



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**CAM ELYAF YÜZEY KAPLAMALARI İÇİN SU BAZLI
POLİÜRETAN DİSPERSİYONLARININ SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYŞE BEGÜM CURA

DANIŞMAN: DOÇ.DR. MİTHAT ÇELEBİ

**YALOVA
AĞUSTOS 2023**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

CAM ELYAF YÜZEY KAPLAMALARI İÇİN SU BAZLI POLİÜRETAN
DİSPERSİYONLARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYŞE BEGÜM CURA
205101007

DANIŞMAN: DOÇ.DR. MİTHAT ÇELEBİ

YALOVA
AĞUSTOS 2023

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez/Proje Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “CAM ELYAF YÜZEY KAPLAMALARI İÇİN SU BAZLI POLİÜRETAN DİSPERSİYONLARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Ayşe Begüm CURA

ÖNSÖZ

Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğüne (Proje No: 2023/YL/0009), bu çalışmaya sundukları finansal destek için teşekkürü bir borç bilirim.

Bu yüksek lisans çalışmasının fikir aşamasından sonuçlanmasına kadar geçen tüm sürecinde gerek bilgi ve tecrübesi gerek sunduğu bütün laboratuvar imkanları ile yardımlarını esirgemeyen, anlayışı ve sabrıyla bana rehberlik eden kıymetli hocam Sn. Mithat ÇELEBİ'ye en samimi duygularıyla hürmet ve teşekkürü bir borç bilirim.

Ve hakları teşekkür ederek ödenmeyecek, bu çalışmada ve hayatımın her aşamasında sabır ve fedakarlıklarıyla benden daha fazla emek sarf eden, yükümü hafifleten, destekleri ve dualarıyla yoluma ışık tutan sevgili aileme saygı ve minnetle...

Canım Ailem'e...

Ağustos – 2023

Ayşe Begüm CURA



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
ÖZET	xvii
ABSTRACT	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. Tez Çalışmasının Amacı	2
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. Su Bazlı Poliüretan Dispersiyonun Tarihçesi	3
2.2. Su Bazlı Poliüretan Dispersiyonun Yapısı	3
2.3. Su Bazlı Poliüretan Dispersiyonların Yapısında Kullanılan Kimyasalların Sınıflandırılması	6
2.3.1. İzosiyanatlar	7
2.3.2. Polioller	11
2.3.3. Katalizörler	12
2.3.4. Zincir Uzatıcılar	12
2.4. Su Bazlı Poliüretan Dispersiyonların Yapı ve Sentez Mekanizması	12
2.4.1. Aseton prosesi	18
2.4.2. Prepolimer karıştırma prosesi	20
2.4.3. Eriyik dispersiyon prosesi	21
2.4.4. Ketamin-ketazin prosesi	21
2.5. Endüstride Kullanılan Sürekli Üretim Prosesi İle Su Bazlı Poliüretan Dispersiyon Polimerizasyon Mekanizması	22
2.6. Su Bazlı Poliüretan Dispersiyon Özellikleri	25
3. SU BAZLI POLİÜRETAN DİSPERSİYONLARIN CAM ELYAF TEKNOLOJİSİNDE UYGULANMASI	29
4. MALZEME VE YÖNTEM	34
4.1. Kimyasal Maddeler	34
4.2. DeneySEL MetODlar	34
4.2.1. Su bazlı poliüretan dispersiyon için poliestерlerin hazırlanması	34
4.2.2. Su bazlı poliüretan dispersiyonların hazırlanması	38
4.3. Analizde Kullanılan Yöntem ve Cihazlar	42



4.3.1. Viskozite-pH-% katı ölçümleri.....	42
4.3.2. Asit, hidroksil ve NCO ölçüm yöntemleri.....	43
4.3.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR).....	46
4.3.4. Partikül boyut analizleri (PSD).....	46
4.3.5. Diferansiyel taramalı kalorimeter (DSC).....	47
4.3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemesi.....	47
4.3.7. Termogravimetrik analiz (TGA).....	47
4.3.8. Film oluşturma özelliği.....	48
4.3.9. Minimum film oluşturma sıcaklığı (MFFT).....	48
4.3.10. Sertlik tayini.....	48
4.3.11. Kimyasal dayanım	48
4.3.12. Mekanik Analizler	48
5. BULGULAR.....	49
5.1. Sentezlenen Poliester Ürünlerinde Asit ve Hidroksil Sayıları Sonuçları	49
5.1.1. Asit sayıları.....	49
5.1.2. Hidroksil sayıları	49
5.1.3. NCO sayıları	51
5.2. Sentezlenen Su Bazlı Poliüretan Dispersiyonlarının FT-IR Analizleri.....	51
5.3. Sentezlenen Su Bazlı Poliüretan Dispersiyonlarının PSD Analizleri	54
5.4. DSC Analizleri	55
5.5. Kaplanan Cam Elyafının Yüzey Kesitleri	56
5.6. TGA Analizleri.....	56
5.7. Film Oluşturma Özelliği.....	57
5.8. Minimum Film Oluşturma Sıcaklıkları (MFFT).....	57
5.9. Sertlik Tayini.....	58
5.10. Kimyasal Dayanım Testleri.....	58
5.11. Mekanik Analizler	59
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	63
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	77



SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

°C	: Derece santigrad
mgKOH/g	: miligram potasyum hidroksit/gram
rpm	: devir
lt	: litre
m	: numune miktarı
V	: Sarfiyat mililitre
g	: gram
T _g	: Camsı geçiş sıcaklığı
N	: Normalite
%	: Yüzde
nm	: nanometre
T	: Zaman
%w	: ağırlıkça yüzde
V	: Çözelti hacmi (ml)

