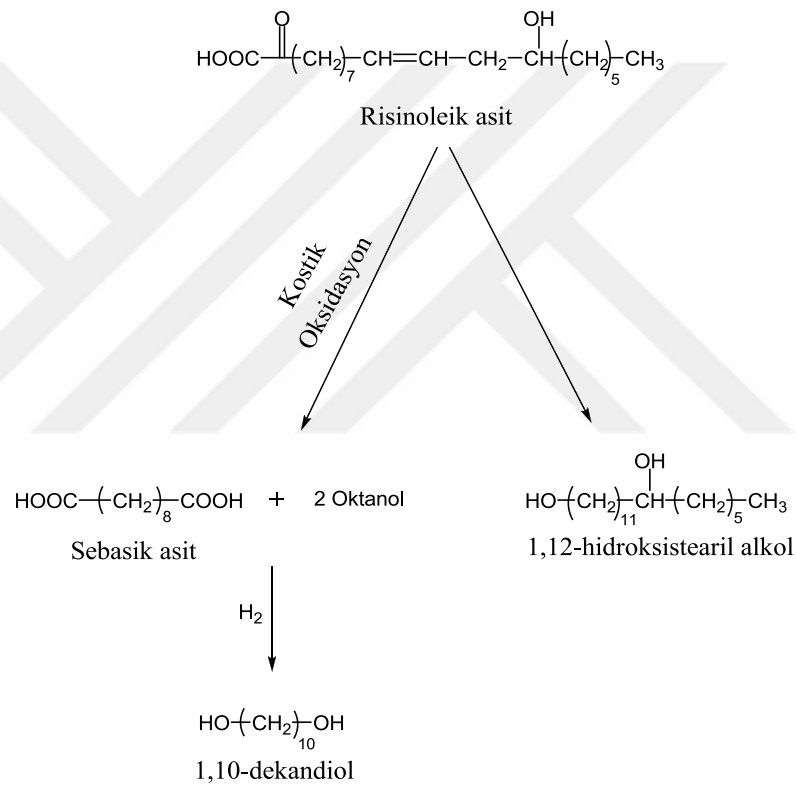
Hintyağı ve aminler arasındaki reaksiyon; uzun reaksiyon süresi (birkaç saat) ve yüksek sıcaklıkta (120-130 °C), katalizörler olmadan da geliştirilebilir [35]. Hintyağının hidrojenasyonu, çift bağlar olmadan hintyağına benzer Şekil 1.9’ daki gibi yeni bir poliol elde edilir [24, 25].



Şekil 1.9. Hintyağının hidrojenasyonu ile oluşan poliol

Hidrojene olan hintyağı, yaklaşık 160-162 mg KOH/g hidroksil sayısına sahip olan 82-86 °C erime noktası ile katı haldedir. Hidrojene olan hintyağı esnek, su geçirmez, kimyasal direnci yüksek ve kaplama ve yapıştırıcılarda kullanılır [24].

Hintyağı ve hidroliz ürünü risinoleik asit, yeni değerli bir ürün kaynağıdır. Böylece risinoleik asidin kostik oksidasyonu ile sebasik asit ve 2-oktanol oluşur. Sebasik asidin (veya daha iyi dimetilsebasat) hidrojene olmasıyla 12-dekandiol oluşur. Risinoleik asidin hidrojene olmasıyla Şekil 1.10'daki gibi primer ve sekonder hidroksil grubuna sahip 1,12 hidroksi stearyl alkol gibi ilginç bir diol elde edilmiştir [35].



Şekil 1.10. Risinoleik asidin hidrojenasyonu

Tüm bu ürünler: sebasik asit, 1,10-dekandiol ve 1,12-hidroksi stearyl alkol polyester poliöl sentezi için ilginç ham maddelerdir. Çok önemli bir asit olan azelaik asit bitkisel yağların ozon ayrışımı ile endüstriyel olarak elde edilir ($\text{HOOC}[\text{CH}_2]_7\text{COOH}$). Azelaik asit polyester bazlı poliüretan yapıştırıcıları için önemli bir ham maddedir. Genel bir kural olarak, hintyağı ve türevleri, elde edilen poliüretanlara hidrofobik özellik kazandırır. Bu

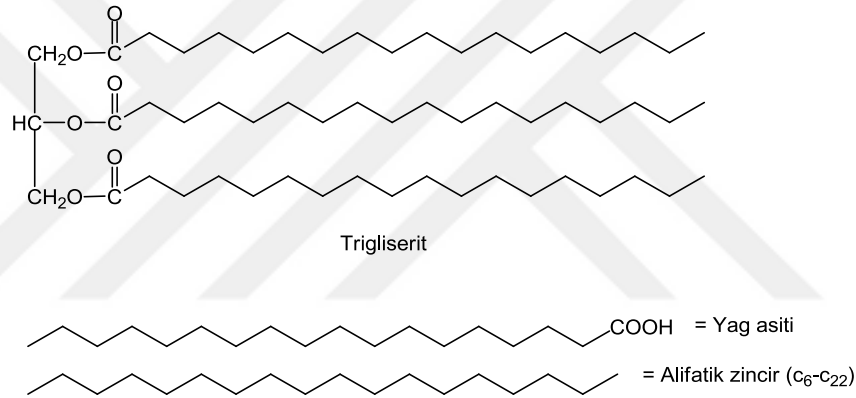
polioller darbe emici madde olarak kullanılan pentanlar ile mükemmel bir uyumluluğa sahiptir ve elde edilen poliüretan köpükler neme karşı üstün direnç gösterir [35].

Doymamış bitkisel yağlar, çift bağlara sahiptir, fakat hidroksil grupları olmadan izosiyanat ile poliüretana dönüştürülen çeşitli kimyasal reaksiyonlar tarafından poliollere dönüştürülür.

Bitkisel yağ reaksiyonlarının poliollere dönüşümleri iki önemli gruba ayrılır:

- a) Esterik grup içeren reaksiyonlar
- b) Çift bağ içeren reaksiyonlar.

Doğal yağın (bitkisel yağlar veya hayvansal yağlar) genel yapısı; gliserol esterleri ve yağ asitlerinden oluşan trigliserit yapısı Şekil 1.11’de gösterilmiştir.

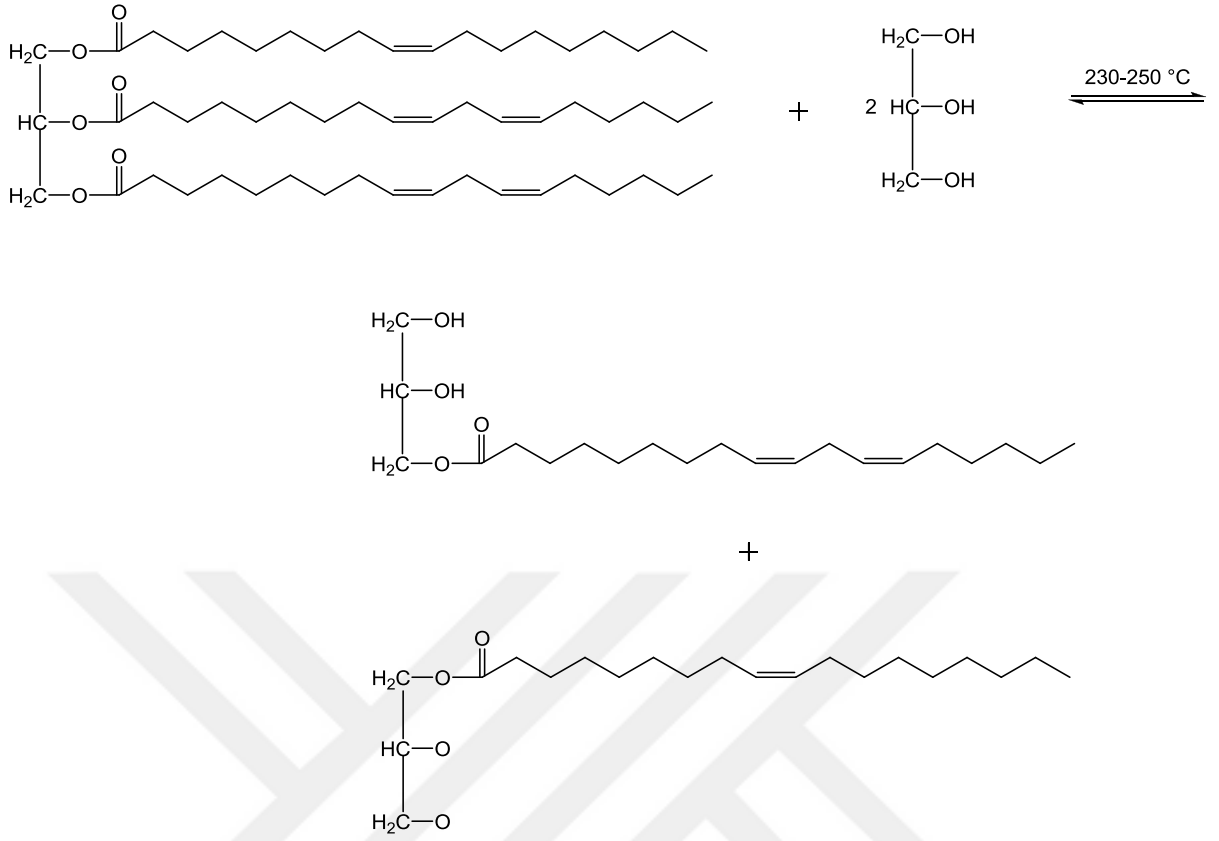


Şekil 1.11. Yağın genel yapısı

1.3.1. Ester Grupları İçeren Reaksiyonlar Kullanılarak Yapılan Bitkisel Yağ Bazlı Poliol Sentezi

Bitkisel yağın poliole dönüştürülmesindeki en temel yollardan biri; transesterleşme ve transamitleme reaksiyonları gibi ester grupları içeren reaksiyonlar kullanmaktır.

Soya yağı gibi doymamış trigliseritlerin, gliserol ile transesterleşmesi ile doymamış yağ asitlerinin trigliseritleri, digliseritleri ve monogliseritlerinin karışımı elde edilir (Şekil 1.12.) [14]. Tablo 1.1’de soya yağının, Tablo 1.2’de ayçiçeği yağının ve Tablo 1.3’te keten tohumu yağının bileşimi verilmiştir.



Şekil 1.12. Doymamış trigliseridin gliserol ile transesterleşme sonucu oluşan dioller

Tablo 1.1. Soya yağının bileşimi [35].

Yağ asidi	Karbon atomları sayısı: Çift bağ sayısı	Yaklaşık % bileşim
Linolenik asit	C ₁₈ : 3	9
Linoleik asit	C ₁₈ : 2	51
Oleik asit	C ₁₈ : 1	23.5-2.5
Stearik asit	C ₁₈	2-4
Palmitik asit	C ₁₆	11
Soya yağının 1 molünde 4.6 çift bağ vardır.		

Tablo 1.2. Ayçiçeği yağının bileşimi [35].

Yağ asidi	Karbon atomları sayısı: Çift bağ sayısı	Yaklaşık % bileşim
Linolenik asit	C ₁₈ : 3	0.4
Linoleik asit	C ₁₈ : 2	61.5
Oleik asit	C ₁₈ : 1	26.4
Stearik asit	C ₁₈	4.7
Palmitik asit	C ₁₆	5.9

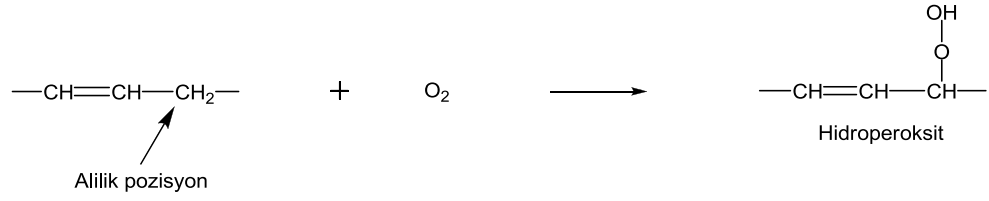
Tablo 1.3. Keten tohumu yağının bileşimi [35].

Yağ asidi	Karbon atomları sayısı: Çift bağ sayısı	Yaklaşık % bileşim
Linolenik asit	C ₁₈ : 3	52
Linoleik asit	C ₁₈ : 2	16
Oleik asit	C ₁₈ : 1	22
Stearik asit	C ₁₈	4
Palmitik asit	C ₁₆	6

Elde edilen doymamış dioller (Şekil 1.12.), diizosiyanatlar (örnek: tolüen ile diizosiyanat) ile yaklaşık 80-90 °C’de genellikle tolüen, ksilen veya petrol gibi çözücülerde tepkir. Bir çapraz bağlanma aşında çoklu çift bağın dönüşümü ile radikal bir mekanizma tarafından çapraz bağlı doymamış poliüretanlar elde edilir (Şekil 1.14.). Bu reaksiyon üretan alkid kaplamalarının üretimi için kullanılır. Etilen glikol, neopentil glikol, trimetilolpropan ve pentaeritritol gibi polioller gliserol yerine kullanılabilir.

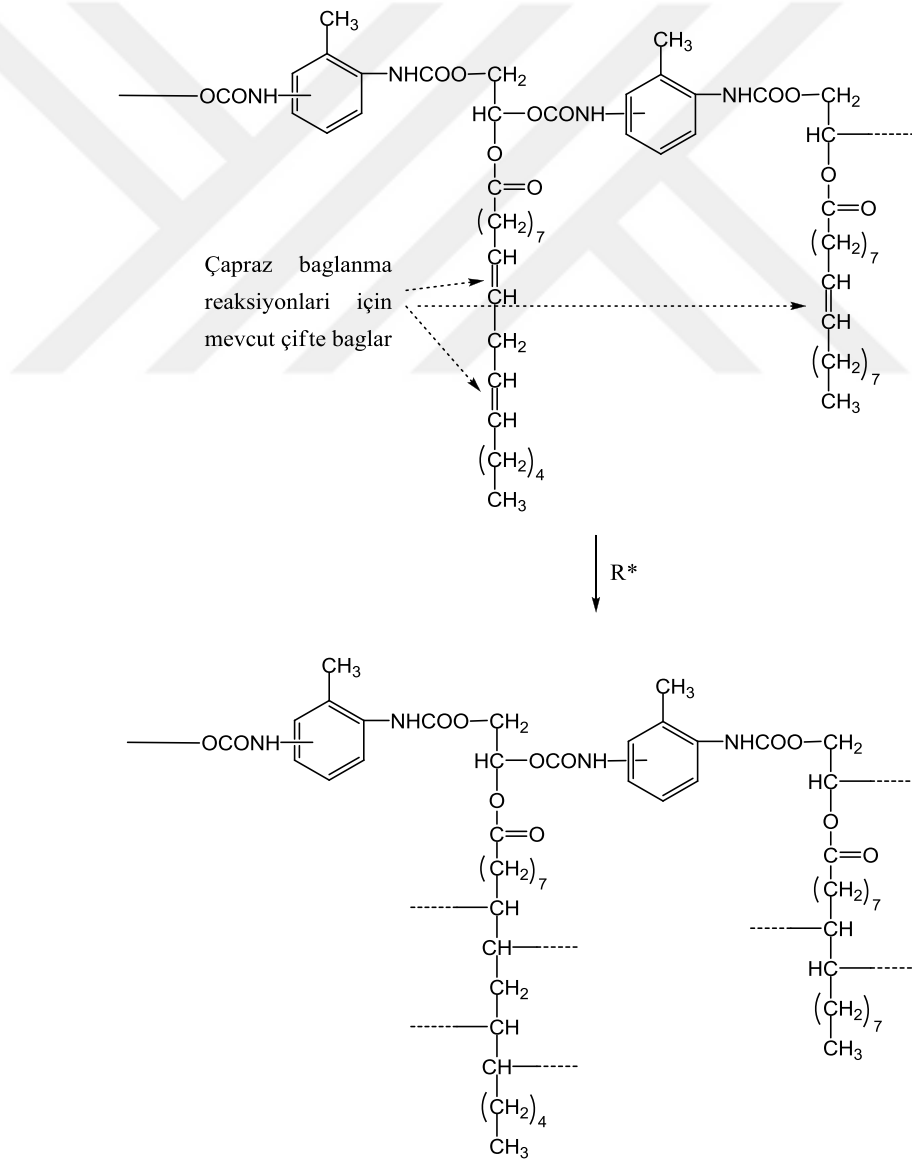
Aspir yağı, ayçiçeği yağı, keten tohumu yağı, çığit yağı, balık yağı, hintyağı ve bunun gibi yağlar bitkisel yağlar olarak kullanılır [37].

Üretan alkid reçine kürlerinin mekanizması, allilik pozisyonun moleküler oksijeni ile oksidasyonuna dayanan reaksiyon Şekil 1.13’ deki gibidir [35].

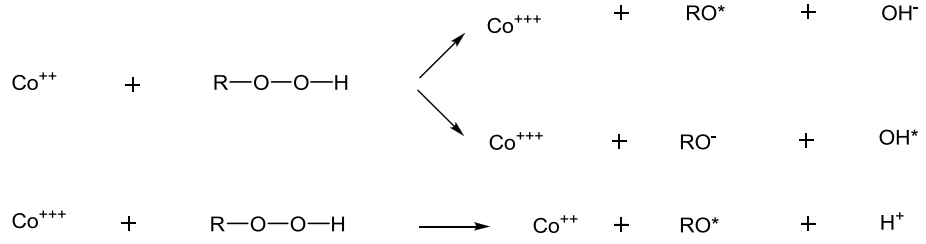


Şekil 1.13. Üretan alkid reçine kürlerinin reaksiyonu

Oluşan hidrojenperoksit radikal çapraz bağ reaksiyonunu başlatır. Çapraz bağ reaksiyonunu hızlandırmak için metal tuzları katalizör olarak sıkça kullanılır (örnek: kobalt(II) bileşikleri, Şekil 1.15.) [35].



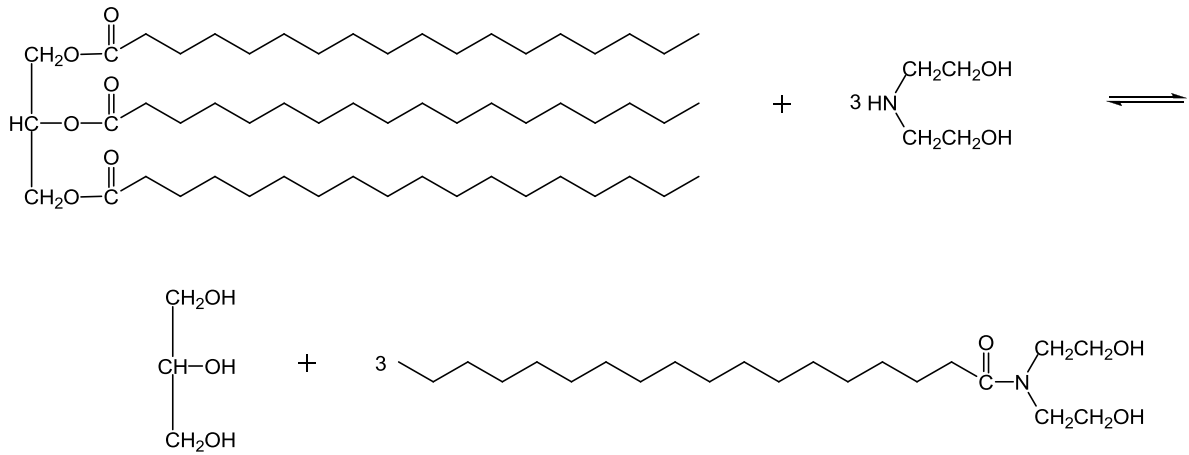
Şekil 1.14. Üretan alkid reçinesinin radikal çapraz bağları



Şekil 1.15. Hidrojenperoksit radikal çaprazlanması

Reaksiyonda oluşan RO^* ve HO^* radikalleri, çapraz bağlanma reaksiyonunu başlatır. Keten tohumu yağı gibi yüksek doymamış yağlar kuru üretilen alkid üretiminde kullanılırken, soya yağı, ayçiçeği yağı ve aspir yağı gibi yağlar yarı-kuru üretilen alkid üretiminde kullanılır [35].

Genellikle dietanolamin ile transamidasyon reaksiyonları, yağ asitlerinden dietanolamitlerin eldesinde sıkça kullanılır [37-43]. Yağ asit dietanolamitleri, sert poliüretan köpükler elde etmek üzere diğer polioller ile birlikte bazen kullanılır. Yağ asit dietanolamitleri, iki fonksiyonlu bileşiklerdir ve sert poliüretan köpükleri için şişirme maddesi olarak kullanılan pentanlar ile çeşitli poliolik sistemlerin uygunluğunu düzenler (Şekil 1.16.) [35].



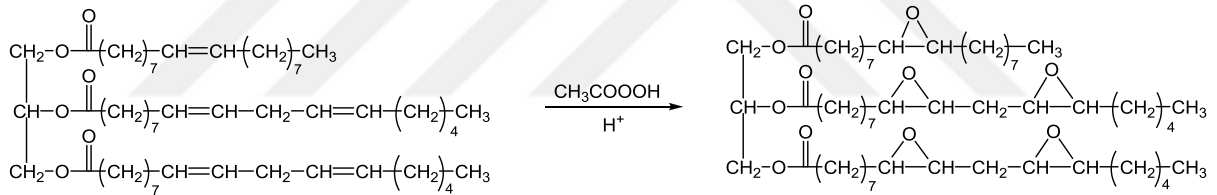
Şekil 1.16. Yağ asit dietanolamitlerinin dönüşümü

1.3.2. Çift Bağ İçeren Reaksiyonların Kullanılmasıyla Bitkisel Yağlardan Poliol Sentezi

Doymamış trigliseritlerin poliole dönüşümü, çift bağların çeşitli reaksiyonlar kullanılarak hidroksil gruplarının oluşumu ile gerçekleşir. Doymamış bitkisel yağın bir poliole dönüştürülmesindeki en önemli yol, çift bağların epoksidasyonundan sonra epoksidik halkaların çeşitli reaksiyonlar tarafından hidroksil gruplarına dönüştürülmesidir [1, 2, 16-22, 44].

Epoksitlenmiş soya yağı veya epoksitlenmiş ayçiçeği yağı asidik katalizör varlığında peroksi asetik asit veya peroksi formik asit (genellikle asetik asit veya formik asit ile hidrojen peroksitin reaksiyonu) ile bitkisel yağların epoksidasyonu sonucu oluşan ticari ürünlerdir [16].

Soya yağının epoksidasyonu sonucu yağın bir molünde yaklaşık 4-4.2 epoksidik grup bulunur (Şekil 1.17.) [35].



Şekil 1.17. Soya yağının epoksidasyonu

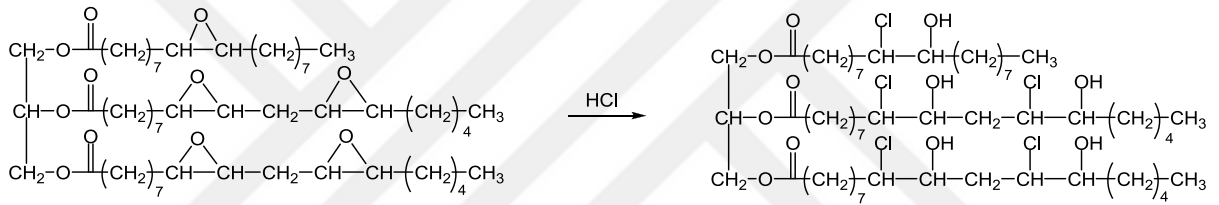
Epoksitlenmiş bitkisel yağlar, çeşitli reaktifler kullanılarak, sahip oldukları epoksi gruplar ile sıklıkla oleokimyasal poliol olarak adlandırılan ve bitkisel yağ polioller olarak bilinen hidroksil gruplarına dönüştürülebilir. Hidroksil grupları içeren çeşitli yapılar için epoksidik halkanın halkasının açılması için en önemli reaksiyonlar [35]:

- Asidik Reaksiyon (organik veya inorganik)
- Hidroliz
- Alkoliz
- Hidrojenasyon

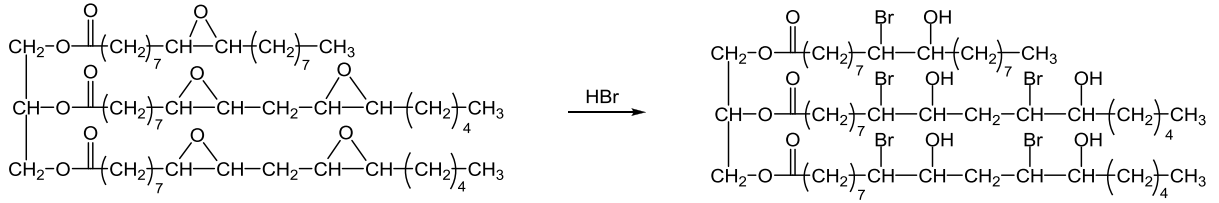
1.3.2.1. Asidik Reaksiyon (Organik veya İnorganik)

Epoksitlenmiş bitkisel yağların HCl, HBr veya çeşitli organik asitler (R-COOH) ile reaksiyonu tarafından klorohidrin, bromohidrin veya hidroksialkil ester yapılarına sahip poliollerin oluşması için epoksidik halkaların açılması Şekil 1.18, 1.19 ve 1.20’de gösterilmektedir [19-22].

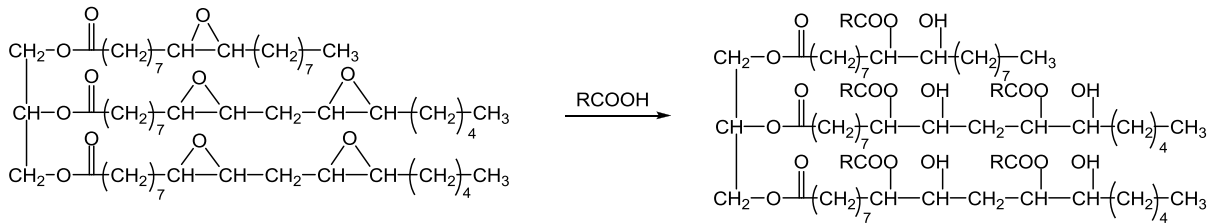
Genellikle elde edilen bitkisel yağ polioller, yaklaşık 180-200 mg KOH/g Hidroksil sayısına ve 3.8-4.1 OH grup/mol fonksiyonalliteye sahiptirler. Reaksiyonlar genelde 40-50 °C gibi makul bir sıcaklıkta ve yüksek verimde (%94-100) gerçekleşir. Polioller, düşük asitliklerinden dolayı organik asitler ile reaksiyona girdikleri zaman, H₂SO₄ veya *p*-toluen sülfonik asit gibi güçlü asit katalizörlere ve yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyarlar [35].



Şekil 1.18. HCl ile epoksitlenmiş bitkisel yağın reaksiyonu sonucu oluşan poliöl



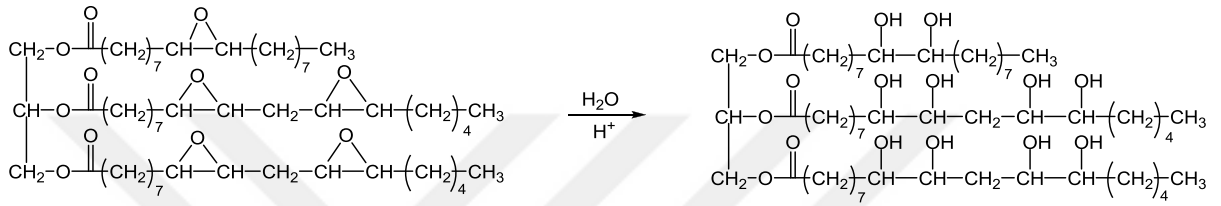
Şekil 1.19. HBr ile epoksitlenmiş bitkisel yağın reaksiyonu sonucu oluşan poliöl



Şekil 1.20. Çeşitli organik asitler ile epoksitlenmiş bitkisel yağların reaksiyonu sonucu oluşan poliöl

1.3.2.2. Hidroliz

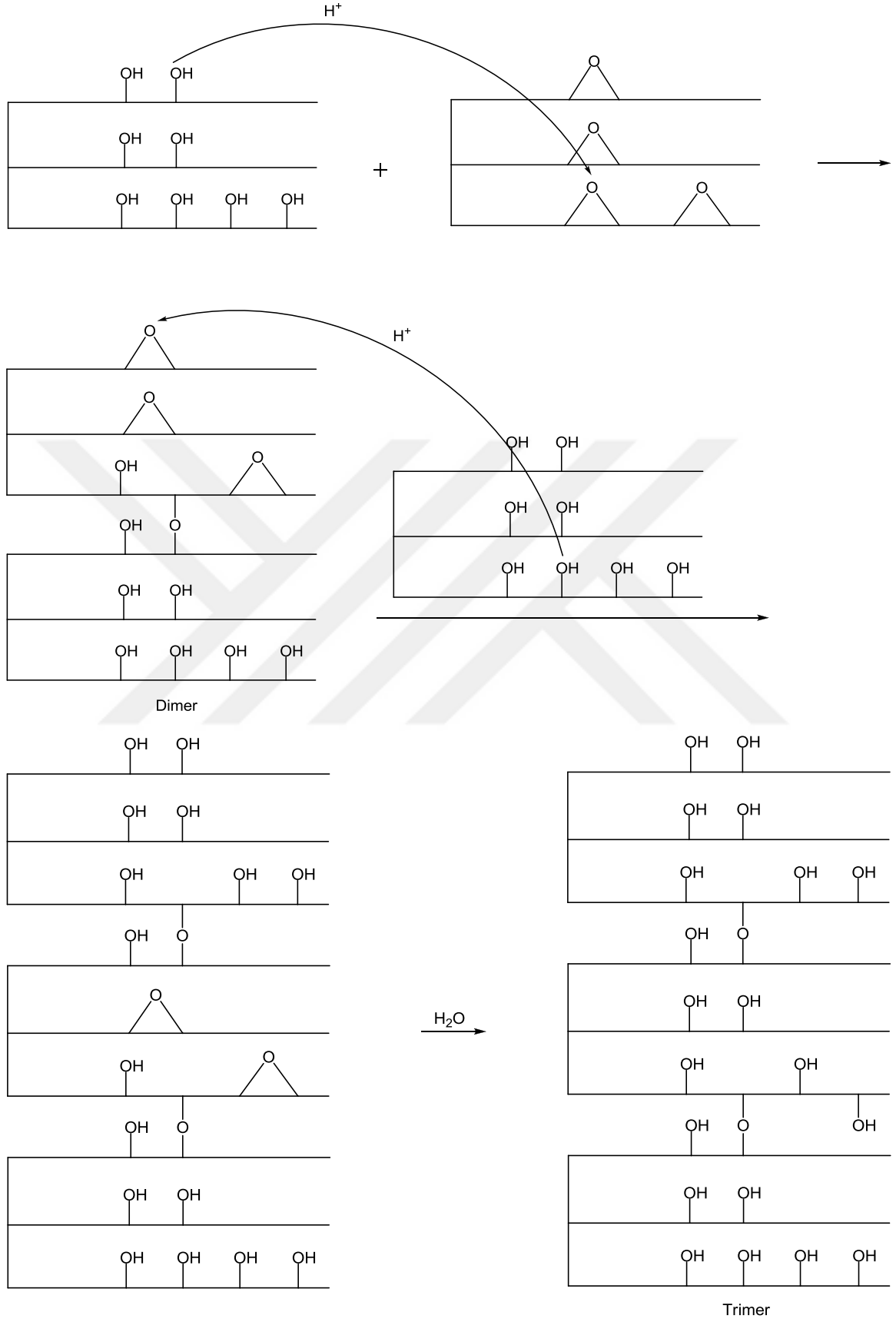
Epoksitlenmiş soya yağının hidrolizi, Petrovic ve arkadaşlarına göre sülfirik asit, *p*-toluen sülfonik asit ve fosforik asit gibi asidik katalizörler varlığında araştırılmıştır [45]. Verilen kaynakta amaç; ester bağlarının minimum hidrolizi ile maksimum hidroksil sayısı elde etmektir. Epoksitlenmiş soya yağının hidrolizi için ideal reaksiyon, Şekil 1.21’de verilmiştir.



Şekil 1.21. Epoksitlenmiş soya yağının hidrolizi

Lonescu’ya göre; epoksitlenmiş soya yağının hidrolizinden elde edilen poliollerin teorik hidroksil sayısı 440-450 mg KOH/g aralığındadır [35]. Eğer epoksitlenmiş soya yağının 1 molü 4 epoksi grup içeriyorsa, hidroliz ile elde edilen poliölün fonksiyonlitesi de 8 hidroksil grubu/mol olur. Fakat elde edilen hidroksil sayısı çok daha düşüktür, yaklaşık 200-250 mg KOH/g aralığındadır. Hidroksil sayısının düşük olmasının sebebi ise hidroliz reaksiyonu boyunca oluşan hidroksil grupları ile reaksiyona girmeyen epoksitlenmiş soya yağının epoksi grupları arasındaki reaksiyonudur ve Şekil 1.22’deki gibi gösterilmiştir. Moleküller arası reaksiyonlar, yüksek fonksiyonliteli, dimerli, trimerli ve üstün oligomerleri oluşturur ($f > 8$ OH grup/mol).

Epoksi gruplar ve oluşan hidroksil grupları arasında, moleküler arası reaksiyonlar tarafından genellikle yeni hidroksil grupları oluşmaz. Buna rağmen moleküler ağırlık artar ve buna bağlı olarak hidroksil sayısı azalır. Aynı çeşit moleküler arası reaksiyonlar, yine kesinlikle yeni hidroksil grupları üretilmeksizin, halkalı bileşiklerin oluşumuyla da mümkündür [35].



Şekil 1.22. Epoksi gruplar ile hidroksil grupları arasındaki reaksiyon

1.3.2.3. Alkoliz

Epoksitlenmiş bitkisel yağlar ile alkoller asit katalizörler varlığında reaksiyona girdikleri zaman sıvı polioller oluşur (Şekil 1.23.). Örneğin epoksitlenmiş soya yağının metanol tarafından alkolizi ile metanolün kaynama sıcaklığında (64.7°C) ve asidik katalizör (H_2SO_4 , *p*-toluen sülfonik asit, HBF_4 [14], katı asidik kil) varlığında, hidroksil sayısı 170-173 mg KOH/g, fonksiyonallitesi 3-4 OH grup/mol ve 25°C’de viskozitesi 4000-7000 mPa-s olan sıvı soya yağ bazlı polioller elde edilir. Asidik katalizörün nötralizasyonu veya katı asit katalizörün filtrasyonundan sonra, metanol vakum altında distile edilir ve prosese geri kazandırılır [19-22, 30, 31, 45-47].

Etanol, 1-propanol, 2-propanol ve bütanol gibi diğer kimyasalların da metanolün yerine kullanılması mümkündür [35]. Metanol düşük fiyat, düşük moleküler ağırlık ve düşük kaynama noktasına sahip olduğundan dolayı tercih edilir.

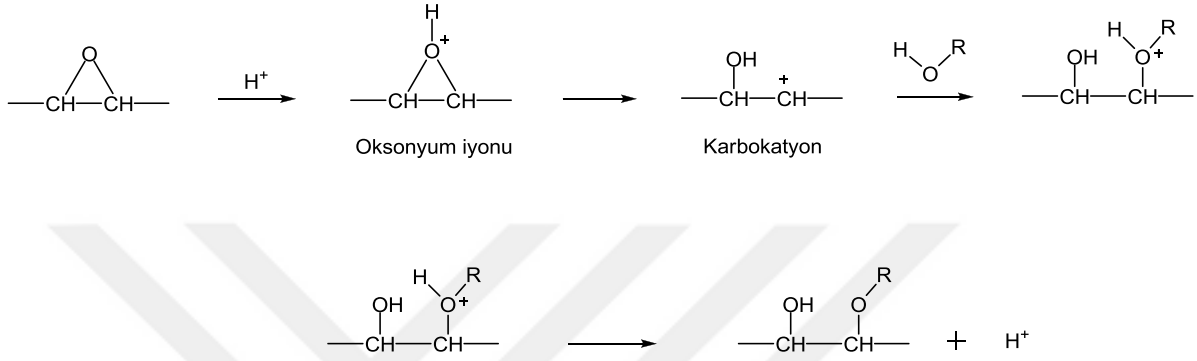
Epoksitlenmiş bitkisel yağların hidrolizi ile elde edilen hidroksil sayısı alkolizle elde edilenden her zaman daha düşüktür. Oluşan hidroksil grupları ve reaksiyona girmeyen epoksidik halkalar arasındaki moleküller arası ve moleküler içi reaksiyonlar bunu en iyi şekilde açıklar. Bu reaksiyonlar hidroksil gruplarının sayısını korur ve yeni hidroksil gruplarının oluşumuna izin vermez [35]. Alkoliz yöntemiyle elde edilen bazı bitkisel yağ bazlı poliollerin özellikleri Tablo 1.4’ de verilmiştir.

Tablo 1.4. Bitkisel yağ bazlı poliollerin özellikleri [44]

Başlangıç Yağı	Hidroksil sayısı (mg KOH/g)	% Dönüşüm	Fonksiyonallite
Kanola yağı	173.6	83.7	3.30
Midoleic Ayçiçeği yağı	163.5	82.7	3.08
Soya yağı	179.3	79.4	3.47
Keten tohumu yağı	247.8	82.7	5.21
Ayçiçeği yağı	177.8	75.5	3.47
Mısır yağı	179.0	80	3.44

Alkoliz – hidroliz reaksiyonlarının geliştirilmesiyle hidroksil sayısını artırmak mümkündür.

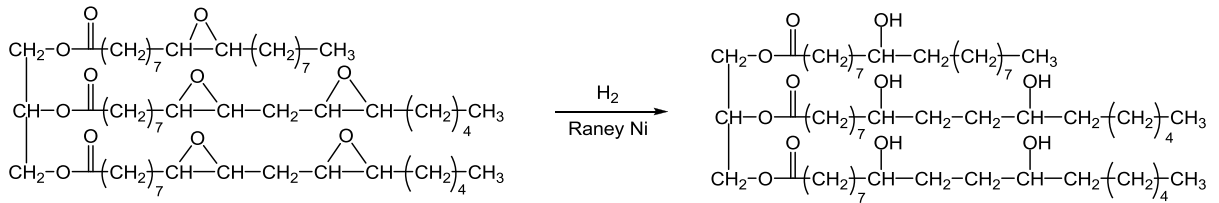
Epoksitlenmiş soya yağı ile metanol – su karışımının asidik katalizör varlığındaki reaksiyonundan 200-210 mg KOH/g hidroksil sayılı ve 25°C’de 10.000-16.000 mPa-s arasında viskoziteye sahip polioller elde edilebilir. Alkol ya da su ile gerçekleşen epoksidik grupların tüm reaksiyonları, Şekil 1.23’de gösterilen oksonyum iyonları ve karbo katyonlar gibi ara organik katyonlara sahip olan SN-1 reaksiyonlarıdır [35].



Şekil 1.23. Alkoliz ile oluşan sıvı polioller

1.3.2.4. Hidrojenasyon

Epoksitlenmiş bitkisel yağların basınç altında hidrojen gazı ile hidrojenasyonundan, Raney Nikeli gibi hidrojenasyon katalizörleri varlığında balmumu kıvamında, yaklaşık 25-50°C arasında düşük erime noktasına sahip, 200-215°C arasında bir hidroksil sayısına ve 3.5 OH grup/mol fonksiyonalliteye sahip katı polioller elde edilir [19, 20]. Hidrojenleştirilmiş epoksitlenmiş soya yağının 38°C’deki eriyik viskozitesi 2000 mPa-s’dir. Şekil 1.24’de görüldüğü gibi her bir epoksidik halka bir hidroksil grubu üretir [35].



Şekil 1.24. Hidrojenasyon ile oluşan poliollerin yapısı

Son yıllarda çift bağların hidroksil gruplarına dönüştürülmesinde birçok metot geliştirilmiştir. Örneğin:

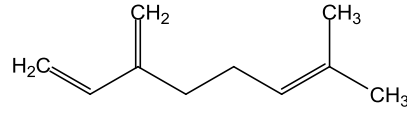
- a) Sulu potasyum permanganat ile reaksiyonlar,
- b) Osmiyum oksit gibi katalizörlerin varlığında hidroksilasyon,
- c) Hetero poliasitlerin varlığında hidrojen peroksit ile hidroksilasyon (örnek fosfomolibdenik asit),
- d) Nikel kompleksleri ve oda sıcaklığında bir indirgeyici (bütilaldehit) varlığında bitkisel yağların oksidasyonu ile moleküler oksijen tarafından epoksit başlangıcı,
- e) Katı titanyum silikat katalizörü varlığında hidrojen peroksit ile hidroksilasyon,
- f) Enzimik epoksidasyon ve hidroksilasyon [35].

1.3.3. Yenilenebilir Diğer Malzemeler

Palm yağının üretimi, dünya çapındaki sıralamada soya yağından sonra yerini alır (%18). Palm yağından oluşan polioller en çok sert köpükler elde etmek için kullanılır. Palm yağı; soya yağı (iyot hacmi $IV=125-132 \text{ mgI}_2/100\text{g}$) veya keten tohumu yağından ($IV=170-180 \text{ mgI}_2/100\text{g}$) daha düşük doymamışlık seviyesine ($IV=50-60 \text{ mgI}_2/100\text{g}$) sahiptir. Çok ilgi çekici bir madde olan poliöl, Malezya'da sert poliüretan köpükleri için palm yağından elde edilerek geliştirilmiştir [14-16].

Yüksek oranda çift bağlara sahip olan diğer ilgi çekici yenilenebilir ham madde *myrcene*'dir (β -pinen proliz ürünü) (Şekil 1.25.). Myrcene bazlı polioller çift bağların klasik reaksiyonları ile elde edilir [35].

Bitkisel yağların dönüşümü ve poliollerdeki diğer doğal ürünler, yeni gelişmeler için çok umut verici alanlara yol açmıştır. Bunlar hidroksil grupları içeren yeni trigliseritlerin oluşumu için genetik mühendisliği, bitkisel yağların seçici oksidasyonu ile yeni poliollerin sentezi (örnek mikrobiyal oksidasyon), ozonoliz – indirgeme gibi poliollerde çift bağların dönüşümü için yeni reaksiyonlar, özel karmaşık katalizörler kullanarak moleküler oksijen ile oksijenleşme reaksiyonları, enzimik reaksiyonlar, heterojen katalizörler ile doğrudan hidrojenleşme reaksiyonları gibi [35].



Mirsen

$M_A = 136 \text{ g/mol}$

B.p = 165 °C

Şekil 1.25. Myrcene'nin yapısı [35]

Doğal yenilenebilir kaynakların poliollere dönüşümü konusunda çok somut bilgiler literatürde yok denecek kadar azdır. Örneğin Envirofoam kimyasalları alifatik hidrokarbon polioller ve kısa zincirli alifatik aminler oluşması için hidroliz ve doğal yağ dökümü ile doğal yağ bazlı poliollerin sentezi için önemli bir süreci geliştirmiştir [1].

Hem bitkisel yağların büyük üreticileri hem de doğal ürünler ile ilgili birçok araştırma ve bu alanlardaki gelişmeler, Malezya ve Latin Amerika'da yapılmıştır [48].

Soya yağı sistemleri, soya yağı oksidasyonuna dayanan yeni polioller başarıyla geliştirmiştir. Birçok şirket ve araştırma merkezleri, doğal yenilenebilir kaynakların polioller ve poliüretanlara dönüştürülerek değerlendirilmesine yönelik çeşitli araştırmalarıyla ilgilenmektedir. Doymamış bitkisel yağların çok önemli araştırmaları ve poliollerin poliüretan için kimyasal dönüşümü, Pittsburg State University, Kansas, Henkel ve Cognis, Unichema, Bayer ve Cargill gibi şirketlerde geliştirilmiştir [35].

Yenilenebilir kaynaklardan oluşan poliüretan poliollerin üretimi, gelecek için umut verici ve ekonomiktir. Petrokimyasal kaynakların aksine yenilenebilir doğal ham maddeler poliüretan poliollerin üretiminde daha sıklıkla kullanılabilir [1, 4].

1.4. Reoloji

Reoloji akışı inceleyen bilim dalıdır. Başka bir deyişle reoloji; sıvıların akış, katıların ise deformasyon özelliklerini tanımlar. Reoloji, ürünlerin hem üretim aşamasında hem de bitmiş ürün spesifikasyonlarının belirlenmesinde önemlidir. Üretim aşamasında kullanılan maddelerin akış özelliklerinin incelenmesinde ve maddelerin karıştırılmasında da reolojinin önemi büyüktür [49, 50].

1.4.1. Akış Modelleri

Akış modeli, kayma hızı ve kayma gerilmesi gibi reolojik verileri uygun bir şekilde açıklayan matematiksel bir denklem olarak düşünülür. Model parametrelerinin sıcaklık ve konsantrasyon gibi durum değişkenlerinden nasıl etkilendiğini ölçmek önemlidir [51].

Bir sıvı bir gerilime (birim alan başına uygulanan kuvvet) maruz kaldığında göstermiş olduğu davranıştan dolayı katılardan ayırt edilir. Elastik bir katı, uygulanan gerilime ile orantılı bir miktarda şekil değiştirirken, bir sıvı; katınıninkine benzer uygulanan gerilim altında şekil değiştirmeye devam eder. Kayma gerilmesi τ , sıvıya teğetsel olarak uygulanan gerilme bileşenidir ve Pa (N/m²) cinsinden ifade edilir. Bir akışkan, uygulanan kayma gerilmesi altında gerilim arttıkça artan bir hızda akar. Kayma hızı $\dot{\gamma}$, bir akışkana uygulanan kayma gerilmesi sonucunda içerisinde kurulan hız gradyentidir (şekil değiştirme hızı) ve birimi s⁻¹'dir. Viskozite, sıvının bu gerilmeye karşı gösterdiği dirençtir. Viskoz kuvvetler, sıvı molekülleri arasındaki mevcut kuvvetlerden kaynaklanır [51-53].

$$\tau = -\eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1.1)$$

Newtonian davranışın olduğu akış sistemlerin de viskozite kayma hızından bağımsızsa; $\eta = \mu$ olarak alınır. Newtonian akışkanlar için kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki ilişki (Newton'un viskozite kanunu) aşağıdaki gibi verilmiştir.