KISALTMALAR

PUD	: Poliüretan Emülsiyon Dispersiyon
MPEG	: Monopolietilen glikol
DMF	: Dimetilformamid
VOC	: Uçucu Emisyonlar
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
NCO	: İzosiyanat
OH	: Hidroksil
PU	: Poliüretan
MPa	: Megapascal
TDI	: Toluen Diizosiyanat
MDI	: 4'4 Difenilmetan Diizosiyanat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
HDI	: 1,6 Hekzametilen diizosiyanat
IPDI	: 3-izosiyanatometil 3, 5, 5-trimetilsikloheksil izosiyanat
PTMEG	: Politetrametilen eter glikol
PPG	: Polipropilen glikol
CO ₂	: Karbondioksit
PEG	: Polietilen glikol
COOH	: Karboksilik asit
NCO/OH	: İzosiyanat/ alkol oranı
T _g	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
WPU	: Su Bazlı Poliüretan Dispersiyon
TEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
PSD	: Partikül Boyut Dağılımı
MFFT	: Minimum Film Oluşturma Sıcaklığı

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. İyonik internal emülgatörler.....	23
Tablo 2.2. Katyonik internal emülgatörler	24
Tablo 4.1. Poliester A sentez formülasyonu.....	35
Tablo 4.2. Poliester B sentez formülasyonu.....	35
Tablo 4.3. Poliester C sentez formülasyonu	36
Tablo 4.4. Poliester A ile su bazlı polüretan dispersiyon formülü	39
Tablo 4.5. Poliester B ile su bazlı polüretan dispersiyon formülü	39
Tablo 4.6. Poliester C ile su bazlı polüretan dispersiyon formülü	40
Tablo 4.7. Sentezlenen ve referans alınan numunenin analiz sonuçları.....	43
Tablo 4.8. Beklenen OH sayısına göre tartım miktarı.....	44
Tablo 4.9. Sentezlenen poliesterlerin asit ve hidroksil indeks sonuçları.....	45
Tablo 5.1. PSD ölçüm değerleri	55
Tablo 5.2. PU dispersiyon ile kaplanan cam elyafların sertlik dereceleri	58
Tablo 5.3. Sentezlenen PU dispersiyonların kaplanan cam elyaf yüzeyinde kimyasal dayanım sonuçları	58



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. İzosiyanat alkol-fenol reaksiyonu.....	7
Şekil 2.2. İzosiyanat ürethan reaksiyonu	8
Şekil 2.3. İzosiyanat amin reaksiyonu	8
Şekil 2.4. İzosiyanat üre reaksiyonu	8
Şekil 2.5. İzosiyanat su reaksiyonu.....	9
Şekil 2.6. İzosiyanat karboksillik asit reaksiyonu.....	9
Şekil 2.7. İzosiyanat-izosiyanat reaksiyonu.....	9
Şekil 2.8. 2, 4 ve 2, 6 TDI kimyasal yapıları	10
Şekil 2.9. Alifatik izosiyanatlardan IPDI ve HDI kimyasal gösterimi	11
Şekil 2.10. Su bazlı poliüretan dispersiyonlar için hazırlama işleminin şematik diyagramı.....	14
Şekil 2.11. Poliizosiyanatın polihidroksi bileşik, polieter ve poliester ile reaksiyonunun akış şeması	16
Şekil 2.12. İzosiyanat ile alkol arasında katalizör olmadan reaksiyon mekanizması.....	16
Şekil 2.13. Katalizör varlığında izosiyanat ile alkolün reaksiyon mekanizması	16
Şekil 2.14. Poliüretan yapısında aktif bölgeler	17
Şekil 2.15. Aseton prosesi.....	19
Şekil 2.16. Prepolimer karıştırma prosesi	20
Şekil 2.17. Su bazlı poliüretan dispersiyon sürekli üretim şeması	25
Şekil 3.1. TEM Görüntüsü dispersiyon:(a) PU-35, (b) PU-40, (c) PU-45, and (d) PU-50; (yumuşak/sert segment molar oran 3.5, 4.0, 4.5, and 5.0).....	30
Şekil 3.2. TEM Görüntüleri: su bazlı poliüretan 2,3,4 dispersiyonları.....	31
Şekil 3.3. Cam elyafın su bazlı poliüretan dispersiyon reçinesi ile şekillendirilmesi	32
Şekil 3.4. Cam elyafın su bazlı poliüretan dispersiyon reçinesi ile merdane üzerinde kaplanması	32
Şekil 4.1. Poliester A-B-C için reaksiyondan çıkan teorik su ve zaman göstergesi.....	37
Şekil 4.2. Asit indeksinin zamana bağlı olarak değişimi	38
Şekil 5.1. Poliester A-B-C için asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi	49
Şekil 5.2. Poliester A-B-C için hidroksil sayısının reaksiyon süresi ile değişimi	50
Şekil 5.3. Hidroksil sayısının zamana bağlı değişim grafiği	50
Şekil 5.4. Sentezlenen poliester A-B-C ile IPDI FTIR bantları.....	52