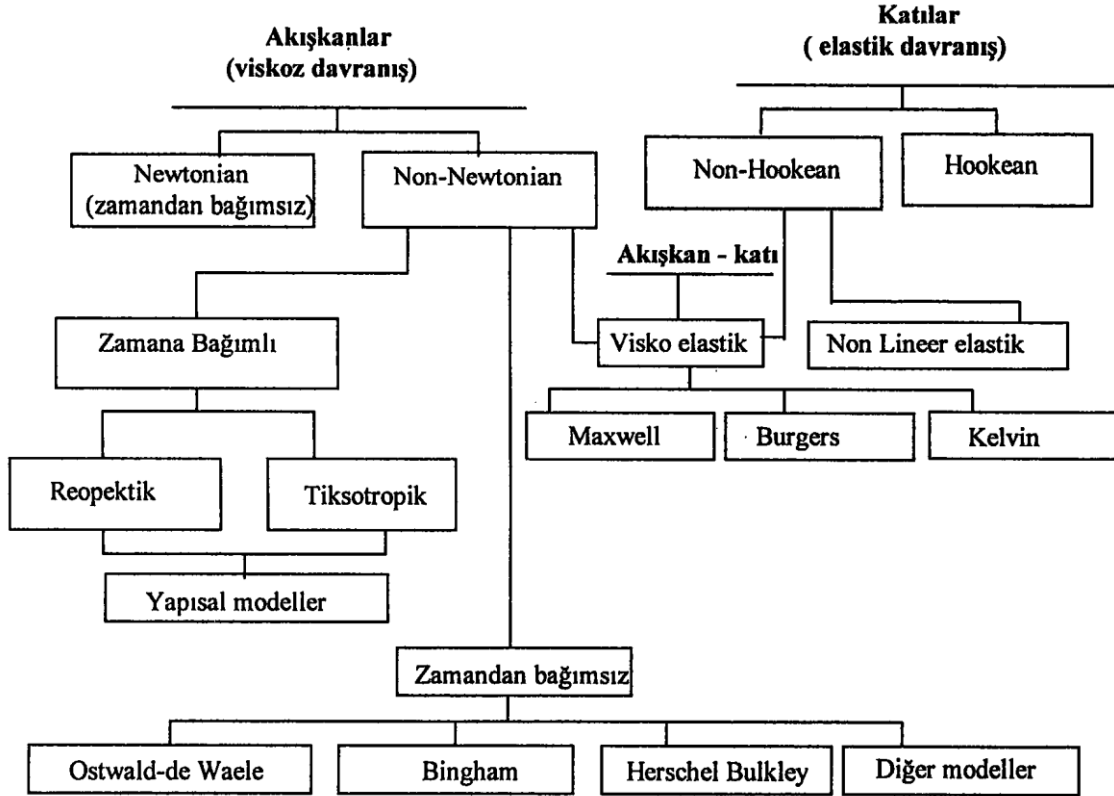
$$\tau_{xy} = -\mu \frac{dV_x}{dy} \quad (1.2)$$

Reolojik davranışların sınıflandırılması Şekil 1.26'daki gibi yapılmaktadır.

1.4.1.1. Newtonian Akışkanlar

Newton'un viskozite yasasına uyan akışkanlara Newtonian akışkanlar denir. Böyle bir akışkan için kayma gerilmesi (τ) ile kayma hızı ($\dot{\gamma}$) arasında doğrusal bir ilişki vardır (Şekil 1.27.). Bu, viskozitenin (μ) kayma hızından bağımsız ve sabit olduğunu düşündürmektedir [52].

Kayma hızı kayma gerilmesine karşı grafiğe geçirildiğinde çizgi orjinden başlar ve eğrinin eğimi olan μ sabittir. Kuvvetin birimi N, alan m^2 , uzunluk m, hız m/s ve viskozite Pa.s ile verilir (1 Pa.s = 1000 cP) [57].

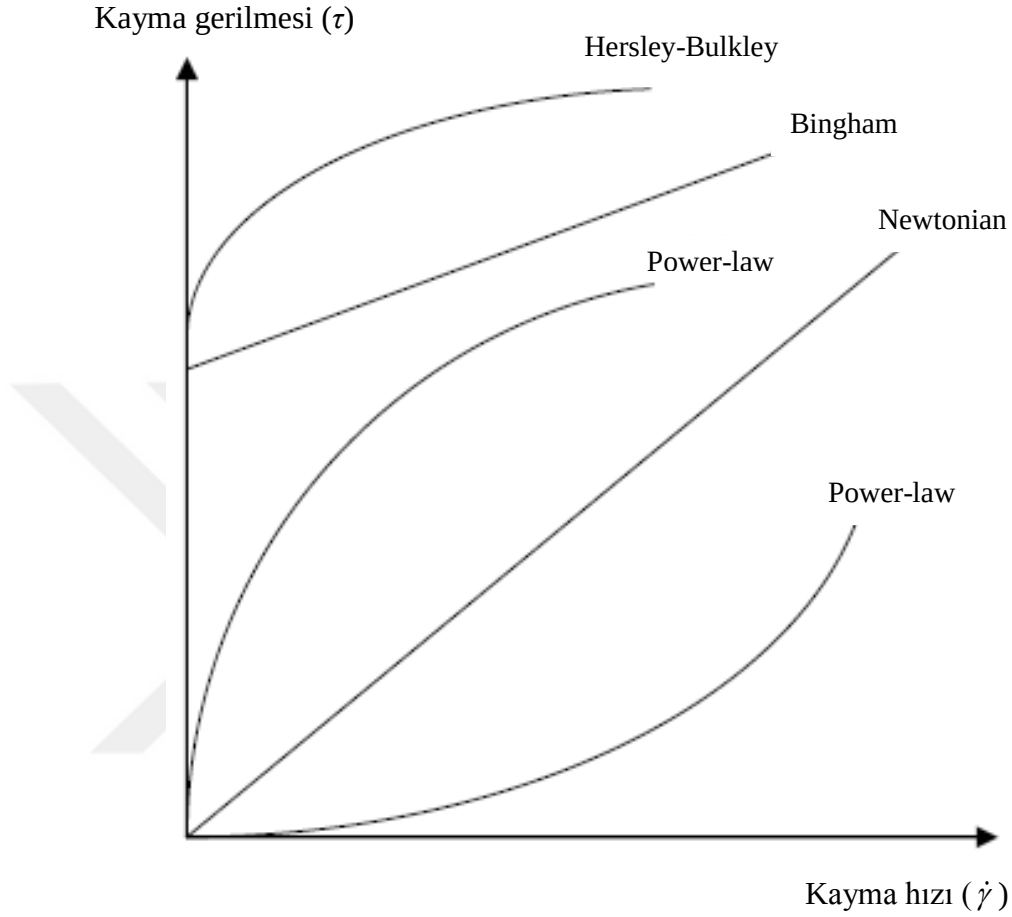


Şekil 1.26. Reolojik davranışların basit sınıflandırılması [56]

1.4.1.2. Non-Newtonian (Newtonian Olmayan) Akışkanlar

Newtonian olmayan akışkanlar için kayma gerilmesi ile kayma hızı arasındaki ilişki doğrusal değildir ve kayma hızı kayma gerilmesine karşı grafiğe geçirildiğinde çizgi orjinden başlamaz. Akışkanlar, yapısal değişiklikler sonucunda zamana bağlı reolojik davranış gösterebilir. Dispersiyonlar, emülsiyonlar ve polimer çözeltileri Newtonian olmayan malzemelerdendir. Bu akışkanların viskoziteleri sabit değildir; fakat kayma hızının bir fonksiyonudur. Akış davranışı yalnızca kayma hızına değil, kaymaya (zamandan bağımsız) veya kayma süresine (zamana bağlı olarak) bağlı olabilir. Böylece, Newtonian olmayan akışkanlar zamandan bağımsız ve zamana bağlı akışkanlar olmak

üzere iki geniş kategoriye ayrılabilir. Literatürde zamandan bağımsız çeşitli davranış biçimleri tanımlanmıştır [51, 54].



Şekil 1.27. Zamandan bağımsız akışkanlar için tipik akış eğrileri [57]

1.4.2. Zamandan Bağımsız Akışkanlar

1.4.2.1. Bingham Plastik Akışkanlar

Bingham plastik akış davranışının, Newtonian akış davranışından tek farkı; kayma gerilmesi ile kayma hızı arasındaki doğrusal ilişkinin orijinden başlamamasıdır [58] ve aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} + \tau_0 \quad (1.3)$$

Akışı sağlamak için akma gerilmesi veya eşik gerilmesi (τ_0) olarak adlandırılan sınırlı bir gerilme gereklidir. Akma gerilmesinin altında akış olmaz ve malzeme, depolanan enerjiden dolayı katı gibi özellik gösterir [58]. Diş macunu, domates salçası, margarin ve çikolata karışımları Bingham plastik akışkanlara örnek olarak verilebilir [51, 59].

1.4.2.2. Power-Law (Üs Yasası) Akışkanları

Newtonian olmayan bu tip davranış, *Ostwald-de Waele* denklemi olarak da adlandırılan bir üs yasası denklemiyle açıklanabilir. Bu model hem teorik analizde hem de pratik mühendislik hesaplamalarında Newtonian olmayan akış davranışını tanımlamak için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [53, 59].

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1.4)$$

Burada K tutarlılık (kıvamlılık) katsayısı olarak adlandırılmakta olup sıvının viskozluk özelliğinin bir göstergesidir [57].

Görünür viskozite μ_a , kaymaya bağlı akışkanlar için, belirli bir kayma hızında kayma gerilmesinin kayma hızına oranıdır. Seçilen kayma gerilimi veya kayma hızında, akışa karşı aynı dirence sahip Newtonian bir akışkanın viskozitesini gösterir [55].

Üs kanunu akışkanlarının görünür viskozitesi (μ_a)

$$\mu_a = f(\dot{\gamma}) = \left(\frac{K \cdot \dot{\gamma}^n}{\dot{\gamma}} \right) = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (1.5)$$

DeneySEL veriler mevcut olduğunda logaritmik form model parametrelerini belirlemek için kullanılır [57].

$$\ln \mu_a = \ln K + (n - 1) \cdot \ln \dot{\gamma} \quad (1.6)$$

Akış davranış indeksinin (n) büyüklüğüne göre üs kanunu akışkanları kayma inceltme ve kayma yoğunlaştırma akışkanları olarak iki gruba ayrılır [57].

1.4.2.2.1. Kayma Hızı ile Viskozitesi Azalan Akışkanlar

Newtonian olmayan sıvıların çoğunluğu bu kategoride yer almaktadır. Kayma hızı ile viskozitesi azalan (veya sahte plastik) sıvılarla kayma gerilmesi/kayma hızı eğrisi orjinden başlar, ancak yukarı doğru iç bükeydir. Artan bir kayma oranı, kayma gerilmesinde orantılı bir azalışa neden olur. Elma sosu, muz püresi, portakal suyu konsantresi ve birçok salata sosu kayma hızı ile viskozitesi azalan gıdalar olarak kabul edilir. Görünür viskozite Newtonian malzemelerde sabitken, kayma inceltme sıvılarında kayma hızının artmasıyla azalır. Eş. (1.4), akış davranış indeksinin birden daha düşük olduğu ($n < 1$) durumlarda bu tür davranış için geçerlidir [51, 53, 58].

1.4.2.2.2. Kayma Hızı ile Viskozitesi Artan Akışkanlar

Kayma hızı ile viskozitesi artan akışkan davranışında kayma gerilmesi/kayma hızı eğrisi de orijin boyunca ilerlemektedir ve aşağıya doğru içbükey olması, artan kayma gerilmesi, kayma hızında daha az orantılı bir artış sağlar. Görünür viskozite kayma hızı arttıkça artar. Bu akış tipi jelatinleştirilmiş nişasta dispersiyonları ve mısır unu - şeker çözeltileri ile gözlemlenir. Akış davranış indeksinin birden daha büyük olduğu ($n > 1$) durumlarda kayma hızının artmasıyla viskozite artmaktadır ve Eş. (1.4) bu tür davranış için geçerlidir [51].

1.4.2.3. Herschel-Bulkley Akışkanları

Herschel-Bulkley modeli, Newtonian olmayan akışkanların davranışını tanımlamak için genel bir ilişkidir.

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n + \tau_0 \quad (1.7)$$

$\tau_0 = 0$ olması gibi özel durumda, $n = 1$ için Newtonian ve $n \neq 1$ için üs kanunu akışkan davranışları elde edildiğinden, oldukça kullanışlı bir modeldir. Ayrıca, $\tau_0 \neq 0$ ve $n = 1$ için model Bingham Plastik Modeline dönüşmüş olur [58].

1.4.3. Zamana Bağlı Akışkanlar

Bazı sıvılarda görünür viskozite, sabit bir kayma hızında kayma süresi ile artabilir veya azalabilir. Bu tür değişiklikler tersinir veya tersinmez olabilir. Zamana bağlı akışkanlar tiksotropik ve reopektik olmak üzere iki grupta toplanabilir [57].

1.4.3.1. Tiksotropik Akışkanlar

Zamana bağlı kayma inceltme davranışı sergileyen gıdaların tiksotropik akışkanlar olduğu söylenir. Bu akışkanların çoğu, ince dağılmış bir faz içeren heterojen bir sisteme sahiptir. Dinlenme sırasında yiyecekteki parçacıklar ve moleküller zayıf güçler tarafından birbirine bağlanır. Kayma sırasında hidrodinamik kuvvetler, parçacıklar arası bağlantıları kırmak için yeterince yüksektir, bu da yapısal birimlerin boyutlarında bir azalmaya neden olur. Böylece, akış için düşük bir direnç kayma sırasında tespit edilir. Bu tür akış davranışı, salata sosu ve yumuşak peynir gibi gıdalarda meydana gelir, burada denge sağlanıncaya kadar gıdada yapısal ayarlamalar gerçekleşir [51]. Tiksotropi oluşumu, akışkan davranışı hakkında öngörülerde bulunulurken akış geçmişinin dikkate alınması gerektiği anlamına gelir [54].

1.4.3.2. Reopektik Akışkanlar

Reopeksi veya antitiksotropi zamana bağlı kayma kalınlaşması davranışıyla ilişkilidir. Bu akışkanların oluşumu oldukça seyrek. Bu akışkanların viskozitesi zamanla birlikte sabit kayma hızında artar [58].

1.4.4. Viskozite ve Akış Davranış Parametrelerini Etkileyen Değişkenler

Viskozite, kayma hızı, sıcaklık, basınç, kayma süresi ve konsantrasyon gibi değişkenlere bağlıdır. Akışkanlar, bu değişkenlerin değişimlerinden dolayı yüksek hassasiyete maruz kalmaktadır. Kayma süresi ve değişken kayma oranları, akışkandaki yapısal değişiklikler nedeniyle viskoziteyi etkiler. Öte yandan sıcaklık ve konsantrasyon, reolojik parametreleri önemli ölçüde etkiler [54].

1.4.4.1. Sıcaklığın Etkisi

Viskozite ile sıcaklık arasında genellikle ters bir ilişki vardır. Akışkan gıdaların işlenmesi ve depolanması sırasında geniş bir sıcaklık aralığına rastlanmaktadır, bu nedenle sıcaklığın reolojik parametreler üzerinde etkisinin belirlenmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Akış davranış indeksi (n), sıcaklık ile nispeten sabit olduğu varsayıldığında, sıcaklığın hem görünür viskozite (μ_a) ve kıvamlılık katsayısının (K) power-law modelindeki etkisi, Arrhenius tipi bir ilişki ile açıklanmaktadır [51];

$$\mu_a = \mu_0 \cdot e^{\frac{Ea}{R.T}} \quad (1.8.)$$

$$K = K_t \cdot e^{\frac{Ea}{R.T}} \quad (1.9.)$$

Burada μ_0 ve K_t deneysel sabitler, Ea aktivasyon enerjisi (J / mol), R evrensel gaz kanunu sabiti (J / mol.K) ve T (K) mutlak sıcaklıktır [51].

1.4.4.2. Konsantrasyonun Etkisi

Sabit bir sıcaklıkta çözünen bir madde konsantrasyonu ile viskozite arasında genellikle doğrusal olmayan bir ilişki vardır [53]. Görünür viskozite (μ_a) ve power-law modelinin kıvam endeksi (K) üzerindeki konsantrasyonunun (C) (çözünür veya çözünmez katılar) etkisi, üstel veya güç fonksiyonlarıyla tanımlanır [51];

$$\mu_a = K_{c0} \cdot e^{b_0 \cdot c} \quad (1.10)$$

$$\mu_a = K_c \cdot C^b \quad (1.11)$$

$$K = K_{c1} \cdot e^{b_1 \cdot c} \quad (1.12)$$

$$K = K_{c2} \cdot C^{b_2} \quad (1.13)$$

Burada, K_c , K_{c0} , K_{c1} , K_{c2} , b_0 , b , b_1 ve b_2 deneysel sabitlerdir [51].

1.4.4.3. Konsantrasyon ve Sıcaklığın Birlikte Etkisi

Konsantrasyonun artması ve sıcaklığın düşmesiyle viskozite artar. Sıcaklık ve konsantrasyon gibi değişkenler, kayma hızı ile birleştirilebilir;

$$\mu_a = f(T, C, \gamma) = K_{\gamma, T, C} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R.T} + b.C\right) \cdot \gamma^{n-1} \quad (1.14)$$

veya sabit kayma oranında:

$$\mu_a = f(T, C) = K_{T, C} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R.T}\right) \cdot C^b \quad (1.15)$$

Burada, $K_{\gamma, T, C}$, $K_{T, C}$ ve b deneysel sabitler ve n akış davranışı indeksi için ortalama bir değerdir [58].

1.4.5. Döner Viskozimetreler

Geleneksel döner viskozimetreler, sabit kayma şartları altında çalışan koni ve levha, paralel plaka ve konsantrik silindir ünitelerinden oluşur [58]. Kayma oranı bir silindirin veya bir koninin dönüş hızından türetilir. Akış davranışının özellikleri proseslerin tasarımı için gerekliyse, proste kullanılması beklenen aralığı kapsayan kayma oranları kullanılması önerilir [51].

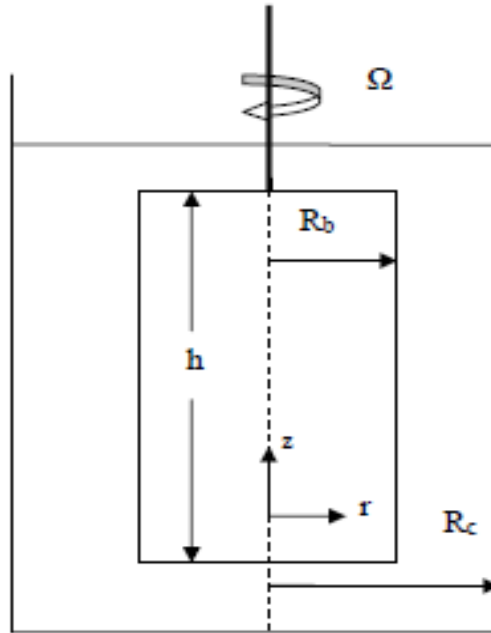
1.4.5.1. Konsantrik (Eş Merkezli) Silindir Viskozimetresi

Konsantrik silindir viskozimetre, orta kayma oranı aralığında çalışan çok yaygın bir alettir ve bazı mühendislik hesaplamasında kullanılan verileri toplamak için iyi bir seçimdir [58]. Sürekli ölçümlerin belirli şartlar altında yapılmasına ve zamana bağlı etkilerin incelenmesine izin verir. Konsantrik silindir viskozimetresi, gıda endüstrisinde kullanılan viskozimetrenin en yaygın türüdür [53]. Konsantrik silindir geometrisinde, test sıvısının seçilen hacmini içeren silindir bir kabın içine eşzamanlı olarak yerleştirilir. Şekil 1.28'de görülen eş merkezli Searle viskozimetresi döner bir silindir ve hareketsiz bir

kaptan oluşur. Kabin döndüğü ve silindirin hareketsiz olduğu Couette tipi sistemler de mevcuttur [51].

Searle sistemlerinde silindir sabit bir hızda döndürülür ve silindir üzerindeki akışkanın sürüklenmesi bir tork sensörü vasıtasıyla ölçülür. Ölçülen rakam, silindirin sabit hızını (Ω) korumak için gereken torktur (M). Dönme hızının değişmesi, dolayısıyla kayma oranını ve sonuçta kayma gerilmesini değiştirir. Geniş kayma koşulları aralığında viskozite verileri elde etmek mümkündür [58].

Alet performansı için matematiksel ilişkileri türetmek amacıyla aşağıdaki varsayımlar yapılmalıdır: Akış, laminar ve kararlıdır, son etkileri ihmal edilebilir, test akışkanı sıkıştırılamaz, özellikleri basıncın bir fonksiyonu değildir, sıcaklık sabittir, duvarda kaymaz, radyal ve eksenel hız bileşenleri sıfırdır [58].



Şekil 1.28. Konsantrik silindir geometrisi [58]

Searle tipi sistemler ile ilgili olarak, silindir üzerinde akışkan tarafından uygulanan tork şu şekildedir:

$$M = 2 \pi r^2 h \tau \quad (1.16)$$

Burada r sıvıdaki konumdur ($R_b \leq r \leq R_c$), M tork ve h silindirin yüksekliğidir. Silindirdeki kayma gerilmesi için Eşitlik 1.16'nın çözümü, τ_b , ($r = R_b$)

$$\tau_b = \left(\frac{M}{2\pi \cdot h \cdot (R_b)^2} \right) \quad (1.16.a)$$

Kayma oranı hesaplamaları için, basit kayma yaklaşımı, Newtonian yaklaşım, Power-law yaklaşımı ve Krieger yöntemi gibi çeşitli teknikler önerilmiştir [58].

1.4.5.2. Kayma Oranı Yaklaşımları

1.4.5.2.1. Basit Kayma Yaklaşımı

Çok dar aralıklarla ($R_c - R_b \leq R_b$) duvarların eğriliği önemsizdir. Sistem basit kaymaya, yani couette akışına yaklaşır. Boşluktaki düzgün kayma oranı varsayıldığında;

$$\dot{\gamma}_b = \frac{\Omega \cdot R_b}{R_c - R_b} = \frac{\Omega}{\alpha - 1} \quad (1.17)$$

Burada α , kabın yarıçapı R_c 'nin silindir yarıçapı R_b 'ye oranı ve Ω , açısal hızdır (rad/s) [58].