Şekil 5.5. Cam elyaf teknolojisinde kullanılmak üzere sentezlenen poliüretan dispersiyonlar ile referans numune FTIR bantları.....	53
Şekil 5.6. Referans-poliester A-B-C numunelerin PSD analizleri.....	54
Şekil 5.7. Poliester A-B-C DSC diagramları	55
Şekil 5.8. PU dispersiyon kaplı cam elyafarın 10 µm görüntüleri.....	56
Şekil 5.9. Poliüretan filmlerin TGA görüntüsü.....	56
Şekil 5.10. Cam elyaf görüntüleri	57
Şekil 5.11. Su bazlı poliüretan dispersiyon ile kaplanan referans ve deney cam elyafların N6 matriks ile proses edildikten sonraki çekme değerleri	59
Şekil 5.12. Su bazlı poliüretan dispersiyon ile kaplanan referans ve deney cam elyafların N6 matriks ile proses edildikten sonraki eğilme değerleri.....	59
Şekil 5.13. Su bazlı poliüretan dispersiyon ile kaplanan referans ve deney cam elyafların N6 matriks ile proses edildikten sonraki darbe charpy çentikli ve çentiksiz değerler	59
Şekil 5.14. Su bazlı poliüretan dispersiyon ile kaplanan referans ve deney cam elyafların N6 matriks ile proses edildikten sonraki darbe izod çentikli ve çentiksiz değerleri.....	60
Şekil 5.15. Su bazlı poliüretan dispersiyon ile kaplanan referans ve deney cam elyafların N66 matriks ile proses edildikten sonraki çekme değerleri.....	60
Şekil 5.16. Su bazlı poliüretan dispersiyon ile kaplanan referans ve deney cam elyafların N66 matriks ile proses edildikten sonraki eğilme değerleri.....	60
Şekil 5.17. Su bazlı poliüretan dispersiyon ile kaplanan referans ve deney cam elyafların N66 matriks ile proses edildikten sonraki darbe charpy çentikli ve çentiksiz değerleri.....	61
Şekil 5.18. Su bazlı poliüretan dispersiyon ile kaplanan referans ve deney cam elyafların N66 matriks ile proses edildikten sonraki darbe izod çentikli ve çentiksiz değerleri.....	61



CAM ELYAF YÜZEY KAPLAMALARI İÇİN SU BAZLI POLİÜRETAN DİSPERSİYONLARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Hem sürekli hem de süreksiz formlarda cam elyaf, taşıt ve ulaşım, yenilenebilir enerji, inşaat, kimya endüstrisi, elektronik, tüketici ürünleri vb. dahil olmak üzere insanların modern yaşamlarında çeşitli seçenekler sunar. Su bazlı poliüretanlar, dispersiyon ortamı olarak su kullanılarak yapılan fonksiyonel polimerlerdir. Su bazlı poliüretanlar, solvent bazlı poliüretanlara göre daha çevre dostu olup, taşınması ve depolanması daha kolaydır. Su bazlı poliüretanlar; plastikler, boyalar, yapıştırıcılar, mürekkepler, biyomalzemeler ve diğer alanlardaki geniş uygulamaları nedeniyle ticari sektörde artan ilgi çekmektedir. Kompozitlerin doğal bir bileşeni olarak cam elyaflar, organik matrisler için takviye olarak kullanılır. Saf cam elyafına uygulanan elyaf hasıllama, cam elyaflarının ve bunların kompozitlerinin üretiminde yer alan en önemli bileşendir. Diğer bir deyişle, cam elyaflar söz konusu olduğunda, boyutlandırma, çoğu takviye ürününün ve bunların kompozitlerinin başarısı veya başarısızlığı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bunun nedeni, boyutlandırmanın o ürünün işlenebilirliği ve performansında önemli bir rolü olmasıdır. Film oluşturucu ve birleştirme maddesi, takviye edici olarak kullanılan cam elyaf malzemelerin iki ana bileşenidir. Film oluşturucu, kompozit işlemeden önce cam elyafları korumak ve bunları bir arada tutmak, aynı zamanda reçine ile temas halindeyken ayrılmayı teşvik etmek ve tüm filamentlerin tamamen ıslanmasını sağlamak için tasarlanır. Film oluşturucular genellikle bir boyut formülasyonunda malzemenin büyük bir kısmını oluşturur. Film oluşturucular, diğer tüm boyutlandırma gereksinimlerini karşılamaya devam ederken, gerekli polimer matrisine mümkün olduğunca yakın olacak şekilde seçilir. Sonuç olarak, olağan film oluşturucu malzeme aralığı, kompozit matris malzeme aralığını yansıtır. Polivinil asetatlar, poliüretanlar, poliolefinler, poliesterler ve epoksiler en sık kullanılan film oluşturuculardan bazılarıdır. Su bazlı poliüretan dispersiyon teknolojisi, yüksek moleküler ağırlıklı ve suda çözünmeyen malzemelerin birçoğunun cam elyaf yüzeylere uygulanmasına izin verir.

Bu tez çalışmasında, termoplastik kompozit uygulamalarında kullanılan cam elyaf ürünlerinde kullanılan 3 farklı su bazlı poliüretan dispersiyonları (PUD) sentezlenmiştir. Poliester bazlı olan 3 farklı su bazlı poliüretan dispersiyonların poliester sentezleri kondenzasyon polimerizasyonu ile 3 farklı hidroksil indeksine sahip olan ester reçineleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ester reçinelerinden 3 farklı su bazlı poliüretan dispersiyon sentezi aseton proses mekanizması yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen su bazlı poliüretan dispersiyonlardan aseton distilasyonu gerçekleştirilerek yapılan solvent içermeyen çevre dostu nihai ürünlerin karakterizasyonları yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Su bazlı poliüretan dispersiyonlar, İzosiyanatlar, Zincir uzatıcı, Cam elyaf kaplamalar, Reaksiyon mekanizması



WATER BASED POLYURETHANE DISPERSION SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION FOR GLASS FIBER SIZING

ABSTRACT

In both continuous and discontinuous forms, glass fiber is widely used in transportation and transportation, consumer, construction, chemical, industry, electronics, consumer products, etc. It offers a variety of choices in people's modern lives, including Water-based polyurethane dispersions are functional polymers constructed using water as the dispersion medium. Water-based polyurethane disersions are more environmentally friendly than solvent-based polyurethanes, and are easier to carry and cost. Water-based polyurethane dispersions are gaining increasing interest in the commercial enterprise due to their wide applications in plastics, paints, sprays, inks, biomaterials and other fields. As a natural component of composites, glass fibers are used as reinforcement for organic matrices. Fiber sizing applied to pure glass fiber is the most important blending of glass fibers and their composites. As a natural component of composites, glass fibers are used as reinforcement for organic matrices. Fiber sizing applied to pure glass fiber is the most important component involved in the production of glass fibers and their composites. In other words, when it comes to glass fibers, sizing has a significant impact on the success or failure of most reinforcement products and their composites. This is because sizing has an important role in the workability and performance of that product. Film former and bonding agent are the two main components of the sizing system. The film former is designed to protect and lubricate the fibers and hold them together prior to composite processing, while promoting separation when in contact with the resin and ensuring that all filaments are fully wetted. Film formers usually make up the bulk of the material in a size formulation. Film formers are chosen to be as close as possible to the required polymer matrix while still meeting all other sizing requirements. Consequently, the usual range of film-forming materials reflects the range of composite matrix materials. Polyvinyl acetates, polyurethanes, polyolefins, polyesters and epoxies are some of the most commonly used film formers. Here, water based polyurethane dispersions (PUD) used in glass fiber products used in thermoplastic composite applications are emphasized.

Water based polyurethane dispersion technology allows many of the high molecular weight and water-insoluble materials to be applied to glass fiber surfaces. In this study, the properties of water-based polyurethane dispersions are discussed, followed by a review of studies detailing reaction procedures and mechanisms for their continuous production. In addition, current and future applications of continuous production processes for water-based polyurethane dispersions are presented.

Keywords: Water based polyurethane dispersions, Isocyanate, Chain extender, Glass fiber coatings, Reaction mechanizm



1. GİRİŞ

Su bazlı poliüretan dispersiyonlar, poliüretan moleküler zincirlerine hidrofilik özellik kazandırmak için hidrofilik grupların (karboksilat, sülfonat, kuaterner amonyum tuzu veya hidrofilik segmentler) katılmasıyla elde edilen ikili kolloid suda çözünen polimerlerdir [1].

Geleneksel organik solvent poliüretan sistemi ile karşılaştırıldığında, su bazlı poliüretan dispersiyonlar çevre dostu, güvenli ve güvenilir, mükemmel uyumluluk sergilerler [2]. Su bazlı poliüretan dispersiyonlar mükemmel bir film oluşturma kapasitesine, yüksek viskoziteye, düşük sıcaklık direncine ve düşük maliyete sahiptir. Çevre koruma bilincinin artmasıyla birlikte, solvent bazlı poliüretanların yerini almak üzere boyalarda, baskı mürekkeplerinde ve yapıştırıcılarda su bazlı poliüretan dispersiyonlar yaygın bir şekilde uygulanmaktadır [3]. Kesikli prosesler temel olarak, zaman ve enerji tasarrufuna, düşük katı içeriğine, yüksek viskoziteye ve kontrol edilmesi zor performansa sahip su bazlı poliüretanları prosesleri ile sentezlenirler [4].

Su bazlı poliüretan dispersiyonların viskoziteleri daha stabil olmasının yanı sıra yapı olarak hidrofiliktir. Ek olarak, sürekli üretim büyük ölçekli prosesler için uygundur. Bu yöntem ile üretilen ürünler gelişmiş performans kararlılığına sahiptir. Su bazlı poliüretan dispersiyonlar, diğer reçinelerle karıştırılarak kolayca modifiye edilebilen çevre dostu polimerlerdir [5]. Basit formüller ve düşük maliyet ile karakterize edilirler ve bu nedenle büyük uygulama potansiyeli sergilerler. Ayarlanabilir yumuşak ve sert segmentleri, iyi düşük sıcaklık direnci, yüksek esneklik ve güçlü yapışma nedeniyle endüstride ve günlük hayatta yaygın olarak uygulanmaktadır. Su bazlı poliüretan dispersiyonlar; düşük toksisite, yanmazlık, iyi aşınma ve korozyon direnci ve güçlü yapışma özellikleri nedeniyle inşaat ve otomotiv boyaları, deri endüstrisi ve yapıştırıcılar olarak uygulanabilmektedir. Bu ürünlerin yapısal özellikleri ve reaksiyon mekanizması ürünlerin uygulama kararlılığını göstermektedir [6].

Su bazlı poliüretan dispersiyonlar sadece bilimsel teknik uygulamalarda kullanılan ürünler değil, daha çok ticari olarak kullanılan endüstriyel ürünlerdir. Bu polimerik malzeme sınıfının en yaygın kullanımı yapıştırıcı ve kaplama sektörüdür [7]. Su bazlı poliüretan dispersiyon prosesleri esnasında solventlerin kullanımı yanı sıra farklı çözücülerde kullanılmaktadır. Su bazlı poliüretan dispersiyon ürünlerin kullanım ihtiyacının artma nedenleri arasında ticarileşen ürünlerde çevreci ürünleri biyobozunur

kapsamında daha çok tercih edilmesi, toksik etkisinin çevreye daha az olması birinci faktörlerden bir tanesidir. Bunun yanı sıra yapıştırıcı ve kaplama sektöründe kullanılan ürünlerin uygulama esnasında kolaylık sağlanması adına mevcut ürünleri inceltmek için solvent kullanılır. Bu solvent toksik etkisi fazla ve çevreye karşı duyarlı değildir. Aynı zamanda bu solventlerin günümüz piyasasında fiyatlarının artması üzerine aynı performansı verip aynı zamanda çevre dostu olan bir polimere ihtiyaç duyulmuştur. Su bazlı poliüretan dispersiyonlar solvent içeren veya içermeyen şeklinde formüle edilebilir. Plastik yüzeylere karşı agresif değildirler. Cam ve polimerik yüzeyler dahil olmak üzere birçok yüzeye mükemmel yapışma gösterirler [8].