Boşluğu dar olarak sınıflandırmak için $1/\alpha$ 0.97'den büyük olmalıdır [54]. Bu yaklaşım ile kayma oranlarını hesaplarken buna karşılık gelen ortalama kayma gerilmesi kullanılmalıdır [58].

$$\tau_a = \left(\frac{1}{2} \right) \cdot (\tau_c + \tau_b) = \left(\frac{M \cdot (1 + \alpha^2)}{4\pi \cdot h \cdot (R_c)^2} \right) \quad (1.18)$$

Burada, τ_a ortalama kayma gerilmesi, τ_c kaptaki kayma gerilmesi ve τ_b silindirdeki kayma gerilmesidir.

1.4.5.2.2. Newtonian Yaklaşımı

Newtonian akışkanlar için, konsantrik bir geometride silindirdeki kayma oranı aşağıdaki ifadeyle hesaplanabilir [58, 59].

$$\dot{\gamma}_b = 2 \cdot \Omega \cdot \left(\frac{\alpha^2}{\alpha^2 - 1} \right) \quad (1.19)$$

Ticari viskozimetreler, sıklıkla bu denklemi kayma hızına yaklaştırmak için kullanılır.

Newtonian kayma oranları Newtonian olmayan davranış için düzeltilmelidir. Düzeltme terimi, Newtonian davranışından sapmanın boyutuna ve boşluğun boyutuna bağlıdır. Hesaplanan kayma hızlarındaki hataları en aza indirmek için, dar boşluktaki konsantrik silindirlerle çalışılması önerilir [51]. Yine de, büyük parçacıklar içeren süspansiyonlarla baş etmenin zorluğu, dar aralıkların önemli bir kısıtlılığıdır. Birçok ticari viskometrede bu sonuç $1/\alpha$ 0.97'den daha düşüktür [54].

1.4.5.2.3. Power-Law Yaklaşımı

Bir power-law akışanı için silindirdeki kayma oranı türetilebilir;

$$\dot{\gamma}_b = \frac{2\Omega}{n} \cdot \frac{\alpha^{(2/n)}}{\alpha^{(2/n)} - 1} \quad (1.20)$$

Burada, n akış davranış indeksidir ve $\ln \tau_b$ türevini $\ln \Omega$ 'ya göre değerlendirerek hesaplanır.

$$n = \frac{d(\ln \tau_b)}{d(\ln \Omega)} \quad (1.21)$$

Power-law akışkanları için, n , $\ln \tau_b$ 'nin $\ln \Omega$ 'ya karşı olan düz çizgisinin eğimidir. Bir kez n hesaplandığında, Eşitlik 1.20 kolayca değerlendirilebilir [58].

1.4.5.2.4. Krieger Metodu

Krieger ve Elrod tarafından sunulan konsantrik silindir geometrisindeki Power-law akışkanlarının Newtonian olmayan davranışını düzeltmek için kullanılmıştır [51]:

$$\dot{\gamma}_b = \left(\frac{\Omega}{\ln \alpha} \right) \left[1 + \ln \alpha \cdot \frac{d(\ln \Omega)}{d(\ln \sigma_b)} + \frac{(\ln \alpha)^2 d^2 \Omega}{3 \Omega d(\ln \sigma_b)^2} \right] \quad (1.22)$$

Krieger çözümü, Power-law yaklaşımına çok yakındır, ancak oldukça karmaşık bir yöntemdir. Akış davranışı indeksi (n), her bir (τ_b)'de hesaplanabilir olduğunda, Power-law yaklaşım çözümü, silindirdeki kayma oranı için mükemmel bir yaklaşım sağlar [58].



2. MATERYAL VE METOT

Çalışmalarda kullanılan soya, pamuk, zeytin, mısır, ayçiçeği, fındık, kanola, ketencik gibi bitkisel yağlar ticari yollardan temin edilmiştir.

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri ile birlikte Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri

Madde Adı	Firma Adı	Saflık Derecesi
Hidrojen peroksit	Merck	%35
Asetik asit	Tekkim	%80
Sülfirik asit	Merck	%95-98
Ftalik anhidrit	Merck	%98
İmidazol	Carl Roth	%99
Fenol ftalein	Merck	-
Benzoik asit	Merck	-
Perklorik asit	Merck	%60
Sodyum Hidroksit	Merck	%97
Piridin	abcr	%99

2.1.1. Kullanılan Çözücüler

2.1.1.1. Metil Alkol

Ticari olarak alınan metil alkol (Merck), epoksitlenmiş bitkisel yağların hidroksillenmesinde kullanılmıştır.

2.1.1.2. Piridin

Bitkisel yağlardan elde edilen poliollerin OH (hidroksil) sayısını tayin etmek için kullanılan ASTM-D 4274 metodunda esterleşme reaktifi ve fenol ftalein çözeltisinin hazırlanmasında kullanılmıştır.

2.1.1.3. Saf su

Kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında, titrasyonlarda ve yıkama işleminde deiyonize su kullanılmıştır.

2.1.2. Kullanılan Çözeltiler

2.1.2.1. Sodyum Hidroksit Çözeltisi

Titrant olarak kullanılan sodyum hidroksit çözeltisi, sodyum hidroksitten yaklaşık 0.5 N olacak şekilde hazırlanmış ve benzoik asit ile ayarlanmıştır.

2.1.2.2. Benzoik Asit Çözeltisi

Sodyum hidroksit çözeltisini ayarlamak için etüvde kurutulmuş benzoik asitin 0.5 M'lık stok çözeltisi hazırlanmıştır.

2.2. Kullanılan Cihazlar

Bitkisel yağlardan elde edilen poliollerin, karakterizasyonunda kullanılan IR spektrumları için Mattson 1000 FT-IR Spectrometer cihazı, pH ölçümleri için Adwa AD1030 cihazı, tartım işlemleri için DENSI-HZY, karıştırma ve ısıtma işlemleri için ISOTEX ısıtmalı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Ayrıca Nükleon su banyosu, BUCHI döner buharlaştırıcı kullanılmıştır. Poliollerin reolojisinin incelenmesinde Brookfield DV-II+ döner viskozimetre cihazı ve viskozite ölçümlerinde 21 numaralı spede kullanılmıştır.

2.3. Deneysel Çalışma, Model ve Eşitlikler

Bu çalışmada yenilenebilir enerji kaynaklarından olan bitkisel yağlar kullanılmıştır. Bu kapsamda bitkisel yağların reolojisi incelenmiş ve bitkisel yağlar iki basamaklı bir proses ile poliüretanın hammaddesi olan bitkisel yağ bazlı poliollere dönüştürülmüştür. İlk basamak olan epoksitleme basamağında, peroksi asit ve bitkisel yağ reaksiyonu ile epoksitlemenin gerçekleşmesi amaçlanmıştır.

Epoksitlenmiş yağ; alkol, su ve perklorik asit katalizörlüğünde hidroksillenmiş ve bitkisel yağ bazlı poliole dönüştürülmüştür. Elde edilen poliölün spesifikasyonu ve hidroksil değeri tayini yapılmıştır.

2.3.1. Poliöl Örneklerinin Hazırlanışı

2.3.1.1. Bitkisel Yağların Epoksitlenmesi

Bitkisel yağların epoksitleme reaksiyonu sabit sıcaklık ve atmosfer basıncında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, reaksiyon süresi, çözücü, peroksit ve asit katalizör miktarı gibi parametreler dikkate alınmıştır. Deneysel parametreler ve miktarlar, literatür bilgileri ve yapılan ön denemelere bağlı olarak belirlenmiştir.

Bitkisel yağların poliollere dönüştürülmesi için kullanılan deney düzeneği Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Sistemin istenilen sıcaklık değerine ulaşmasını sağlamak ve sistem içindeki karışımı sürekli karıştırmak için ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Altı yuvarlak üç boyunlu balon içerisine 200 gram bitkisel yağ alındıktan sonra üzerine asetik asit (bitkisel yağ/asetik asit mol oranı 3:1) ilave edilmiştir. Homojen bir ısı dağılımı olması istendiği için balon, su banyosuna yerleştirilmiştir. Buharlaşmadan kaynaklanan çözücü kayıplarını engellemek için balona geri soğutucu bağlanmıştır.



Şekil 2.1. Deney düzeneği

Epoksitleme reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyondur. Sistemin sıcaklığı ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ile kontrol altında tutulmuştur. Reaksiyona eklenecek olan hidrojen peroksit istenilen reaksiyon sıcaklığına (50 °C) ulaşıldıktan sonra damlatma hunisiyle 1 saatlik periyotta balon içerisine ilave edilmiştir (bitkisel yağ/asetik asit/hidrojen peroksit mol oranı 3:1:1). Reaksiyon sırasında 1, 2, 4, 6 ve 7. saatlerde alınan numunelerin epoksitlenmesine bakılmış (FT-IR Spectrometer cihazı ile) ve 7. saat verileri kullanılmıştır.

Reaksiyon süresinin tamamlanmasından sonra elde edilen karışım ayırma hunisine alınarak epoksitlenmiş bitkisel yağ olan üst faz ayrılmıştır (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Epoksitlenmiş bitkisel yağın ayırma hunisine alınması

2.3.1.2. Epoksitlenmiş Bitkisel Yağların Hidroksillenmesi (Alkolizi)

Epoksitleme basamağından elde edilen epoksi bitkisel yağın hidroksillenmesi, poliol elde edilmesinde yüksek verim ve yüksek OH sayısı nedeniyle en çok kullanılan alkoliz yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Epoksitlenmiş bitkisel yağa saflaştırma yapılarak alkoliz uygulanabileceği gibi saflaştırma yapılmadan da alkoliz uygulanan çalışmaların var olduğu görülmüştür. Burada alkoliz işleminden önce epoksitlenmiş bitkisel yağ, asidik olmasından dolayı saf su ile yıkanmış ve nötralleşmesi sağlanmıştır. Döner buharlaştırıcı yardımıyla epoksitlenmiş bitkisel yağ içindeki su gibi safsızlıklar alınmıştır.

Alkoliz basamağında da Şekil 2.1'deki deney düzeneği kullanılmıştır. Yapılan araştırmalardan edinilen bilgilerle belirlenen miktarlarda metanol ve su, epoksitlenmiş bitkisel yağın %20'si kadar da perklorik asit üç boyunlu balona alınmıştır. Homojen bir karışım ve ısı dağılımı sağlamak için ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılmıştır. Reaksiyonun sıcaklığı metanolün kaynama noktası olan 64.7 °C'ye ısıtıldığında epoksitlenmiş bitkisel yağ, sisteme ilave edilmiş ve reaksiyon süresinin tamamlanması için 1 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon tamamlanana kadar sıcaklığın metanolün kaynama noktasında tutulması sağlanmıştır. Reaksiyon sonunda tepkimeye girmeyen su ve metanol, bir döner buharlaştırıcı ile karışımdan uzaklaştırılmıştır (Şekil 2.3.). Soya yağından elde edilen poliol Şekil 2.4'de gösterilmektedir.



Şekil 2.3. Tepkimeye girmeyen fazla miktardaki su ve metanol'ün uzaklaştırılması



Şekil 2.4. Soya yağından elde edilen poliöl

2.3.1.3. ASTM D 4274-D Metodu - Hidroksil Değeri Tayini [60]

Bitkisel yağlardan elde edilen poliollerin hidroksil değeri tayini için ASTM D 4274-D metodu kullanılmıştır.

Kullanılan ekipmanlar:

- Basınç uygulanabilen, borosilikat cam, yaklaşık 350 ml kapasiteli üç adet cam şişe;
- İçine şişe yerleştirilebilecek ipli kumaş çanta,

- 100 ml'lik büret,
- Sıcak su banyosu

Reaktifler:

- Piridin,
- İmidazol,
- Esterleşme Reaktifi:

111-116 gram ftalik anhidrit kahverengi bir şişeye tartılır. Üzerine 700 ml piridin ilave edilir ve tamamen çözününceye kadar karıştırılır. İçerisine 16-18 gram imidazol eklenir ve çözünmesi için karıştırılır. Kullanmadan önce 1 gece karanlık bir ortamda bekletilir. Reaktif uzun süre havaya maruz bırakılmamalıdır. Aşağıda tarif edilen kör titrasyonda esterleşme reaktifinin 25 ml'si; 95-100 ml arasında 0.5 N sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilir.

- Fenolftalein İndikatör Çözeltisi:

100 ml piridin içinde 1 gram fenol ftalein çözeltisi hazırlanır.

- Sodyum Hidroksit Standart Çözeltisi (0.5 N)

Prosedür:

Cam şişeler temizlenip kurutulur. Şişe lastik contalarının iyi durumda olduğundan ve kapakların sıkıca sabitlenebildiğinden emin olunulur. Her bir örneği tekrar eden bir analiz için iki şişe hazırlanır.

Cam şişelerin her birine pipet yardımıyla 25 ml esterleşme reaktifi alınır. Tüm şişeler için aynı pipet kullanılabilir; ancak esterleşme reaktifi şişe contalarına temas etmemelidir.

0.1 mg hassasiyetle tartılan numuneler şişe içerisine alınır. Her bir numune için gereken miktar gram olarak aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\text{Örnek ağırlığı} = \frac{561}{\text{Yaklaşık hidroksil sayısı}} \quad (2.1)$$

Tayinde kullanılan poliolün yaklaşık moleküler ağırlığı biliniyorsa, örnek ağırlığı gram olarak aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\text{Örnek ağırlığı} = \frac{\text{Yaklaşık moleküler ağırlığı}}{100 \times \text{Molekül başına OH gruplarının sayısı}} \quad (2.2)$$

Şişelerin ağzı kapatılır ve örnekler tamamen çözünene kadar çalkalanır. Gerekirse şişeler bir buhar banyosunda birkaç dakika ısıtılmalıdır. Örnekler ve kör reaktif kumaş çantalara sıkıca sarılmalı ve 15 dakika boyunca 98 ± 2 °C’de tutulan bir su banyosuna yerleştirilmelidir. Sadece şişelerdeki sıvıyı kaplayacak kadar su banyosuna su konulmalıdır.

Şişeler su banyosundan çıkarılır ve oda sıcaklığına soğuması için beklenir. Şişeler soğutulduktan sonra çantadan çıkarılır ve kapakları yavaşça açılır. Her bir şişeye 50 ml piridin ve 10 ml saf su ilave edilir. Suda iyi çözünür polioller için piridin ilavesine gerek kalmayabilir. İki dakika beklenir ve yaklaşık 0.5 ml fenol ftalein indikatör çözeltisi ilave edilir. 0.5 N sodyum hidroksit ile renk pembe oluncaya kadar titre edilir.

Hidroksil sayısı, mg KOH / g numune aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\text{Hidroksil sayısı} = \frac{(B-A)N \times 56.1}{\text{gram örnek}} \quad (2.3)$$

A: Örnek numune için harcanan NaOH miktarı (ml)

B: Kör numune için harcanan NaOH miktarı (ml)

N: NaOH normalitesi

2.3.2. Bitkisel Yağların ve Poliollerin Reolojisinin İncelenmesi

Deneysel ölçümlerde döner viskozimetre cihazı (Brookfield DV-II+) ile bitkisel yağların ve bitkisel yağ bazlı poliollerin viskozitelerinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir.

Bu çalışmada incelenen bitkisel yağlar bir beher içerisinde su banyosuna yerleştirilmiş ve viskozite ölçümleri yapılmıştır. Deneylerdeki çalışma sıcaklığı, su banyosu içerisinde sıcaklık adım adım yükseltilerek ölçülmüştür. Belirlenen sıcaklık aralığında bitkisel yağ bazlı poliollerin viskoziteleri kaydedilmiştir. Bitkisel yağ bazlı poliollerin viskozite ölçümleri ise Şekil 2.5’de görüldüğü gibi döner viskozimetre cihazı (Brookfield DV-II+) tarafından 21 numaralı spindle ile yapılmıştır.



Şekil 2.5. Bitkisel yağların ve poliollerin reolojisinin incelenmesinde kullanılan düzenek

2.3.3. Poliollerin Reolojisinin Modellenmesi

Bitkisel yağlardan elde edilen poliollerin reolojisinin modellenmesinde MathCad programı kullanılmıştır. Deneysel verilere göre; model eşitlikler (2.4), (2.5), (2.6), (2.7), (2.8) ve (2.9) yardımıyla matematiksel modeller belirlenmiştir.

$$\mu_{\text{doğrusal}} = A.T + B \quad (2.4)$$

$$\mu_{\text{üstel}} = C.\exp(D.T) \quad (2.5)$$

$$\mu_{\text{üs}} = E.T^F \quad (2.6)$$

$$\mu_{\text{logaritmik}} = G.\ln(T) + H \quad (2.7)$$

$$\mu_{\text{polinom}} = I.T^2 + J.T + K \quad (2.8)$$

$$\mu_{\text{önerilen}} = \exp(-T) + a.T + b \quad (2.9)$$

Bitkisel yağ bazlı poliollerin reolojisinin modellenmesinde doğrusal, üstel, üs, logaritmik, polinom ve önerilen olmak üzere altı farklı eşitlik kullanılmıştır. Bu eşitlikler vasıtasıyla bitkisel yağ bazlı poliollerin reolojisinin hangi modele uyduğu belirlenmiştir.

2.3.3.1. İstatistiksel Testler

Bu çalışmada MathCad programı kullanılarak model denklemler geliştirilmiştir. Modellerden elde edilen sonuçların güvenilirliğini araştırmak amacıyla *RMSE*, *MBE* ve *Khi-kare* gibi çeşitli istatistiksel karşılaştırma metotları kullanılmış ve en uygun model belirlenmeye çalışılmıştır.

Ortalama Yüzde Hata

$$MPE = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{X_{di} - X_{hi}}{X_{di}}}{N} \cdot 100$$

MPE: Ortalama yüzde hata

X_{di} : Deneysel değer

X_{hi} : Modelden hesaplanan değer

N : Ölçüm sayısı

Ortalama Hata

$$MBE = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{hi} - X_{di})}{N}$$

MBE: Ortalama hata

Hata Karelerinin Ortalama Karekökü

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_{hi} - X_{di})^2}{N}}$$

RMSE: Ortalama hata

Yüzde Hata

$$E = \frac{X_{di} - X_{hi}}{X_{di}} \cdot 100$$

E : Ortalama hata

Khi-kare

$$X = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{di} - X_{hi})^2}{N - n}$$

X : Khi-kare

n : Modeldeki parametre sayısı

Modelin Modelleme Yeteneđi

$$EF = \frac{\sum_{i=1}^N \{(X_{di} - X_{d \text{ ort}})^2 - (X_{hi} - X_{di})^2\}}{\sum_{i=1}^N (X_{di} - X_{d \text{ ort}})^2}$$

EF : Modelin modelleme yeteneđi

$X_{d \text{ ort}}$: Deneysel deđerlerin ortalaması

Standart Sapma

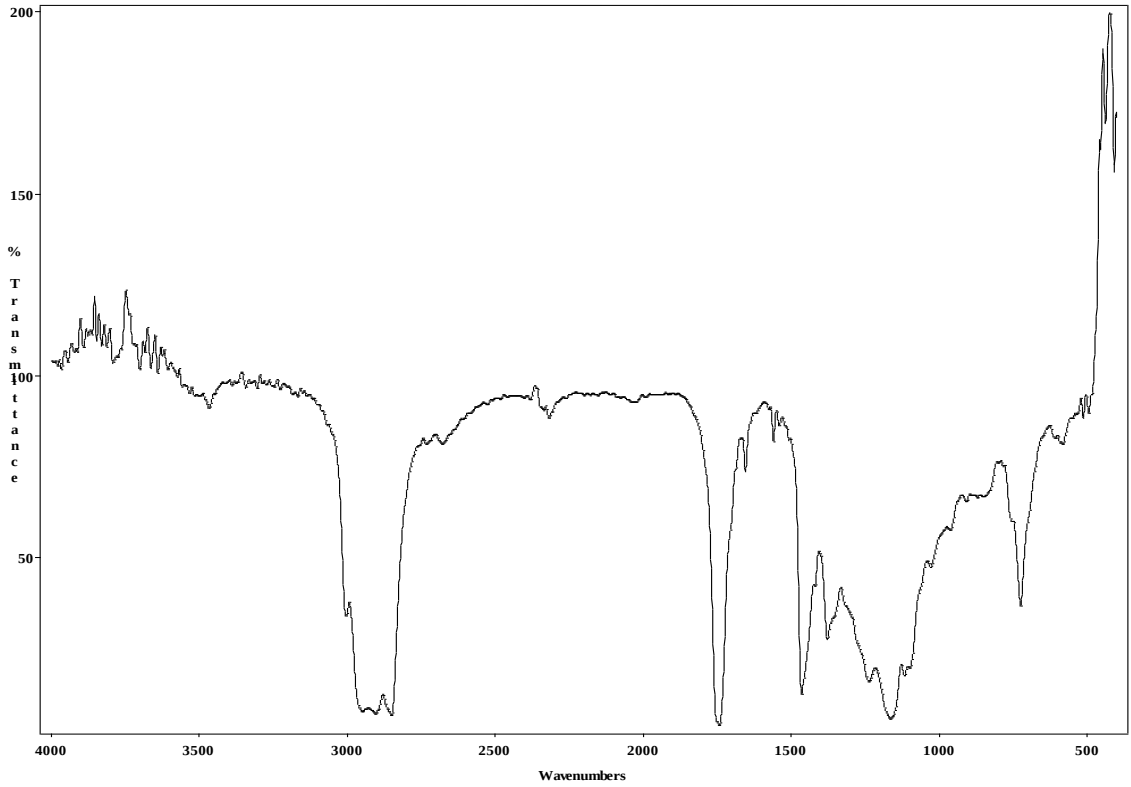
$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{X_{hi} - X_{di}}{X_{hi}} \right)^2}{N}}$$

SD : Standart sapma

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Epoksitlenmiş Bitkisel Yağların IR Sonuçları

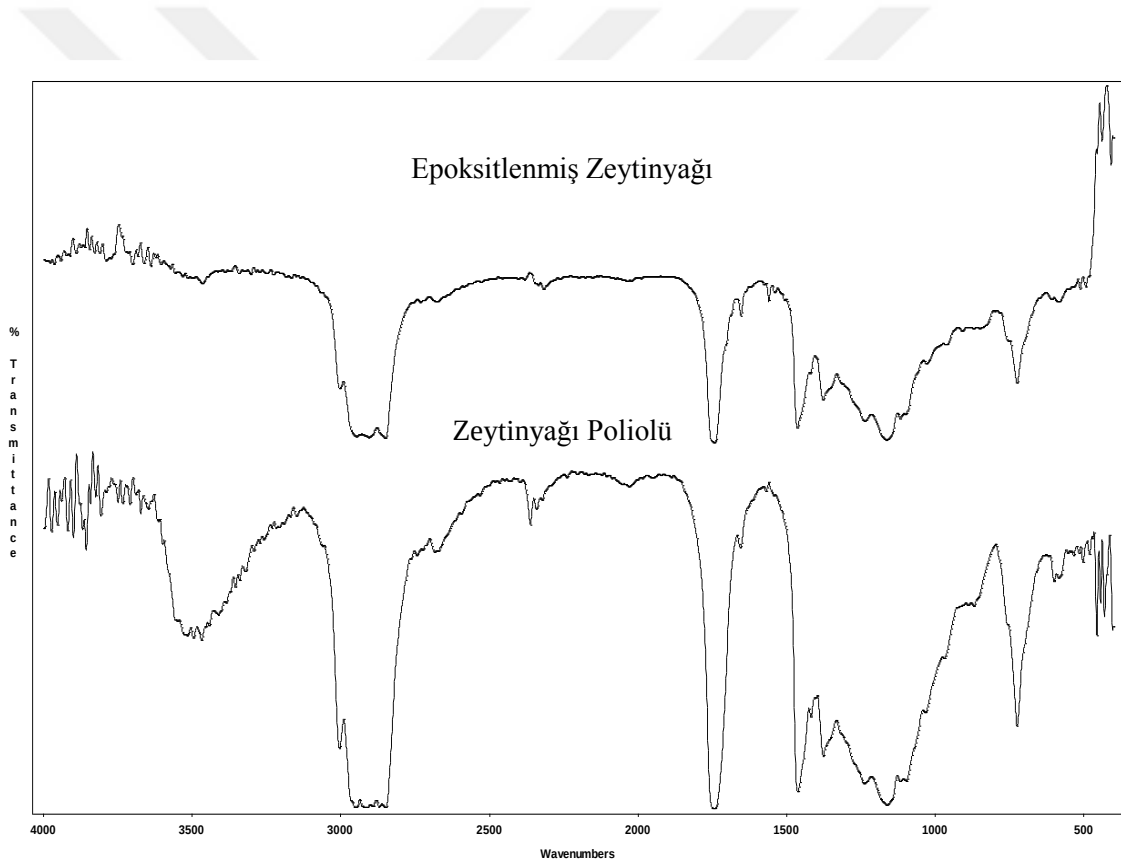
Bitkisel yağlardan elde edilen epoksitlenmiş ürünlerin yapıları birbirine benzediğinden yapı değerlendirmesi ile ilgili yorumlar sadece bir epoksitlenmiş ürün üzerinden yapılmıştır. Bu ürün ise zeytinyağı bazlı epoksitlenmiş üründür. Şekil 3.1.'de epoksitlenmiş zeytinyağının IR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde yapıya ait Epoksit-CH pikinin 3005 cm^{-1} , Alifatik-H piklerinin $2949\text{--}2895\text{ cm}^{-1}$, $\text{-OCH}_2\text{-}$ pikinin 2851 cm^{-1} , karbonil pikinin 1744 cm^{-1} ve Epoksit halkasına ait -C-O-C- pikinin ise $1240\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğunu görmekteyiz.



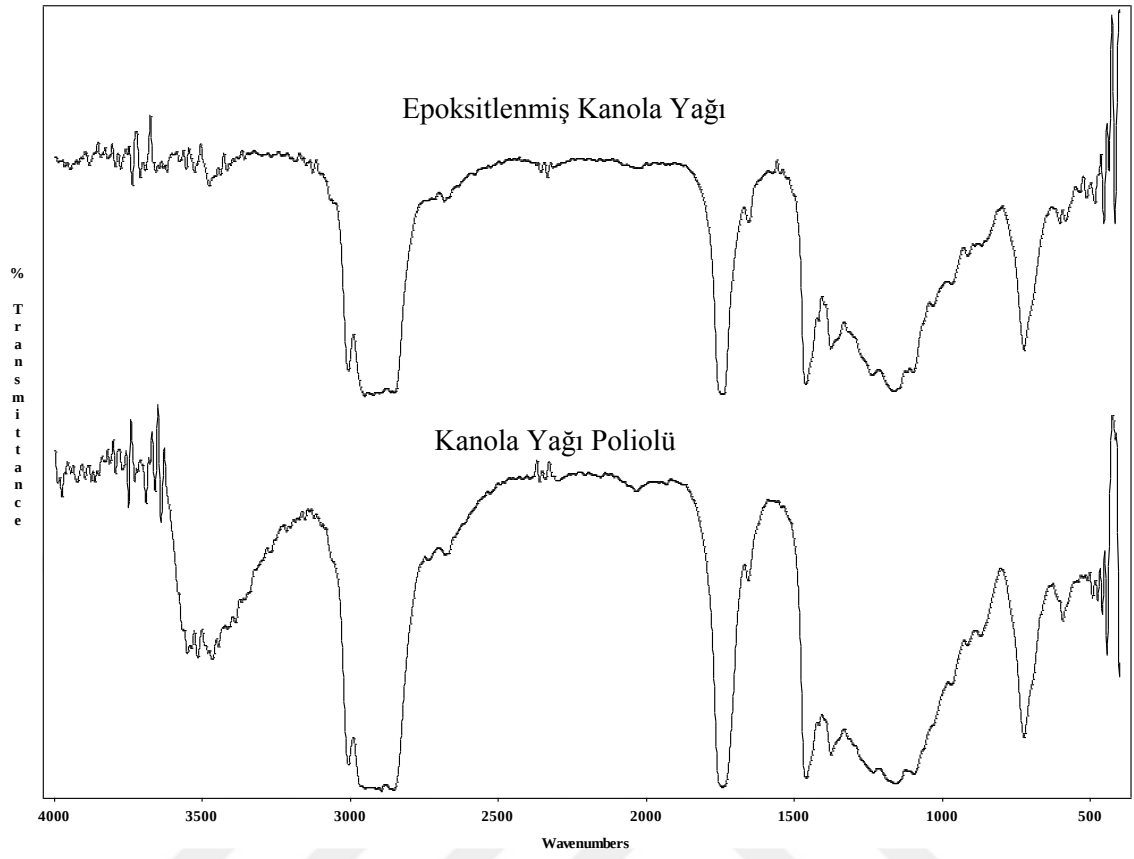
Şekil 3.1. Epoksitlenmiş zeytinyağının IR spektrumu

3.2. Bitkisel Yağ Bazlı Poliollerin IR Sonuçları

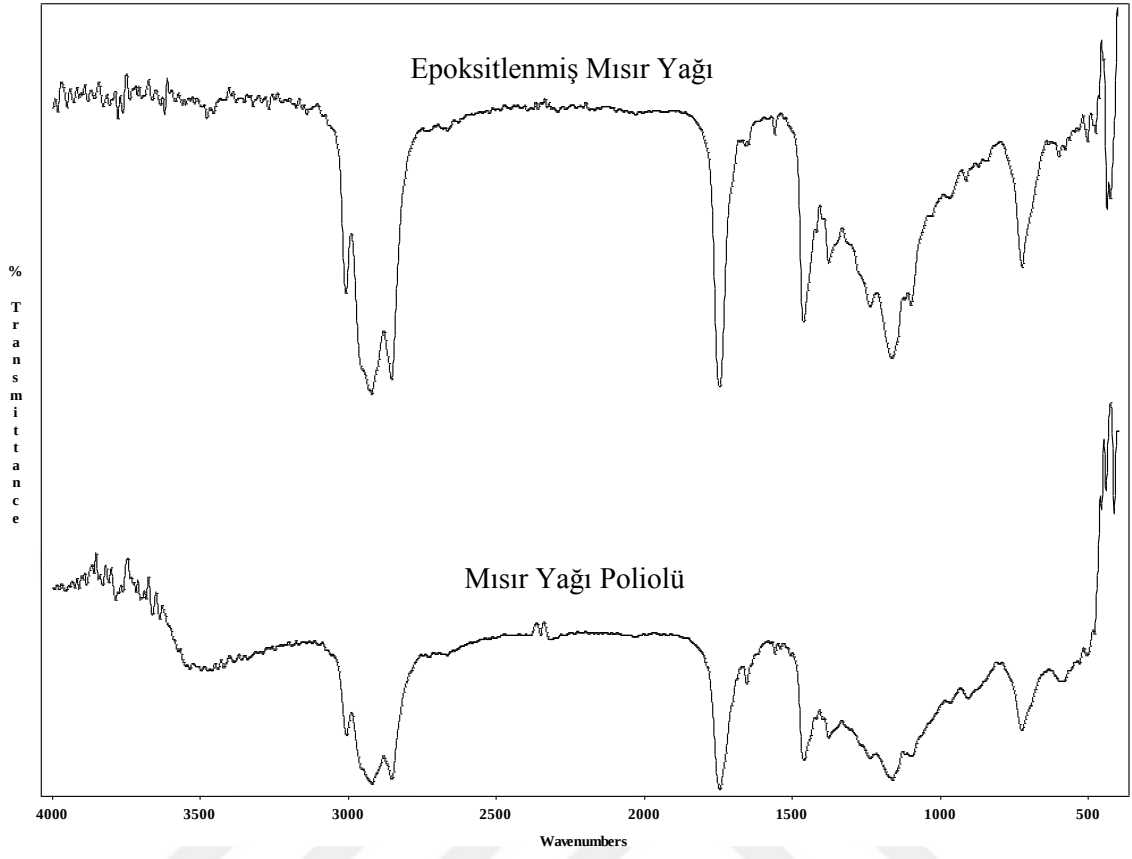
Şekil 3.2, 3.3. ve 3.4’de görüldüğü gibi epoksitlenmiş bitkisel yağlardan elde edilen poliöl ürünlerinin yapıları birbirine benzediğinden yapı değerlendirmesi ile ilgili yorumlar sadece zeytinyağı bazlı poliöl üzerinden yapılmıştır. Şekil 3.2’de bu poliöle ait karşılaştırmalı IR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde çıkış maddesine ait epoksit halkalarının bir kısmının poliöle dönüşmek üzere açıldığı ve oluşan yeni poliöl gruplarına ait piklerin ise $3561\text{--}3228\text{ cm}^{-1}$ aralığında oluştuğu görmekteyiz. Ayrıca Epoksit-CH pikinin 3005 cm^{-1} , Alifatik-H piklerinin $2966\text{--}2879\text{ cm}^{-1}$, $\text{-OCH}_2\text{-}$ pikinin 2849 cm^{-1} ve karbonil pikinin 1744 cm^{-1} ’de olduğunu görmekteyiz.



Şekil 3.2. Epoksitlenmiş zeytinyağı ve zeytinyağından elde edilen poliölün karşılaştırmalı IR spektrumu



Şekil 3.3. Epoksitlenmiş kanola yağı ve kanola yağından elde edilen poliolün karşılaştırmalı IR spektrumları



Şekil 3.4. Epoksitlenmiş mısır yağı ve mısır yağından elde edilen poliolün karşılaştırmalı IR spektrumları

3.3. Epoksitlenmiş Bitkisel Yağların Hidroksillenme (Alkoliz) Reaksiyonu

Sonuçları

Alkoliz reaksiyonundan elde edilen bitkisel yağ bazlı poliollerin hidroksil değeri tayini, ASTM-D 4274 D metoduna göre yapılmıştır. Bu metoda göre hidroksil değeri mg KOH/g olarak ifade edilmektedir.

Tablo 3.1 Bitkisel yağ bazlı poliollerin hidroksil sayıları

Bitkisel Yağ Bazlı Poliollerin İsimleri	Hidroksil Sayısı (mg KOH/g)
Ketencik yağından elde edilen polioller	172.19
Mısır yağından elde edilen polioller	166.16
Ayçiçeği yağından elde edilen polioller	161.24
Kanola yağından elde edilen polioller	141.6
Pamuk yağından elde edilen polioller	112.32
Soya yağından elde edilen polioller	78.31
Zeytinyağından elde edilen polioller	62.71

Tablo 3.1’de görüldüğü gibi bitkisel yağ bazlı poliollerin hidroksil sayıları mg KOH/g olarak verilmiştir. Bitkisel yağlardan elde edilen polioller arasında hidroksil sayısı en yüksek olan ketencik yağından elde edilen polioller iken en düşük ise zeytinyağından elde edilen poliollerdir. Tablo 1.4’de de görüldüğü gibi kanola, ketencik, pamuk, mısır ve ayçiçeği yağlarından elde edilen poliollerin hidroksil sayıları literatür çalışmalarına göre oldukça yakın çıkmıştır [44]. Fakat bu yağlar arasından soya yağ bazlı poliollerin hidroksil sayısının literatüre göre düşük çıkmasının sebepleri arasında çözücü etkisi, ortam sıcaklığı, soya yağının epoksitlenme reaksiyon veriminin düşük olması ve buna bağlı olarak hidroksillenmenin iyi gerçekleşmemesi gibi sebepler düşünülmektedir.

3.4. Bitkisel Yağların ve Poliollerin Reolojisinin İncelenmesi

Bitkisel yağların sabit sıcaklık ve farklı kayma hızlarına karşılık ölçülen viskozite değerleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

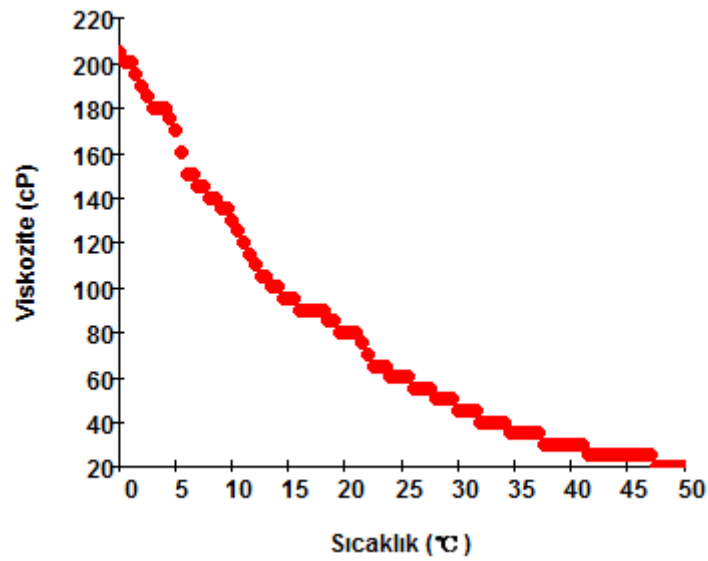
Tablo 3.2 Sabit sıcaklıkta çeşitli bitkisel yağların viskozitelerinin kayma hızlarına bağlı olarak değişimi

Hız (RPM)	Mısır yağı		Fındık yağı		Pamuk yağı		Soya yağı		Ketencik yağı	
	T(°C)	μ (cP)	T(°C)	μ (cP)	T(°C)	μ (cP)	T(°C)	μ (cP)	T(°C)	μ (cP)
2,5	31,7	60	30,7	100	29,4	400	29	360	30,1	100
5	31,7	50	30,7	90	29,7	250	29	250	30,2	90
10	31,7	50	30,7	75	29,6	150	29	200	30,2	90
20	31,7	47,5	30,7	72,5	29,6	127,5	29	165	30,3	85
30	31,7	48,3	30,8	71,67	29,8	111,7	29	158,3	30,3	85
50	31,8	52	30,8	71	29,9	107	29	144	30,3	83

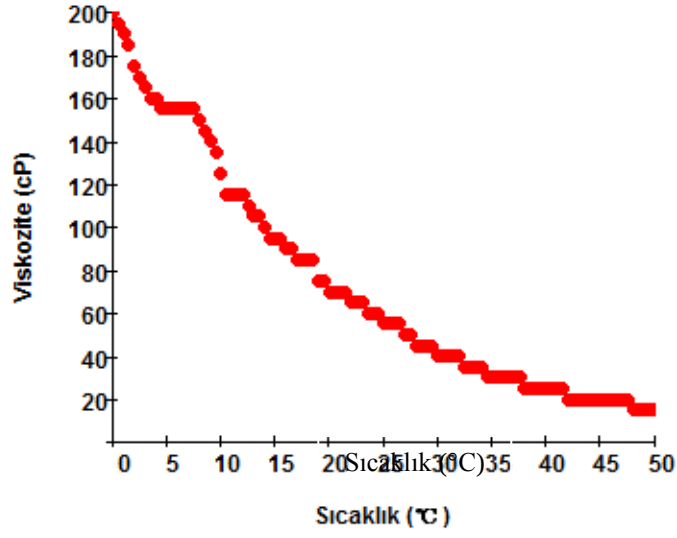
Bitkisel yağların, sabit sıcaklıkta, farklı karıştırma hızlarıyla viskozite değerleri 21 numaralı spendle ile ölçülmüş ve Tablo 3.2’de verilmiştir. 21 numaralı spendle ile yapılan ölçümlerde en uygun devir hızı 20 RPM’dir. Bu çalışmada 20 RPM devir hızında viskozite ölçümleri yapılmıştır.

3.4.1. Bitkisel Yağların Sabit Kayma Hızında Viskozite-Sıcaklık Eğrileri

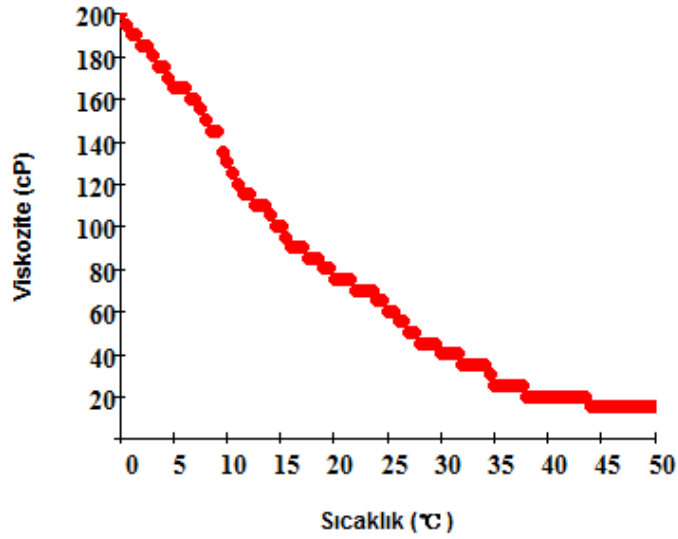
Şekil 3.5, 3.6 ve 3.7’de sabit kayma hızında (18.60 s^{-1}) ayçiçeği, mısır ve kanola yağlarının değişen sıcaklığa karşılık viskozite değerleri ölçülmüştür.



Şekil 3.5. Sabit kayma hızında ayçiçeği yağının viskozitesinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.6. Sabit kayma hızında mısır yağının viskozitesinin sıcaklıkla değişimi



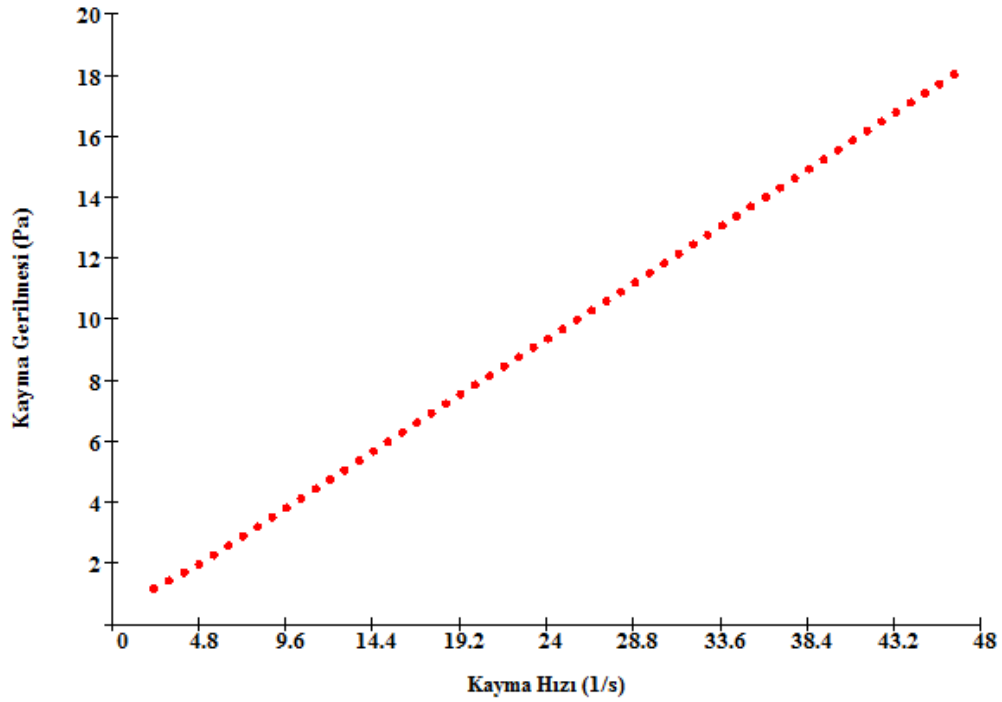
Şekil 3.7. Sabit kayma hızında kanola yağının viskozitesinin sıcaklıkla değişimi

Grafiklerde de görüldüğü gibi artan sıcaklıkla bitkisel yağların viskozitelerinde azalma olmaktadır. Bitkisel yağların viskozite-sıcaklık eğrileri incelendiğinde düşük sıcaklıklarda yağların viskoziteleri yüksek olup Newtonian olmayan özellik gösterirken; oda sıcaklığında viskozite reolojisi Newtonian özelliğe benzerdir. Ancak akış davranışının incelenmesinde viskozite-sıcaklık eğrileri yeterli değildir.

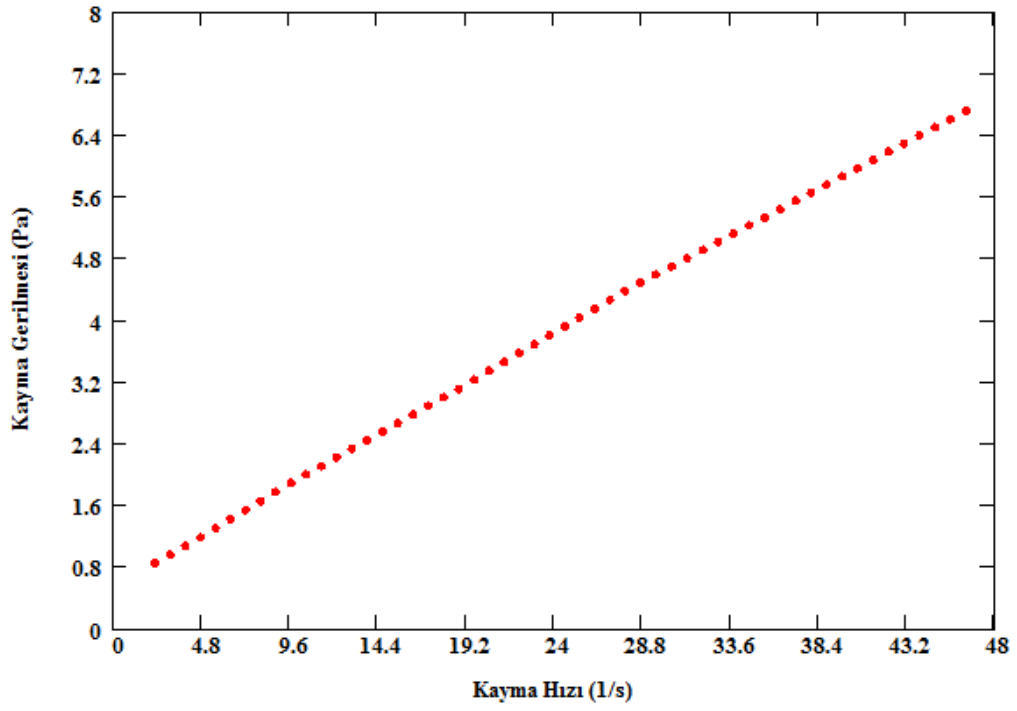
Günlük hayatta kullanılan yağların yoğunlukları 910 g/l olup yağ asitleri yaklaşık olarak benzer asitlilik oranına sahiptir. Bundan dolayı kullanılan yağlar benzer özelliktedir. Kanola, mısır, ayçiçek, ketencik, zeytinyağı, fındık yağı oda sıcaklığında benzer viskozite değerlerine sahiptir.