Bu tez çalışmasında çevreye duyarlı su bazlı poliüretan dispersiyonların sentezi ve cam elyaf malzemelere kaplama yapılarak, kaplanan cam elyafların fiziksel ve termal özellikleri incelenmiştir.

1.1. Tez Çalışmasının Amacı

Su bazlı poliüretan dispersiyonlar çevre dostu polimerlerdir. Kaplama sektöründeki solvent bazlı ürünler kullanılmaktadır. Kullanılan ürünlerin viskozite yoğunlukları fazla olduğundan dolayı uygulama esnasında bu ürünleri inceltmek için solvent kullanmak gerekir. Kullanılan solventlerin çoğu maliyet açısından oldukça pahalı, insan ve çevre açısından toksiktir. Bu amaç doğrultusunda kaplama sektöründe maliyet açısından daha ekonomik, daha çevreci ürünlerin kullanılması göz önünde bulundurularak gerek nihai performanstan ödün vermeyecek bir polimer sentezi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda yapılan su bazlı poliüretan dispersiyonların sentezi ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Son yıllarda birçok araştırmacı tarafından yakın takibe alınan bu polimer üzerinde çok sayıda çalışma yürütülmüştür. Literatürde, su bazlı poliüretan dispersiyonlarının sentezlerine yönelik çalışmalar mevcut iken cam elyaf teknolojisi için yapılan poliester bazlı aseton proses metodu ile elde edilen su bazlı poliüretan dispersiyon metodları ayrıntılı bir biçimde yer almamaktadır.

Bu çalışmada, poliester ve alifatik izosiyanatlar kullanılarak sentezlenen su bazlı poliüretan dispersiyonun; sentez mekanizmasına, cam elyaf kaplama alanında mekanik ve karakteristik özelliklerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. Su Bazlı Poliüretan Dispersiyonun Tarihçesi

Su bazlı poliüretan dispersiyonlar, ticari kullanım alanları geniş olan ürünlerdir. En önemli kullanım alanları izolasyon köpüğü, termoplastik poliüretan (TPU) başta olmak üzere otomobil endüstrisi ve yapı sektöründe kullanılmaktadır. İlk poliüretan su dispersiyon (PUD) uygulamaları, özellikle araba koltukları ve döşemelikte kullanılan deri kaplamaları içinken sonraki uygulamalar parke, PVC/Ahşap laminasyon, cam elyaf, karbon elyaf kaplama gibi benzer başka uygulamalarda kullanılmıştır [9].

Su bazlı poliüretan dispersiyonlar kaplama, yapıştırıcı ve elyaf yüzey işleme amacı ile çeşitli sektörlerde kullanım alanları bulunmaktadır. Su bazlı poliüretan dispersiyon bir izosiyanatın (veya bir poliizosiyanatın) bir poliöl ve petrol bazlı kaynaklardan elde edilen bir hidrofilik zincir uzatıcı ile reaksiyonundan elde edilir. Bu sebep ile günümüzde bulunan fosil kaynakların kullanımını büyük ölçüde azaltmaktadır. Günümüzde petrol esaslı hammaddelerin yerine yenilenebilir kaynakların kullanımı hem ekonomik hem de çevresel açılardan teşvik edilmektedir [10].

Su bazlı poliüretan dispersiyonlar yetmişli yılların sonlarında piyasaya çıkmıştır. Sentetik deri üretimi tekstil kaplama uygulamalarında Dimetilformamid (DMF) veya toluen/alkol solvent kaplamalarında su bazlı poliüretan dispersiyonlar solvent içererek kullanıma sahipti. Bu solventlerin Avrupa’da kullanımın kısıtlanması sebebi ile solvent içermeyen su bazlı poliüretan dispersiyon uygulamalarına geçilmesine olanak sağlamıştır. Bu sebeple su bazlı poliüretan dispersiyonlar uçucu emisyonları (VOC) azaltarak, toksik ve yanıcı özellik içermemesi başlıca avantajları arasında yer almaktadır [11]. Su bazlı poliüretan dispersiyonlar su ile dispersiyon edildiği için yapısı gereği çok düşük viskozitede çok yüksek moleküler ağırlıklı polimerler elde edilmektedir. Su bazlı poliüretan dispersiyonlar düşük viskozitede yüksek moleküler ağırlığına sahip polimerler olduğu için uygulama kolaylığı açısından ve çevreye duyarlı bir ürün olmasından dolayı günümüz teknolojisinde tercih edilmektedir [12].

2.2. Su Bazlı Poliüretan Dispersiyonun Yapısı

Su bazlı poliüretan dispersiyonlar poliöl ve izosiyanatların tepkimesinden meydana gelir. Polioller; polieter, poliester, polikaprolaktonlar ve polikarbonatlar olabilir.

Bunlar su bazlı poliüretan dispersiyonların ana bileşenidir. En çok kullanılan molekül ağırlıkları 1000 Dalton ve 2000 Dalton'dur, ancak moleküler ağırlık nihai ürünün istenilen özelliklerine göre seçilir. Çünkü eter veya ester grupları kırılabilir ve polimer moleküler ağırlığı azaltılabildiği için fiziksel özellikleri zayıflar. Sert, yüksek kristalin polimer ve yumuşak film elde etmek için kullanılan moleküler ağırlıklar 500 Dalton'dan 4000 Dalton'a kadar değişebilmektedir. Yumuşak segment zincirlerinin uzunluğu fiziksel özelliklerin belirlenmesi için çok önemlidir [13].