3.4.2. Bitkisel Yağ Bazlı Poliollerin Kayma Gerilmesinin Kayma Hızı ile Değişimi

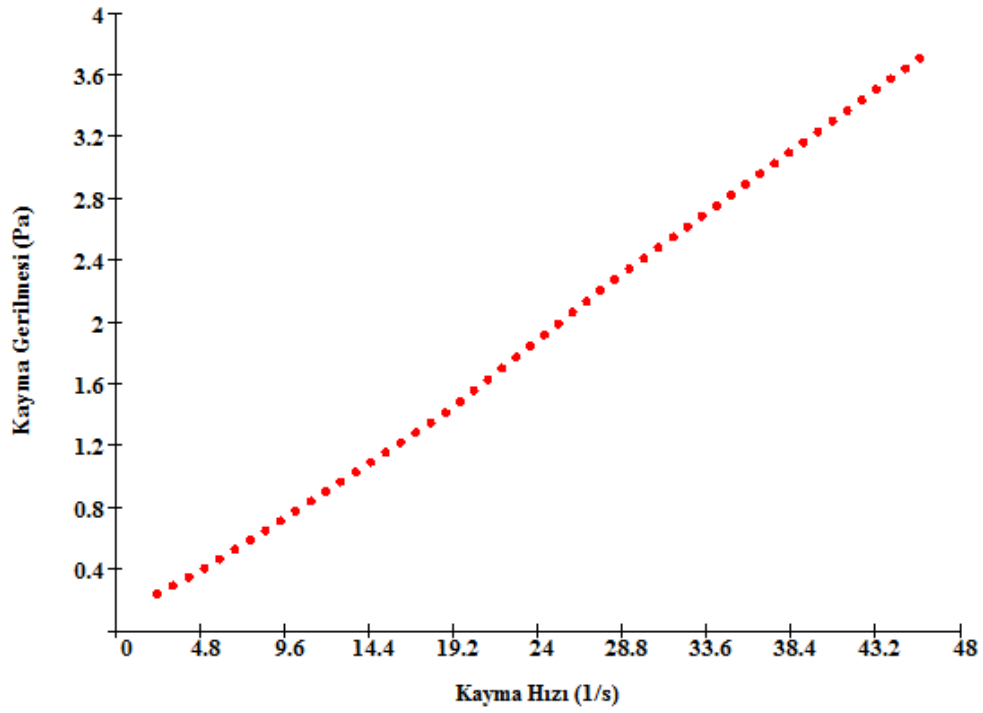
Şekil 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.12 ve 3.13 çeşitli bitkisel yağlardan elde edilen poliollerin sabit sıcaklıkta (20 °C) kayma hızı ile kayma gerilmesinin değişimini göstermektedir.



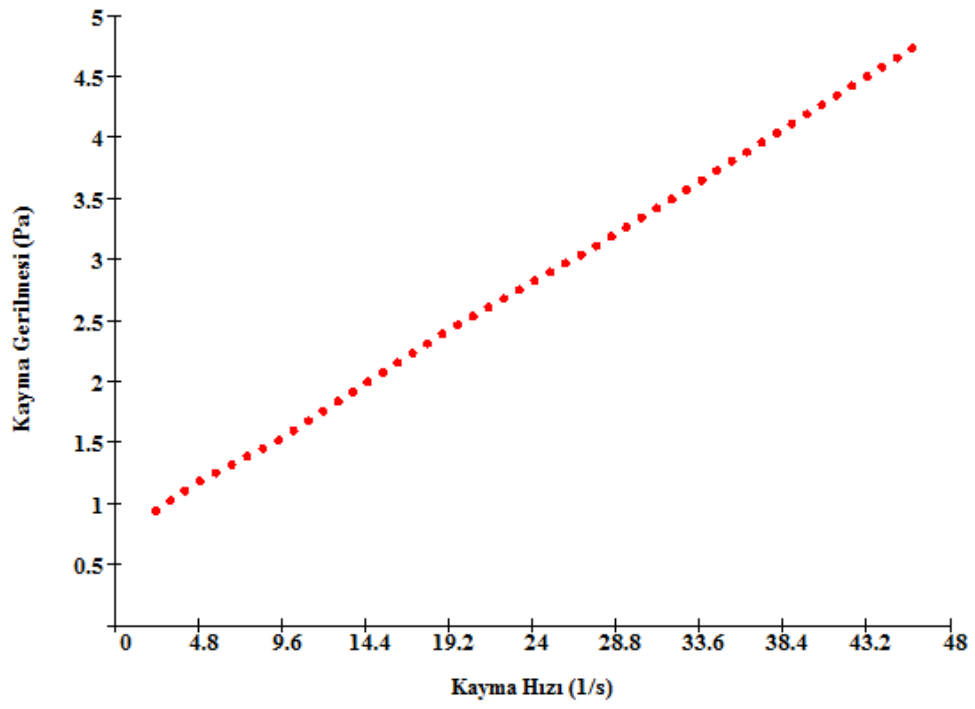
Şekil 3.8. Ticari poliölün kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi



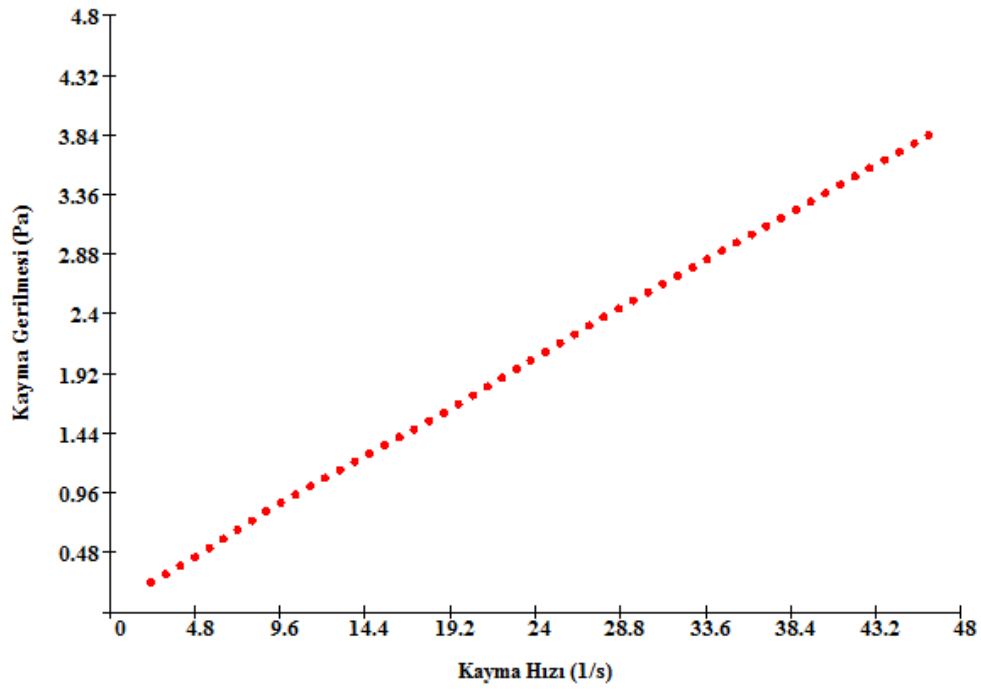
Şekil 3.9. Soya yağından elde edilen poliölün kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi



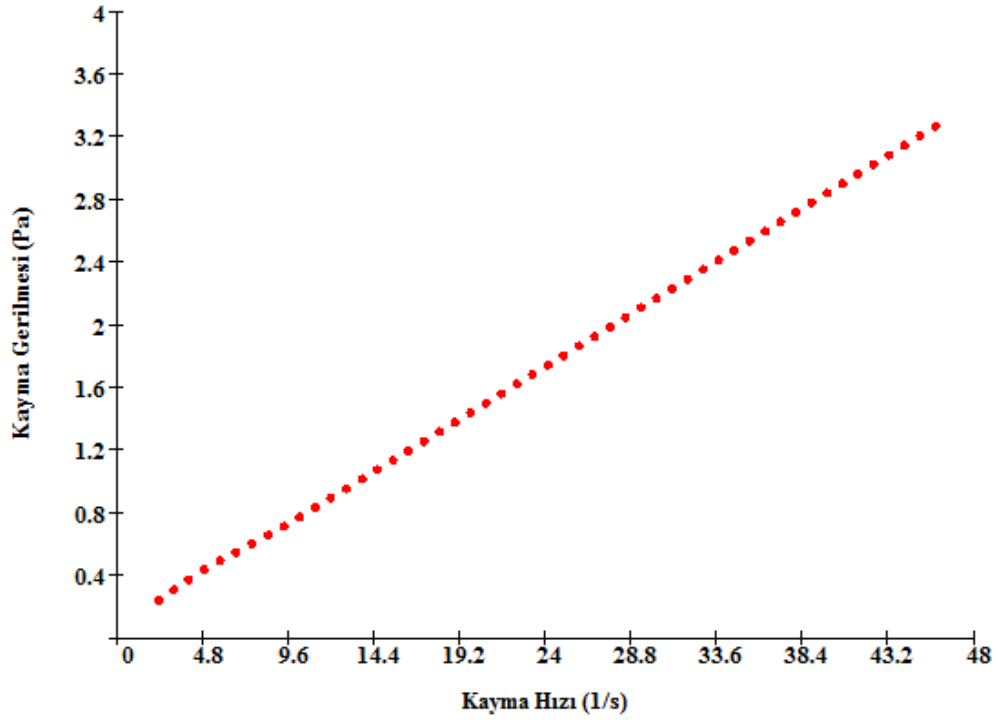
Şekil 3.10. Mısır yağından elde edilen poliölün kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi



Şekil 3.11. Pamuk yağından elde edilen poliölün kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi

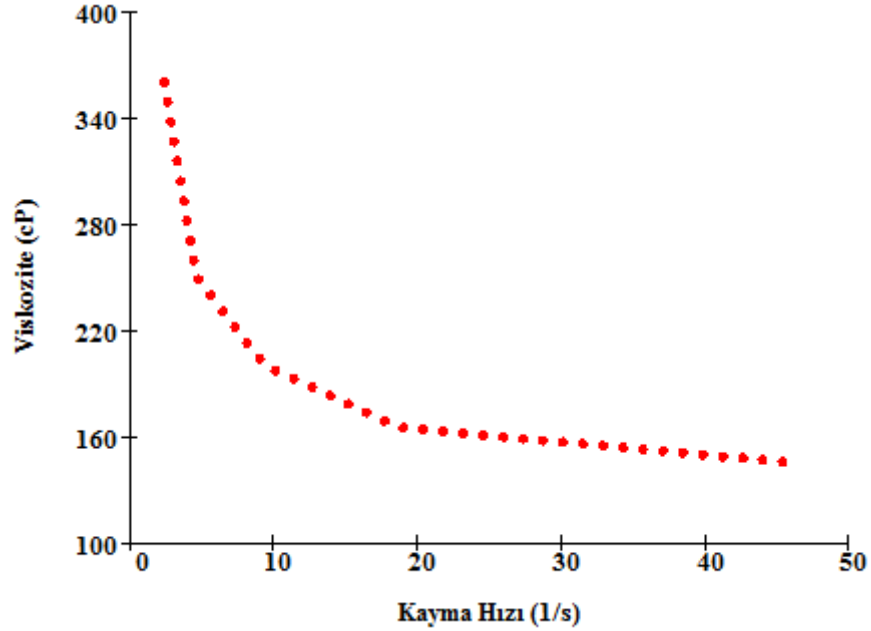


Şekil 3.12. Ketencik yağından elde edilen poliölün kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi



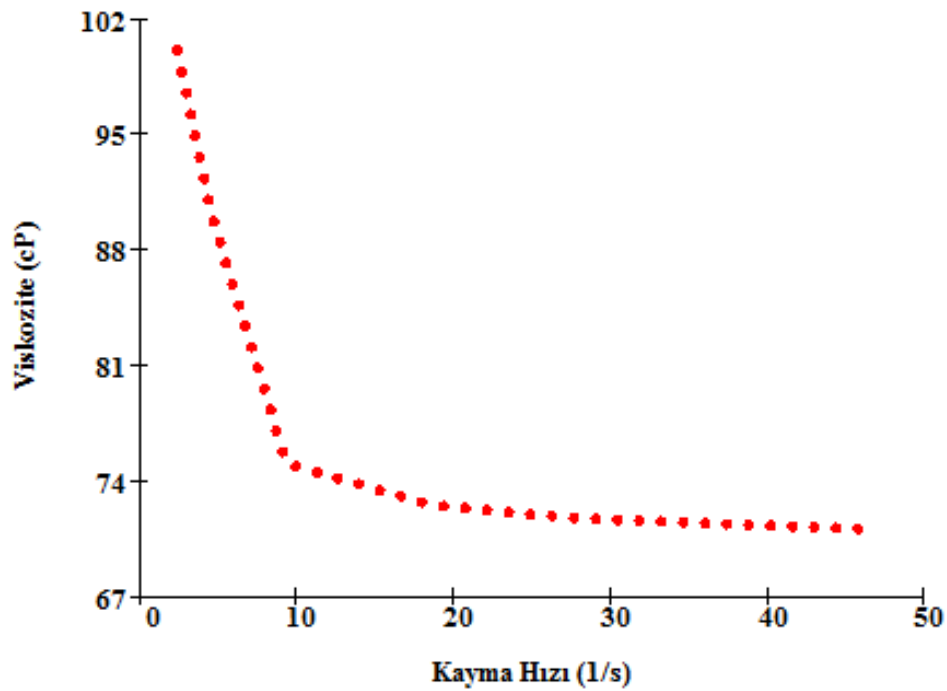
Şekil 3.13. Fındık yağından elde edilen poliölün kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi

3.4.3. Bitkisel Yağ Bazlı Poliollerin Viskozitesinin Kayma Hızıyla Değişimi



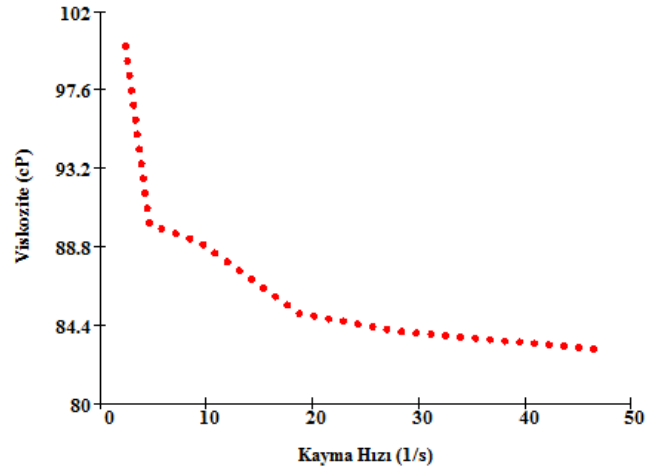
Şekil 3.14. Soya yağından elde edilen poliölün kayma hızı ile viskozitesinin değişimi

Şekil 3.14'te görüldüğü gibi kayma hızı arttıkça viskozite azalmaktadır. Söz konusu azalma ilk başlarda çok hızlı biçimde gerçekleşirken, kayma hızının değeri 15 s^{-1} ulaştıktan sonra azalma çok yavaş biçimde gerçekleşmektedir. Kayma hızının artmasıyla viskozitenin azalması, akışkanın pseudoplastik davranış gösterdiğini gösterir. Bu durum soya yağından elde edilen poliolde de belirgin bir şekilde görülmektedir. Newtonian davranış gösteren akışkanlarda viskozite farklı kayma hızlarında sabit bir değerdedir. Burada akışkanın Non-Newtonian davranış gösterdiği daha belirgindir.



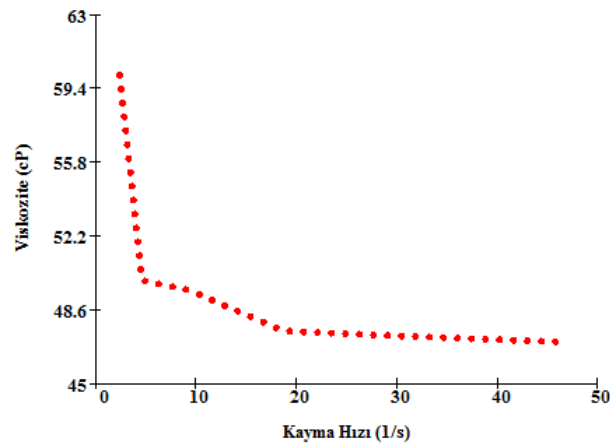
Şekil 3.15. Fındık yağından elde edilen poliolün kayma hızı ile viskozitesinin değişimi

Şekil 3.15'de görüldüğü gibi düşük kayma hızlarında ($2-8 \text{ s}^{-1}$) fındık yağından elde edilen poliolün viskozite kayma hızındaki artmaya bağlı olarak çok hızlı biçimde azalırken, yüksek kayma hızlarında ($\dot{\gamma} > 20$) ise viskozitenin sabit kaldığını veya çok az değiştiğini söylemek mümkündür. Burada da viskozitenin kayma hızıyla azalması akışkanın pseudoplastik davranışına sahip olduğunu gösterir.



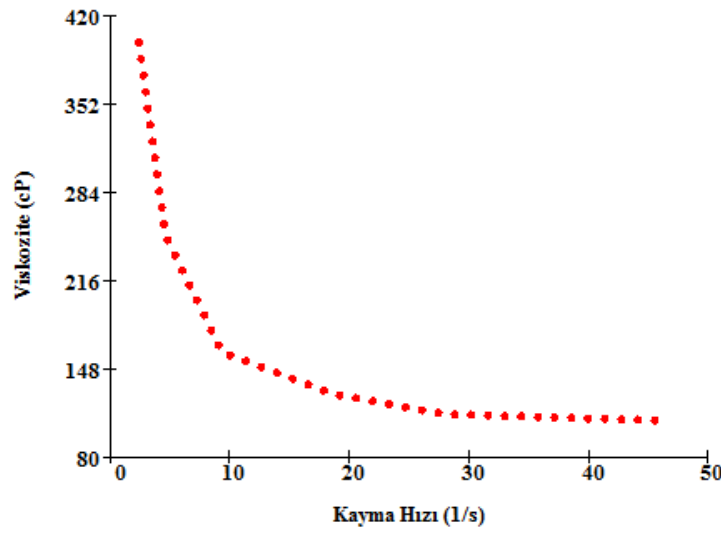
Şekil 3.16. Ketencik yağından elde edilen poliölün kayma hızı ile viskozitesinin değişimi

Ketencik yağı kullanımı daha düşük olmasına rağmen bu çalışmada poliöl üretiminde kullanılmıştır. Şekil 3.16 ketencik yağından elde edilen poliöl için kayma hızına karşı viskozitenin grafiğe geçirildiğini göstermektedir. Grafikte görüldüğü gibi kayma hızı arttıkça viskozite azalmaktadır. Viskozite ilk başlarda çok dar bir aralıkta kayma hızına bağlı olarak çok hızlı bir şekilde azalırken, kayma hızının orta değerlerinde ($3 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma} < 20 \text{ s}^{-1}$) söz konusu azalmanın yavaşlamakta ve $\dot{\gamma} > 20 \text{ s}^{-1}$ durumunda viskozitenin kayma hızıyla değişimi ihmal edilebilecek seviyeye düşmektedir. Bu akışkan için de pseudoplastik davranışı gözlenmektedir; çünkü viskozite kayma hızıyla azalmaktadır.



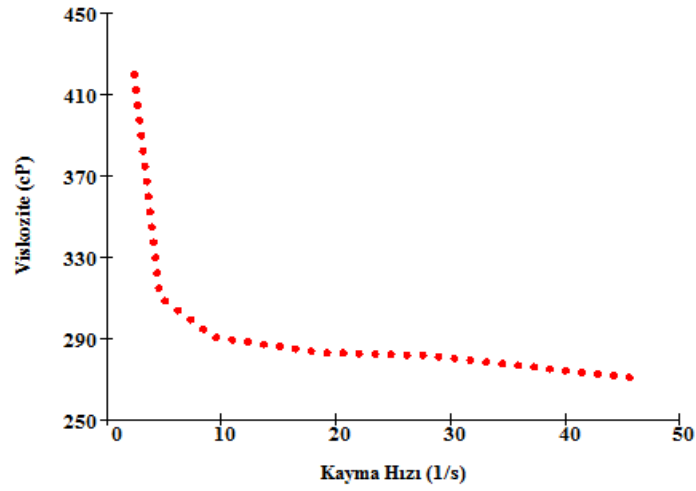
Şekil 3.17. Mısır yağından elde edilen poliölün kayma hızı ile viskozitesinin değişimi

Şekil 3.17’de görüldüğü gibi mısır yağından elde edilen poliölün viskozitesi kayma hızıyla azalmaktadır. Daha önce verilen poliollerde olduğu gibi burada da azalma ilk başlarda hızlı biçimde gerçeklerşirken, yüksek kayma hızlarında viskositenin kayma hızıyla değişimi (azalması) ihmal edilebilecek seviyeye düşmektedir. Kayma hızının 20 s^{-1} ’den büyük olduğu durumlarda viskozitenin kayma hızıyla değişmediği ve sabit kaldığı söylenbilir. Burada da viskozitenin kayma hızıyla azalması, akışkanın pseudoplastik davranışı sergilediğini gösterir.



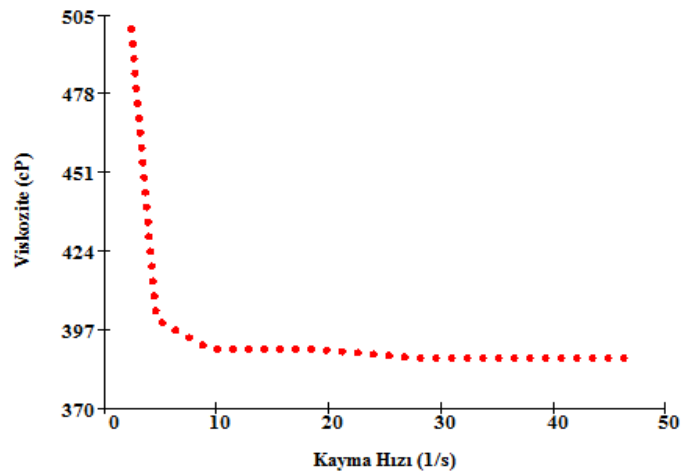
Şekil 3.18. Pamuk yağından elde edilen poliölün kayma hızı ile viskozitesinin değişimi

Şekil 3.18 pamuk yağından elde edilen poliölün viskozitesinin kayma hızıyla değişimini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi pamuk yağından elde edilen poliölün viskozitesi kayma hızıyla azalmaktadır. Buradaki azalma daha önce bahsi geçen poliollerin viskozitelerindeki azalmaya göre daha düzenli biçimde gerçekleşmektedir. Viskozitenin kayma hızıyla azalması söz konusu akışkanın pseudoplastik davranışı sergilediğini göstermektedir.



Şekil 3.19. Kanola yağından elde edilen poliölün kayma hızı ile viskozitesinin değişimi

Şekil 3.19 kanola yağından elde edilmiş poliölün viskozitesinin kayma hızıyla değişimini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi ilk başlarda viskozitenin kayma hızıyla azalması çok hızlı bir şekilde gerçekleşirken, kayma hızındaki artmaya bağlı olarak viskoziteki düşüş azalmaktadır. Şekil 3.19 kanola yağından elde edilen poliölün pseudoplastik davranışı sergilediğini göstermektedir. Bu çalışmada, kanola yağından elde edilen poliöl hidroksil değeri yüksek verimde elde edilmiş poliollerden birisidir. Ayrıca bu çalışmada atık kanola yağından poliöl elde edilmiştir. Yukarıdaki grafikte görüldüğü gibi kanola yağından elde edilen poliölün davranışı da diğer poliollere benzemektedir.



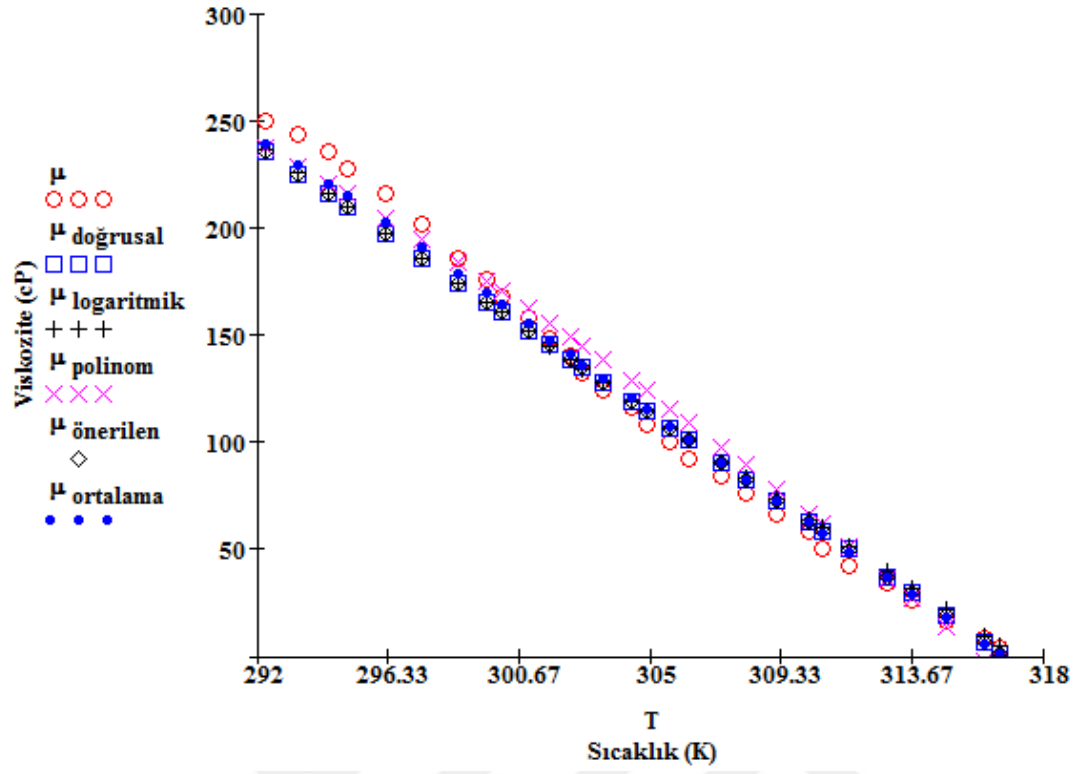
Şekil 3.20. Ticari poliölün kayma hızı ile viskozitesinin değişimi

Ticari poliollerde içerisindeki polieter polioller vb hidroksil grubu içeren polimerik karışımlardan dolayı molekül ağırlıkları ve viskozite değerleri yüksektir. Şekil 3.20 daha önceki şekillerle kıyaslandığında, ticari poliölün viskozite değerlerinin daha büyük olduğu görülecektir. Ancak, reolojik davranış biçimi diğer çeşitli yağlardan elde edilen davranış biçiminden çok farklı değildir (Şekil 3.20, Şekil 3.19 - Şekil 3-14 ile kıyasla). Şekilde görüldüğü gibi eğer çok düşük kayma hızlarında ($\dot{\gamma} < 4 \text{ s}^{-1}$) viskozitenin kayma hızıyla azalması ihmal edilirse, viskozitenin kayma hızıyla değişmediği söylenebilir. Daha önce vurgulandığı gibi, viskozitenin kayma hızıyla azalması sözkonusu akışkanın pseudoplastik davranışı sergilediğini göstermektedir.

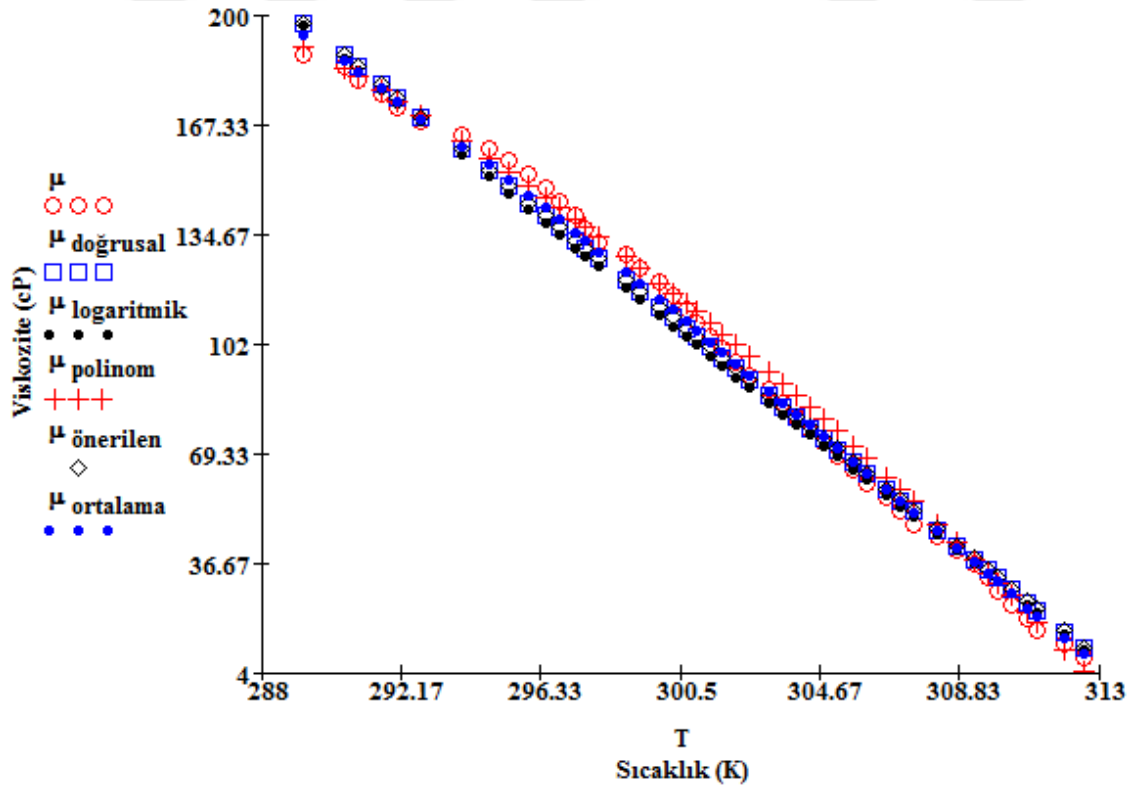
Yukarıdaki şekillerde görüldüğü gibi kayma gerilmesinin artmasıyla tüm poliollerin viskozitelerinin kayma hızıyla azaldığı gözlenmektedir. Kayma geriliminin artmasıyla viskozitenin azalması molekül yapısındaki düzelmelerin artmasına bağlanabilir, çünkü kayma hızındaki artmaya bağlı olarak molekül zincirlerindeki dolaşıklık azalabilir ve hatta molekül zincirlerinin bazıları kırılabilir. Bunun sonucunda akışkanın viskozitesi azalmaktadır.

3.5. Poliollerin Reolojisinin Modellenmesi

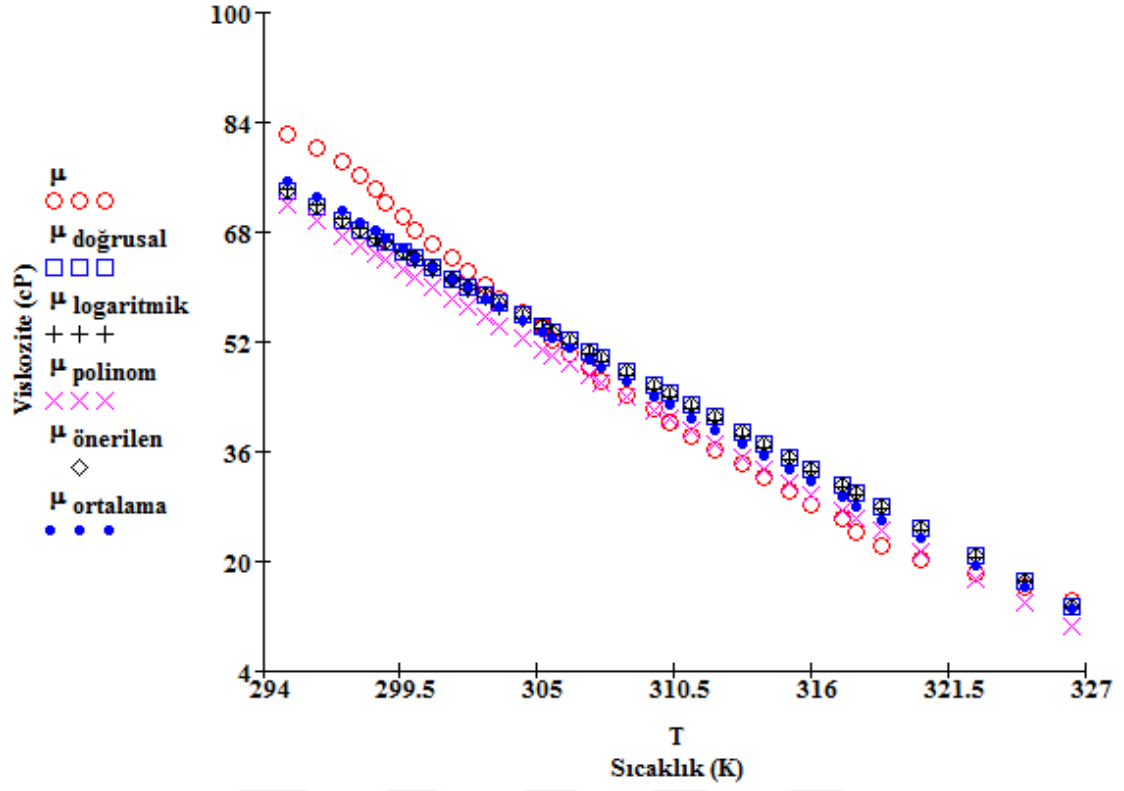
Soya, pamuk, mısır, fındık, kanola ve ketencik yağlarından elde edilen bitkisel yağ bazlı poliollerin viskozitelerinin sıcaklıkla değişimi sabit kayma hızında (18.60 s^{-1}) incelenmiş ve elde edilen deneysel sonuçlara en iyi uyum gösteren model belirlenmeye çalışılmıştır. Burada herbir yağdan elde edilen poliölün viskozitesinin sıcaklıkla değişimi grafiğe geçirilerek nasıl bir davranış gösterdiği belirlenmeye çalışılmıştır. Daha sonra Mathcad programı kullanılarak model denklemlerindeki katsayılar belirlenmeye çalışılmıştır. Ortalama model en uygun dört modelin verilerinin ortalaması alınarak elde edilmiştir. Yani sıcaklık ve viskozite değerlerinin uygun modellerdeki ortalama değerleri kendi içerisinde değerlendirilmiştir. Şekil 3.21, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25, 3.26 ve 3.27' de model eşitliklerle elde edilen korelasyon katsayılarına göre en uygun modeller gösterilmiştir.



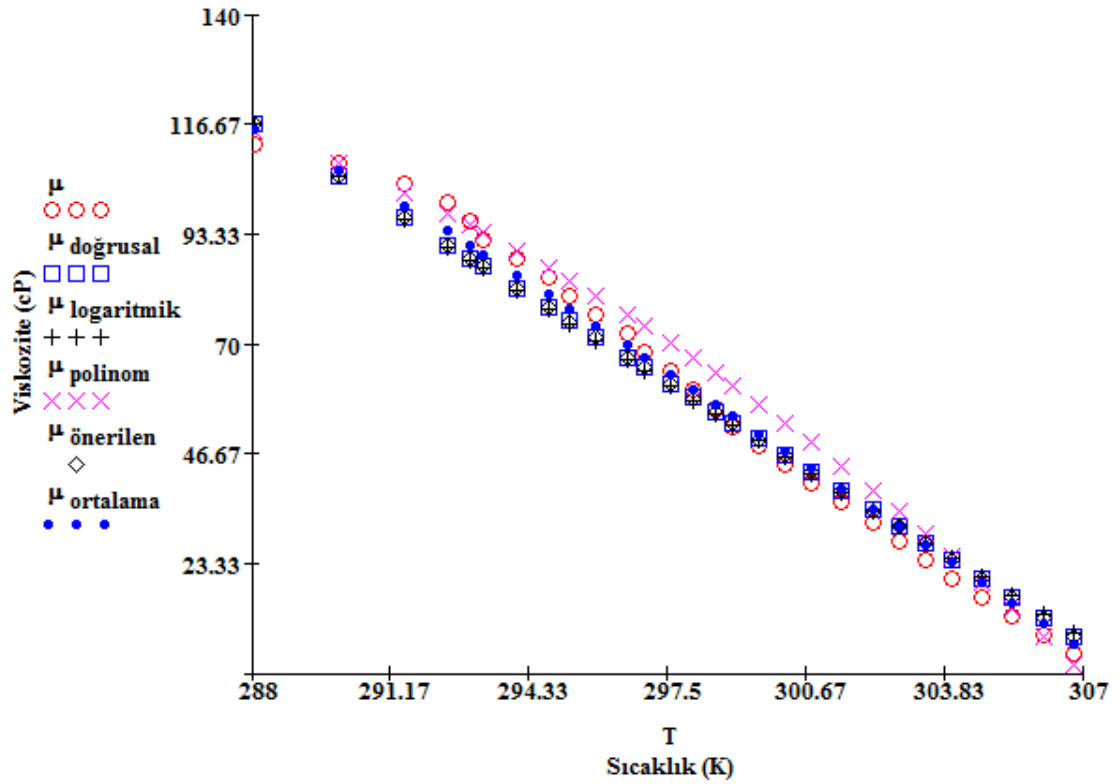
Şekil 3.21. Soya yağından elde edilen poliölün viskozitesinin sıcaklıkla değişiminin modellenmesi



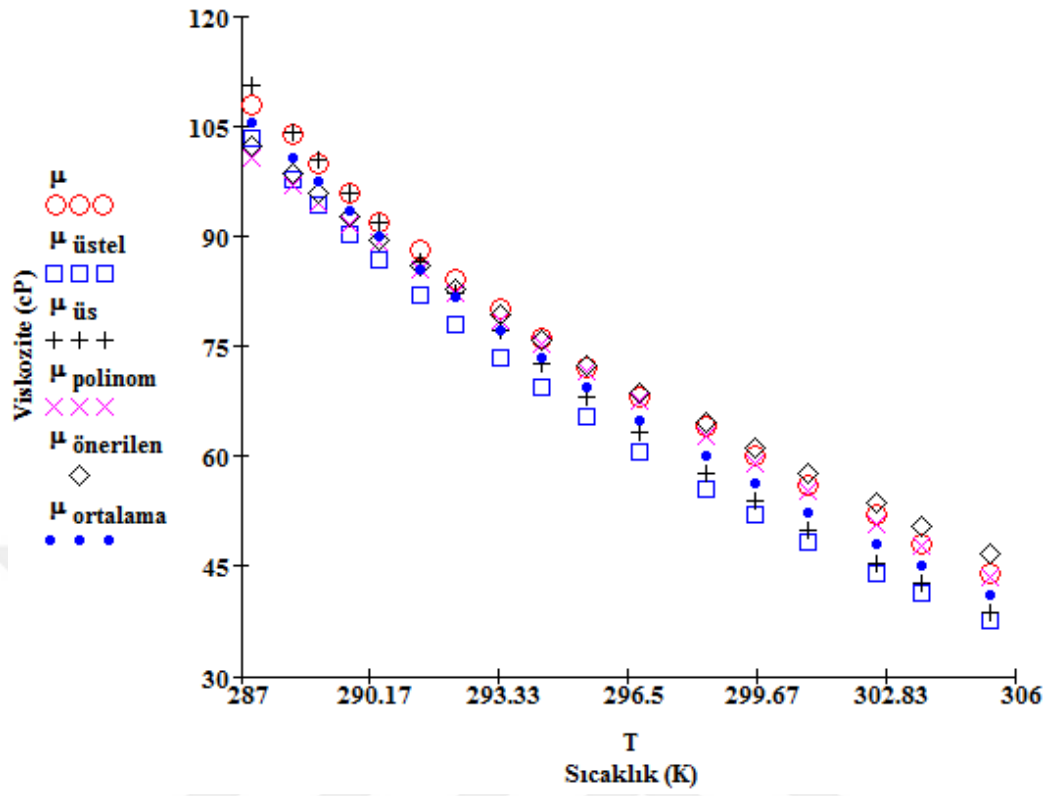
Şekil 3.22. Pamuk yağından elde edilen poliölün viskozitesinin sıcaklıkla değişiminin modellenmesi



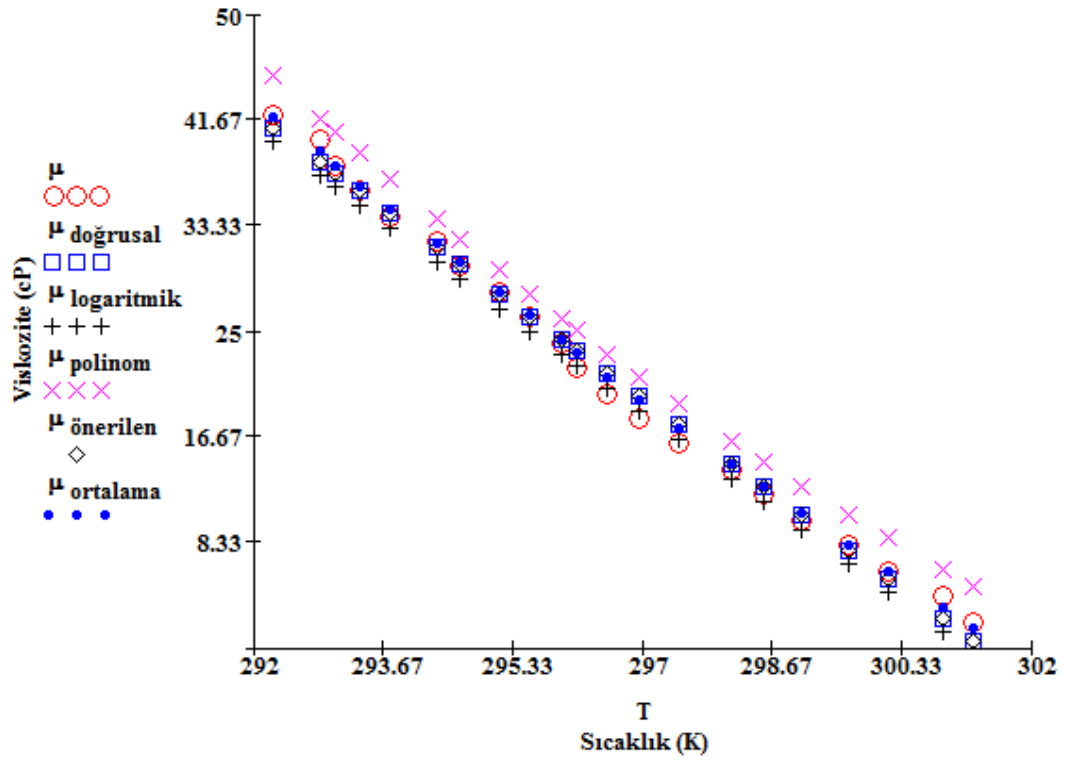
Şekil 3.23. Mısır yağından elde edilen poliölün viskozitesinin sıcaklıkla değişiminin modellenmesi



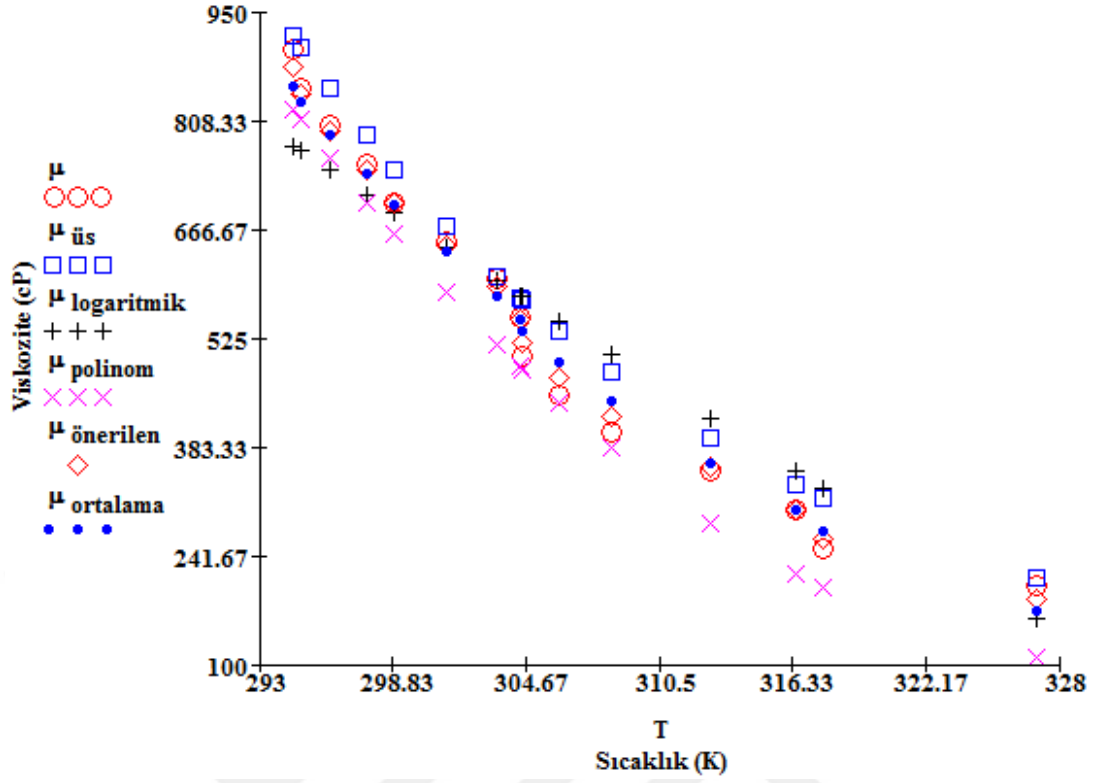
Şekil 3.24. Fındık yağından elde edilen poliölün viskozitesinin sıcaklıkla değişiminin modellenmesi



Şekil 3.25. Kanola yağından elde edilen poliölün viskozitesinin sıcaklıkla değişiminin modellenmesi



Şekil 3.26. Ketencik yağından elde edilen poliölün viskozitesinin sıcaklıkla değişiminin modellenmesi



Şekil 3.27. Ticari poliölün viskozitesinin sıcaklıkla değişiminin modellenmesi

Grafiklerde görüldüğü gibi viskozite (μ) değerleri deneysel olarak ölçülen görünür viskozitenin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Viskozitenin sıcaklıkla değişimini gösteren modellerde bazı fonksiyonlar kullanılarak en uygun korelasyon katsayısı lineer ve non-lineer regrasyon yapılarak hesaplanmıştır. Yukarıda görüldüğü gibi her bir poliöl için doğrusal, üstel, μ s, logaritmik ve polinom modeller genel olarak karşılaştırılmıştır. Grafiklerde de görüldüğü gibi yağlardan elde edilen poliollerin viskoziteleri sıcaklıkla önemli oranda azalmıştır. Bu azalma bazen lineere yakın genelde ise non-lineer özelliktedir.