Su bazlı poliüretan dispersiyon sentezinde yer alan ana hammaddeler, moleküler zincirde dönüşümlü bir şekilde bağlanan diizosiyanatlar veya poliizosiyanatlar ve poliollerdir. Yumuşak segment, polieter, poliester polioller veya düşük moleküler ağırlıklı poliollerden oluşur. Yumuşak segmentler, sert segmentlerle çapraz bağlanır ve poliüretan moleküler zincirinin çoğunu oluştururlar [14]. Polieter tipi su bazlı poliüretanlar, iyi hidroliz direncine, nem geçirgenliğine ve esnekliğe sahip birçok esnek eter bağı içerir [15]. Poliester su bazlı poliüretanlar, zayıf hidroliz direncine sahip birçok güçlü polar ester bağı içerir; bununla birlikte, iyi mekanik performans, hava koşullarına karşı dayanıklılığa, antibakteriyel özelliklere ve mükemmel düşük sıcaklığa sahiptirler [16].

Poliollerin gliserin veya trimetilol propan ile ikame ettiği ve işlevselliği 2'den yüksek olan bazı dallı yapılar bulunmaktadır. İşlevselliği 2'den yüksek olan dallı yapılar çapraz bağlanmayı arttırmak için kullanılmaktadır. Bu yapılar prepolimerin yüksek viskozitesine neden olacağından dolayı su içinde dispersiyon yapmak daha zordur. Su bazlı poliüretan dispersiyon proseslerinde nadiren veya çok düşük oranda kullanılırlar [17]. Monopolietilen Glikol (MPEG) adı verilen monometil ester yapısı yüksek hidrofiliklik özelliğine sahiptir. Genellikle, su bazlı poliüretan dispersiyon özelliklerini arttırmak ve nefes alabilir film elde etmek için en çok tercih edilen polioller grubudur [18].

Bu polioller gruplarının zincir uzunlukları arttıkça yapıdaki hidrolik zincirleri artırarak nihai filmlerin esnek olmasını sağlar. Etilen glikol, gliserin, trimetilolpropan, pentaeritritol gibi molekül başına 2 ila yaklaşık 8 hidroksil (-OH) grubuna sahip polihidroksil içeren bileşikler ile dihidroksil içeren bileşikler ile diizosiyanat reaksiyon ürünlerinden meydana gelen NCO içeren prepolimerler yapısına sahiptir. Yapıda kullanılan hidroksil grupları en az yaklaşık 20 olması gerekmektedir. Bu hidroksilik yapılar, katı veya yarı katı olmalarının yanı sıra genellikle sıvıdır. Katı ve yarı katı

fazında olan polioller eritildikten sonar mevcut kullanılan izosiyanatın eşliğinde reaksiyon mekanizmasına geçilir. Etilen glikol, propilen glikol, pentandiol, heksandiol, dietilen glikol, dipropilen glikol polioller su bazlı poliüretan dispersiyon sentezinde kullanılan dihidroksil içeren bileşiklerdir. İzosiyanat sınıfından aromatik, alifatik gruplar su bazlı poliüretan sentezinde tercih edilir [19].

Su bazlı poliüretan dispersiyon reaksiyon mekanizmasında proses yardımcısı olarak alkoksilatlı bir yağ amini veya amid gibi alkoksilatlı nitrojen içeren bileşikler tercih edilmesi durumunda prepolimer yapısındaki polikarboksilik asit ile reaksiyona girmesi reaksiyon mekanizmasını hızlandıracığından tercih edilirler [20].

Su bazlı poliüretan dispersiyon reaksiyon başlangıç malzemeleri olarak farklı bileşenler seçilerek çeşitli özelliklere sahip olabilen polimer yapısına sahiptir. Literatürde yer alan son on yıldaki çalışmalar polioller, diizosiyanatlar ve poliamin gibi poliüretanlar için çeşitli bitkisel yağ bazlı monomerler kullanıldığı açıklamaktadır. Honarkar ve çalışma arkadaşları (2016), bitkisel yağların kimyasal reaksiyonlarda çeşitli özelliklere sahip yeni ürünler elde etmek için başlangıç malzemesi olarak kullanılabilecek en önemli yenilenebilir kaynak sınıflarından biri olduğunu savunmuşlardır. Bitkisel yağların bolluğu ve görece düşük fiyatı, bitkisel yağları poliüretan endüstrisi için endüstriyel olarak çekici bir hammadde haline getirmektedir. Bitkisel yağ bazlı poliüretanlar, genellikle kimyasal olarak modifiye edilmiş trigliseritlerden ve bunların yağ asitlerinden üretilir. Bitkisel yağlar çoğunlukla trigliseritlerdir ve çift bağlar ve ester grupları gibi birkaç reaktif bölge içerirler. Böylece, bitkisel yağların kullanımı, yeni yapılar elde etmek ve iyi tanımlanmış işlevsellikler elde etmek için çeşitli olasılıklar açar. Epoksidasyon, ozonoliz ve asiklik dien metatez (ADMET) polimerizasyonu gibi çift bağları değiştirmek için birçok etkili metodoloji gerçekleştirilebilir [21].

Ramesh ve çalışma arkadaşları (1998), kastor yağının C=C ve hidroksil gruplarına sahip olması nedeniyle monomer ve polimerlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanıldığı bildirmiştir.

Su bazlı poliüretan dispersiyonun belirgin özelliği, su fazında dağılmış hidrofobik poliüretanın stabilitesini sağlayan harici veya dahili emülgatörlerin varlığıdır. Su bazlı poliüretanların ayırt edici özelliği, içerisinde stabile sağlayan emülgatörlerin su fazında dağılması ile oluşan hidrofobik yapıdır. Polimerlerin içerisine dahil edilen bu emülgatörler son nihai ürünlerdeki parçacık boyutunu daha stabil olmasını sağlar.