Isıtma ile moleküllerin termal enerjileri artar ve daha enerjik hale gelen moleküller yer değiştirerek yeniden dizilebilir. Bu esnada polimerin zincir dolaşıklığı azalabilir ve moleküler yapının daha kararlı hale gelmesine sebep olabilir. Buna ilaveten, sıcaklığın artmasıyla moleküller parçalanabilir ve bu parçalanma sonucunda moleküllerin etkin hacmi azalabilir ve ayrıca sıcaklığın artmasıyla moleküller arası mesafe artabilir ve tüm bunların sonucunda akışkanın viskozitesi azalmaktadır. Diğer bir ifade ile sıcaklığın artmasıyla moleküllerin termal enerjileri artar. Moleküllerin sahip olduğu termal enerji moleküller arası etkin kuvvetlerin azalmasına sebep olacağından, moleküller arası mesafe artar ve

bunun sonucu olarak moleküller daha rahat hareket edeceğinden, akışkanın viskozitesi azalır.

Model eşitliklerde elde edilen korelasyon sayılarına göre en uygun modeller Şekil 3.21. ile Şekil 3.27. dahil olmak üzere aradaki grafiklerde görülmektedir. Burada deneysel verilere göre geliştirilen ve ortalama modellerde en uygun R^2 değerleri bulunmuştur. Ortalama model en uygun dört modelin verilerinin ortalaması alınarak elde edilmiştir. Yani sıcaklık ve viskozite değerlerinin uygun modellerdeki ortalama değerleri kendi içerisinde değerlendirilmiştir. Önerilen model katsayıları non-lineer regresyon sonucu elde edilmiştir.

Tablo 3.3. Linear (doğrusal) model eşitlik için model sabitleri ve regresyon katsayısı

Polioller	Model Sabitleri		R²
	A	B	
Soya	-9.6579	3058.5	0.9702
Pamuk	-7.9912	2508.7	0.9855
Mısır	-1.9308	643.23	0.9588
Fındık	-5.8209	1793.2	0.9567
Kanola	-2.1367	707.18	0.9296
Ketencik	-4.4974	1355.3	0.9929

Tablo 3.4. Üstel model eşitlik için model sabitleri ve regresyon katsayısı

Polioller	Model Sabitleri		R²
	C	D	
Soya	2.10^6	-0.109	0.7668
Pamuk	5.10^{16}	-0.113	0.7897
Mısır	2.10^{10}	-0.065	0.8920
Fındık	4.10^{18}	-0.131	0.7809
Kanola	1.10^9	-0.056	0.9653
Ketencik	5.10^{37}	-0.283	0.9066

Tablo 3.5. Üs yasası model eşitliği için model sabitleri ve regresyon katsayısı

Polioller	Model Sabitleri		R²
	E	F	
Soya	6.10^{82}	-32.56	0.7542
Pamuk	7.10^{85}	-33.85	0.7809
Mısır	4.10^{51}	-20.11	0.8773
Fındık	1.10^{97}	-38.55	0.7717
Kanola	2.10^{44}	-17.19	0.9593
Ketencik	4.10^{208}	-83.91	0.9044

Tablo 3.6. Logaritmik model eşitliği için model sabitleri ve regresyon katsayısı

Polioller	Model Sabitleri		R²
	G	H	
Soya	-2906	16736	0.9667
Pamuk	-2400	13798	0.9830
Mısır	-601.1	3492.4	0.9600
Fındık	-1721	9862.8	0.9524
Kanola	-663.2	3848.3	0.9404
Ketencik	-1335	7619.5	0.9935

Tablo 3.7. Polinom model eşitliği için model sabitleri ve regresyon katsayısı

Polioller	Model Sabitleri			R²
	I	J	K	
Soya	-0.095	47.629	-5576.5	0.979
Pamuk	-0.105	55.433	7025.3	0.995
Mısır	0.006	-5.377	1179.4	0.961
Fındık	-0.144	79.46	-10842	0.987
Kanola	0.039	-26.51	4465.6	0.994
Ketencik	0.132	-82.93	12991	0.998

Tablo 3.8. Önerilen model eşitlik için model sabitleri ve regresyon katsayısı

Polioller	Model Sabitleri		R²
	a	b	
Soya	-9.65795	3058.480	0.9996
Pamuk	-7.97888	2505.030	0.9997
Mısır	-1.93083	643.2298	0.9998
Fındık	-5.82090	1793.152	0.9998
Kanola	-2.13662	707.1342	0.9997
Ketencik	-4.49741	1355.300	1.0000

Tablo 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 ve 3.8’de kullanılan model denklemlerinin katsayıları ve korelasyon sayıları verilmektedir. Bu katsayılar ve korelasyon katsayısı deneysel verilere bağlı olarak Matchad programı kullanılarak hesaplanmıştır. Burada genel olarak en yüksek korelasyon katsayılı model deneysel verilere en yakın model olarak göz önüne alınmaktadır.

Soya, pamuk, mısır, fındık, kanola ve ketencik yağlarından elde edilen bitkisel yağ bazlı poliollerin reolojik davranışlarının sıcaklıkla değişimi gözlemlenmiştir. Bilindiği üzere sıvıların viskozitesi sıcaklık arttıkça azalmaktadır.

Bitkisel yağ bazlı poliollerin viskozitelerinin sıcaklıkla değişimi; model eşitlikler ve deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır.

Bu çalışma FÜBAP Projesi 16.15 (Bitkisel Yağlardan Poliölün Elde Edilmesi ve Reolojisinin Modellenmesi) tarafından desteklenmiştir.

4. ÖNERİLER

Bu çalışmada, soya, pamuk, zeytin, mısır, ayçiçeği, fındık, kanola ve ketencik gibi bitkisel yağ bazlı bir takım poliöl türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu poliollerin karakterizasyonu Infrared enstrümantal cihazı ile yapılarak amaçlanan poliollerin doğru sentezlendiği hakkında kalitatif bilgiler elde edilmiş ve yorumlar yapılmıştır. Sonraki aşamada, sentezlendiği ve birtakım kalitatif bilgilerin teyit edildiği bu poliollerin OH sayıları hesaplanarak kantitatif bilgiler elde edilmiş ve poliollerin reolojisi viskozite-sıcaklık, kayma hızı-viskozite ve kayma hızı-kayma gerilmesine bağlı olarak incelenmiştir. Daha sonraki çalışmalarda aşağıdaki maddelerin incelenmesi planlanmaktadır.

1. Poliüretanların sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılan polioller genellikle petrolden üretildiğinden, bu tez çalışmasında elde edilen polioller de petrole alternatif bir kaynak olarak hem yenilenebilir hem de ucuz ve ulaşılabilir materyal olarak kullanılabilir.
2. Yukarıda da açıklandığı gibi planlanması düşünülen poliüretanlardan veya bu tez çalışmasında sentezlenen epoksi reçinelerden çeşitli matrisler eşliğinde polimer esaslı kompozitler elde edilebilir.
3. Elde edilen poliollerin her ne kadar verim hesabı yapılmamışsa da bu çalışmanın devamı niteliğinde olabilecek daha yüksek verimde poliöl sentezi veya verim üzerine birtakım iyileştirmeler gerekli optimizasyon ile yapılabilir.
4. Çeşitli bitkisel yağ bazlı polioller ile bunların farklı oranlardaki karışımlarından elde edilen yeni poliöl karışımının reolojisi incelenebilir.
5. Poliollerin reolojisinin modellenmesinde farklı eşitlikler kullanılarak da birtakım modeller geliştirilebilir.
6. Poliollerin reolojisi, sıcaklık, kayma gerilmesi, kayma hızı gibi değişkenlerle incelendiği gibi bu çalışılan parametreler konsantrasyon ile birleştirilerek de incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Heidbreder, A., Höfer, R., Grützmaker, R., Westfechtel, A. and Blewet, C.W.**, 1999. Lipid-Fett, *European Journal of Lipid Science and Technology* **101**, 11, 418-424.
- [2] **Höfer, R., Grützmaker, R., Daute, P. and Westfechtel, A.**, 1997. Oleochemical Polyols-A New Raw Material Source For Polyurethane Coatings and Floorings, *The Journal of Coatings Technology*, **69**, 869, pp 65-72.
- [3] **Dieckelmann, G. and Heinz, H.J.**, 1988. *The Basics of Industrial Oleochemistry: A Comprehensive Survey of Selected Technologies Based on Natural Oils and Fats*, Verlag Peter Pomp, Bottrop, Germany.
- [4] **Hinz, W., Horn, P. and Larbig, H.**, 1995. Polyurethanes, in *Proceedings of the SPI Annual Technical/ Marketing Conference*, Chicago, IL, USA, p.230.
- [5] **Mutlu, H.B.**, 2008. Hint Yağı Temelli Poliüretan Hidrojel Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [6] **Karel, Y.**, 2010. Bitkisel Yağ Bazlı Polyol Üretimi ve Esnek Poliüretan Sünger Üretiminde Kullanılması, *Yüksek Lisans Tezi*, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [7] **Mansuroğlu, A.**, 2008. Poliüretan / Kendinden-Dopingli, Dopingli ve Dopingli Alınmış Formdaki Polianilinlerin Blendlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, M. K.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- [8] **Hill, B.G.**, 1973. Polyols for Urethanes, *Chemtech*, 613-616.
- [9] **Dege, G.J., Harris, R.L., MacKenzie, J.S.**, 1959. Terminal Unsaturation in Polypropylene Glycol, *J.Amer.Chem.Soc.*, **81**, 3374-3379

- [10] **Steiner, E.C., Pelletier, R.R., Trucks, R.O.**, 1964. A Study of the Polymerization of Polypropylene Oxide Catalyzed by Anhydrous Potassium Hydroxide, *J.Amer.Chem.Soc.*, **86**, 4678-4686.
- [11] **Penati, A., Maffezzoni, C., Moretti, E.**, 1981. Practical and Theoretical Molecular Weights in Polyaddition Reactions of Ethylene and Propylene Oxide, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1059–1071.
- [12] **Powell, D.G., Puig, J.E. and Van, Leuwen, B.G.**, 1972. Polyols and Requirements for Ambient Cure Foams, *Journal of Cellular Plastics.*, **8/2**, 90-99.
- [13] **Gültekin, G.**, 2006. Yara Örtü Malzemesi Uygulamaları İçin Yağ Asidi Temelli Poliüretan Filmlerin Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [14] **O'Rourke, M. and Marshall, R.J.**, 1995. Access Intelligence, *Chemical Engineering*, **102**, 5, 21.
- [15] **Chian, K.S. and Gan, L.H.**, 1998. Development of A Rigid Polyurethane Foam From Palm Oil, *Journal of Applied Polymer Science*, **68**, 3, 509.
- [16] **Petrović, Z.S., Zlatanić, A., Lava, C.C. and Sinadinovic-Fiser, S.**, 2002. Epoxidation of Soybean Oil in Toluene with Peroxoacetic and Peroxoformic Acids- Kinetics and Side Reactions, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **104**, 5, 293.
- [17] **Heinemann, T., Scholl, H.J. and Welte, R.**, 1996. Fire Resistant All Water Blown Polyisocyanurate Foam, *Proceedings of Polyurethanes EXPO'96 Conference*, Las Vegas, NV, USA, p.320.
- [18] **Mark, H.F., Grayson, M. and Eckroth, D.**, 1979. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, *John Wiley & Sons*, pp.1-15, Eds. Third Edition, Volume 5, New York, NY, USA.

- [19] **Guo, A., Cho, Y. and Petrović, Z.S.**, 2000. Structure and Properties of Halogenated and Nonhalogenated Soy-Based Polyols, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **38**, 21, 3900.
- [20] **Petrović, Z.S., Guo, A., Javni, I. and Zhang, W.**, 2000. Polyols and Polyurethanes From Hydroformylation of Soybean Oil, *Proceedings of the API Polyurethanes EXPO 2000*, Boston, MA, USA, p.323.
- [21] **Guo, A., Javni, I. and Petrović, Z.S.**, 2000. Rigid Polyurethane Foams Based on Soybean Oil, *Journal of Applied Polymer Science*, **77**, 2, 467.
- [22] **Petrović, Z.S., Guo, A. and Javni, I.**, 2000. Process For the preparation of vegetable oil-based polyols and electroninsulating casting compounds created from vegetable oil-based polyols, *Pittsburg State University Patent*, No: US6107433.
- [23] **Daute, P., Klein, J., Kluth, H. and Grützmacher, R.**, 1995. Polyester Auf Basis Oleochemischer Polyole Zur Herstellung Von Polyurethan-Schaumstoffen, *Henkel KGAA Patent*, No: WO 1995031493 A1.
- [24] **Athawale, V.D. and Kolekar, S.L.**, 2000. Uralkyd and Poly (Butyl Methacrylate) Interpenetrating Polymer Networks, *Journal of Applied Polymer Science*, **75**, 6, 825.
- [25] **Athawale, V.D., Pillay, P.S. and Kolekar, S.L.**, 2001. Puns Based on Hydrogenated Castor Oil, *European Coatings Journal*, **1-2**, 18.
- [26] **Petrović, Z.S. and Fajnik, D.J.**, 1984. Preparation and Properties of Castor Oil-Based Polyurethanes, *Journal of Applied Polymer Science*, **29**, 4, 1031.
- [27] **Chaser, D. and Hughes, M.J.**, 2003. Noveon IP Holdings Corporation Patent (USA), No: WO 0329182.

- [28] **Tran, N.B., Vialle, J. and Pham, Q.T.**, 1997. Castor Oil-Based Polyurethanes: 1. Structural Characterization of Castor Oil—Nature of Intact Glycerides and Distribution of Hydroxyl Groups, *Polymer*, **38**, 10, 2467.
- [29] **Tran, N.B. and Pham, Q.T.**, 1997. Castor Oil-Based Polyurethanes: 2. Tridimensional Polyaddition in Bulk Between Castor Oil and Diisocyanates—Gelation and Determination of $F_w(\text{OH})$, *Polymer*, **38**, 13, 3307-3314.
- [30] **Javni, I. and Petrović, Z.**, 1997. Polymers From Soybean Oil, in *Proceedings of Antec 97*, Volume I, p.791 Toronto, Canada.
- [31] **Javni, I., Petrović, Z.S., Guo, A. and Fuller, R.**, 2000. Thermal Stability of Polyurethanes Based on Vegetable Oils, *Journal of Applied Polymer Science*, **77**, 8, 1723-1734.
- [32] **Höfer, R., Daute, P., Grützmacher, R. and Westfechtel, A.**, 1994. Polyols Oleochemiques-Nouvelles Matieres Premieres Pour Revetements, *Informations Chimies*, **362**, 95.
- [33] **Baser, S.A. and Khakhar, D.V.**, 1993. Castor Oil-Glycerol Blends as Polyols For Rigid Polyurethane Foams, *Cellular Polymers*, **12**, 390-401.
- [34] <http://finance.indiamart.com/markets/commodity/castor-oil.html>.
- [35] **Lonescu, M.**, 2005. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Rapra Technology Limited, United Kingdom.
- [36] **Jadhav, J.Y.**, 1986. Castor Oil Based Prepolymers and Thermoplastic Urethane Polymers, *International Journal of Polymeric Materials*, **11**, 3, 151-158.
- [37] **Wojcik, R.T.**, 2000. *Polyurethane Coatings from Raw Materials to End Products*, Chapter 2, Technomic Publishing Company Inc., Lancaster, PA, USA.

- [38] **Boiteux, J-P., Brancq, B., Lecocu, N. and Loussayre, F.**, 1992. Nouveaux Derives D'alkylpolyosides, Compositions en contenant, Leurs Procédé De preparation et Applications Comme Agents De Surface, *Société d'Exploitation de Produits pour les Industries Chimiques Patent*, No: WO 1993008204 A1 dated 29.4.1993.
- [39] **American Cyanamid Co.**, 1951. assignee; GB 650940.
- [40] **Tesora, G.C.**, 1958. Preparation of Amides, *Onix Oil & Chemical Company Patent*, No: US2844609 A dated 22.7.1958.
- [41] **Lambertl, V. and McCrimlisk, G.J.**, 1963. Process for The Preparation of Amides, *Lever Brothers Company Patent*, No: US3107258 A dated 15.10.1963.
- [42] **Kroll, H. and Nadeau, H.**, 1957. The chemistry of lauric acid-diethanolamine condensation products, *Journal of the American Oil Chemists Society*, **34**, 323-326.
- [43] **Reck, R.A.**, 1979. Nitrogen Derivatives (Amides, Diamides, Nitriles, Primary Amines and Oxides) *Journal of the American Oil Chemists Society*, **56**, 796.
- [44] **Petrović, Z.S.**, 2004. Effect of Structure on Properties of Polyols and Polyurethanes Based on Different Vegetable Oils, *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, **42**, 809-819.
- [45] **Petrović, Z., Javni, I., Guo, A. and Zhang, W.**, 2002. Method of Making Natural Oil-Based Polyols and Polyurethanes Therefrom, *Pittsburg State University Patent*, No: 6433121 dated 13.8.2002.
- [46] **Petrović, Z., Guo, A. and Javni, I.**, 2003. Process for The Preparation of Vegetable Oil-Based Polyols and Electroinsulating Casting Compounds Created from Vegetable Oil-Based Polyols, *Pittsburg State University Patent*, No: 6573354 dated 3.6.2003.

- [47] **Petrović, Z., Javni, I., Guo, A. and Zhang, W.,** 2004. Method of Making Natural Oil-Based Polyols and Polyurethanes Therefrom, *Pittsburg State University Patent*, No: 6686435 dated 3.2.2004.
- [48] **Ramirez de Arellano-Abuto, N., Cohen-Barki, A. and Cruz-Gomez, M.J.,** 2003. Process for The Production of Oleochemical Polyols, *Resinas Y Materiales SA De CV Patent*, No: US6548609 B2 dated 15.4.2003.
- [49] **Çelebi, N., Acartürk F., Ağabeyoğlu İ., Doğanay T., Takka S., Değim Z., Değim T. ve Tırnaksız F.,** 2009. *Modern Farmasötik Teknoloji*, Matteks Matbaacılık, Ankara.
- [50] **İzgü, E.,** 1984. Genel ve Endüstriyel Farmasötük Teknoloji I, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Matbaası, Ankara.
- [51] **Rao, M. A.** 1999. *Rheology of Fluid and Semisolid Foods Principles and Applications*, Aspen Publishers, Inc., USA.
- [52] **Geankoplis, J. C.** 1993. *Transport Processes and Unit Operations*, Prentice-Hall International, Inc., USA.
- [53] **Bourne, M. C.** 1982. *Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement*, Academic Press, Inc., USA.
- [54] **Barnes, H.A., Hutton, J. F., Walters, K.** 1989. *An Introduction to Rheology*, Elsevier Science B.V., Netherlands.
- [55] **Van Wazer, J. R., Lyons, J.W.,** 1966. *Viscosity and Flow Measurement*, John Wiley & Sons, Inc., USA.
- [56] **Toğrul, H.,** 2002. Şeker Pancarı Küspesi Selülozundan Karboksimetil Selüloz Üretimi ve Meyvelerin Bozulmalarının Geciktirilmesinde Koruyucu Film Tabakası Olarak Kullanılması, *Doktora Tezi*, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

- [57] **Arslan, E.**, 2003. Rheological Characterization of Tahin/Pekmez (Sesame Paste/Concentrated Grape Juice) Blends, *Master Thesis*, METU, Ankara.
- [58] **Steffe, J. F.**, 1996. *Rheological Methods in Food Process Engineering*, Freeman Press, USA.
- [59] **Worlow R. W.**, 1992. *Rheological Techniques*, Ellis Horwood Limited, England.
- [60] <https://www.astm.org/Standards/D4274.html>.



ÖZGEÇMİŞ

Müge GÜR 1991 yılında Elazığ'da doğmuştur. İlköğretim hayatını Elazığ Gazi İlköğretim Okulunda, Ortaöğretim hayatını ise Elazığ Korgeneral Hulusi Sayın Lisesinde 2009 yılında tamamlamıştır. Yine aynı yılı takiben Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazanmış ve 2013 yılında Kimya Mühendisi ünvanını hak ederek mezun olmuştur. 2014 yılının Eylül ayında Fen Bilimleri Enstitüsü Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalında Yüksek Lisans programına başlamış ve bu program kapsamında çalışmalarına devam etmektedir.

2015 yılının sonlarına doğru Elazığ Şarap Fabrikasında laboratuvar elemanı olarak 3,5 ay çalışmıştır. 2016 yılının Ocak ayında Asilgaz Tıbbi ve Sınai Gazlar Ltd. Şti.de kalite mühendisi olarak çalışmaya başlamış ve bu sektörde çalışmalarına devam etmektedir.