Polimer ağ yapısına dahil edilen emülsiferler ortaya çıkan poliüretan dispersiyonlardaki partikül boyutlarının daha küçük olması ve daha iyi stabiliteye yol açmaları nedeniyle tercih edilirler [22]. R.Chen ve çalışma arkadaşları (2014), anyonik poliüretan dispersiyonlar için dimetilol propiyonik asit (DMPA) tipik olarak bir dahili emülgatör olduğunu bildirdiler. DMPA, izosiyanatlarla reaksiyonunda zincir uzatıcı görevi görerek iyonik formdaki karboksilik asit grubunun poliüretan partiküllerine yüzey yükü sağlar ve su fazındaki disperse poliüretanları stabilize eder. Bununla birlikte, DMPA biyolojik olarak yenilenebilir kaynaklardan türetilmez, bu nedenle su bazlı poliüretan dispersiyon sisteminin biyolojik içeriği sınırlıdır [23]. Bitkisel yağlar DMPA'nın yerini alacak potansiyel başlangıç malzemeleridir, çünkü bunlar gliserol ve üç yağ asidi zincirinden oluşan trigliseritler olup, tipik olarak modifikasyonlar için mevcut olan doymamış karbon-karbon çift bağlarını içerirler [24].

Sardon H ve çalışma arkadaşları (2011), dimetilol propiyonik asit (DMPA) oranlarındaki değişikliklerin su bazlı poliüretan dispersiyon sentezine olan etkisini incelemişlerdi. DMPA konsantrasyonu arttıkça prepolimer viskozitesinde artış olduğunu, konsantrasyon oranı azaldıkça prepolimer viskozitesinin azaldığı fakat mekanik özelliklerin zayıfladığını görmüşlerdir [25].

2.3. Su Bazlı Poliüretan Dispersiyonların Yapısında Kullanılan Kimyasalların Sınıflandırılması

Su bazlı poliüretan dispersiyonlar, görünümlerine ve partikül boyutlarına göre sulu çözelti, dispersiyonlar ve emülsiyonlar olarak sınıflandırılabilir. Sulu solüsyonlar renksiz ve şeffaftır. Partikül boyutları 1 nm'den küçüktür; dispersiyonlar hafif bulanık, beyaz ve yarı saydamdır. Partikül boyutları 1-100 nm arasındadır; emülsiyonlar, 100 nm'den büyük parçacık boyutlarına sahip, beyaz ve bulanıktır [26]. Su bazlı poliüretan dispersiyonlar, uygulama stratejilerine göre tek bileşenli veya iki bileşenli sistemler olarak sınıflandırılabilir. Tek bileşenli su bazlı poliüretanlar, istenen özellikleri elde etmek için çapraz bağlayıcı olmadan kullanılabilirken, iki bileşenli su bazlı poliüretan dispersiyon istenilen özellikleri elde etmek için kullanılabilir [27].

Poliüretanlar genellikle çapraz bağlayıcılar içerir. Su bazlı poliüretan dispersiyon ayrıca molekül zincirindeki iyonik gruplara ve yüklerine göre katyonik, anyonik, zwitteriyonik veya noniyonik olarak sınıflandırılabilir [28]. Ayrıca su bazlı poliüretan dispersiyon, reaksiyon hammaddelerine göre başlıca polioller ve poliizosiyanatlar

olarak ikiye ayrılmaktadır. Örneğin, polioller poliesterlere, polieterlere ve poliolefinlere bölünebilirken, poliizosiyanatlar alifatik, aromatik ve sikloalifatik olarak ayrılabilir. Temel olarak su bazlı poliüretanlar, dahili veya harici emülgatörler ile suda stabilize edilmiş, üretan ve üre grupları içeren reaktif veya reaktif olmayan polimerler olarak tanımlanabilir [29]. Bu farklı hidrofilik modifikasyonlar, ortalama partikül boyutları 10-200 nm arasında olan, kararlı su bazlı poliüretan dispersiyonların üretimine olanak sağlar [30].

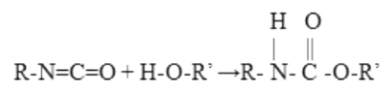
2.3.1. İzosiyanatlar

İzosiyanat, $R-N=C=O$ formülüne sahip fonksiyonel gruptur. Bir izosiyanat grubu içeren organik bileşiklere izosiyanatlar denir. İki izosiyanat grubu içeren organik bileşikler ise diizosiyanat olarak adlandırılır. Diizosiyanatlar poliüretan üretimi için kullanılır [31]. İzosiyanatlar, siyanat esterleri ve izosiyanürlerle karıştırılmamalıdır. Siyanat esterler ($R-O-C\equiv N$), izosiyanat grubundan ($R-N=C=O$) farklı düzenlenmiştir. İzosiyanatlar genellikle aminlerden fosgen ile muamele edilerek üretilir. Bu reaksiyonlar, bir karbamoil klorürün ($RNHC(O)Cl$) aracılığı ile ilerler. Fosgenin tehlikeli doğası nedeniyle izosiyanat üretimi özel önlemler gerektirir [32]. İzosiyanatlara giden başka bir yol, izosiyanik asidin alkenlere eklenmesini gerektirir. Tamamlayıcı olarak alkil izosiyanatlar, alkil halojenürleri ve alkali metal siyanatları içeren yer değiştirme reaksiyonlarıyla oluşur. İzosiyanatlar elektrofillerdir ve bu nedenle alkol, aminler ve hatta yapısal olarak benzer izotiyosiyanatlara kıyasla daha yüksek bir reaktiviteye sahip su dahil olmak üzere çeşitli nükleofillere karşı reaktiftirler. İzosiyanatlar ile reaksiyona giren en önemli gruplar amino, hidroksil ve karboksil gruplarıdır [33].

2.3.1.1 İzosiyanat reaksiyonları

1) İzosiyanat Alkol-Fenol Reaksiyonu:

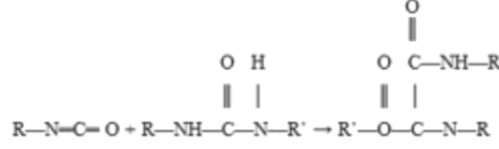
Alkol ve fenoller izosiyanat ile tepkimeye girerek karbamat bağlarını oluştururlar. Burada oluşan reaksiyonlar yüksek sıcaklıkta tersinirdir [34].



Şekil 2.1. İzosiyanat alkol-fenol reaksiyonu

2) İzosiyanat Üretan Reaksiyonu:

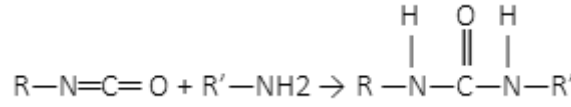
İzosiyanat ve allofanatların reaksiyonu sonucu oluşur. Alkoller ile verdiği tepkimeden dolayı reaksiyon yavaştır [35]



Şekil 2.2. İzosiyanat ürethan reaksiyonu

3) İzosiyanat Amin Reaksiyonu:

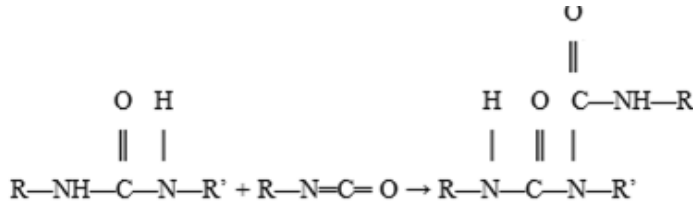
Primer ve Sekonder aminler ile hemen reaksiyon verirler. Reaksiyon hızları alkoller ile olanlardan daha hızlıdır [36].



Şekil 2.3. İzosiyanat amin reaksiyonu

4) İzosiyanat Üre Reaksiyonu:

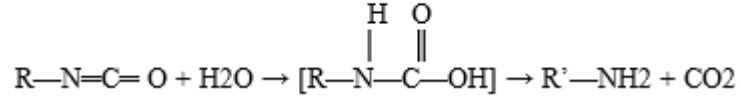
Bu reaksiyon sonucundan biüret oluşur [37]



Şekil 2.4. İzosiyanat üre reaksiyonu

5) İzosiyanat Su Reaksiyonu:

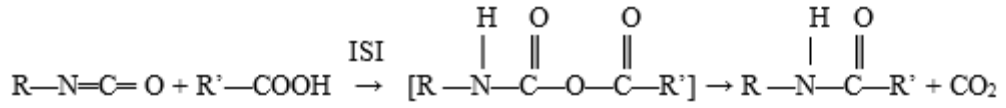
Karbondiyoksit ile kolaylıkla dissosiyeye olarak karbamik asiti verirler. Aminler sudan çok daha reaktiftir ve ortamdaki ikinci bir izosiyanat olması durumunda suda üre oluşturular [38].



Şekil 2.5. İzosiyanat su reaksiyonu

6) İzosiyanat Karboksillik Asit Reaksiyonu:

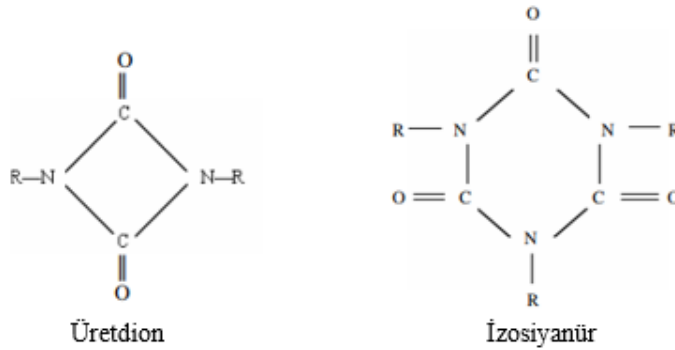
Bu reaksiyon sonucunda açığa amid ve karbondioksit çıkar [39].



Şekil 2.6. İzosiyanat karboksillik asit reaksiyonu

7) İzosiyanat-izosiyanat Reaksiyonu:

Birbirleri ile dimer ve trimer yapıları oluştururlar [40].

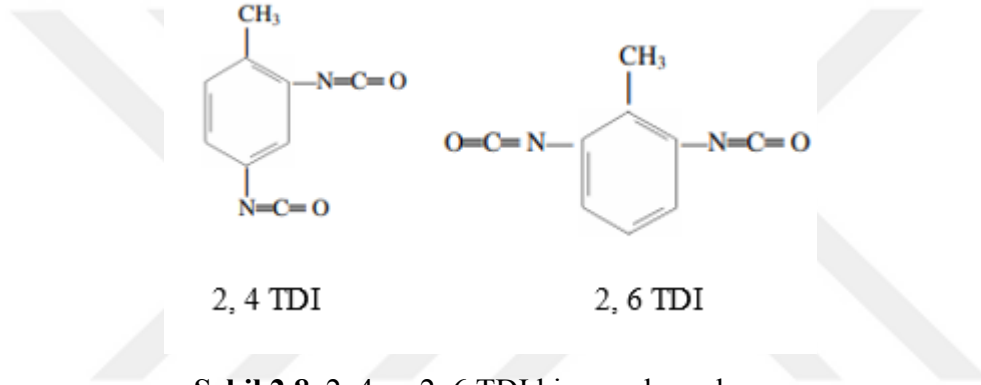


Şekil 2.7. İzosiyanat-izosiyanat reaksiyonu

2.3.1.2. Aromatik izosiyanatlar

Ticari olarak kullanılan en çok aromatik izosiyanatlar Toluen Diizosiyanat (TDI) ve 4,4 Difenilmetan Diizosiyanat (MDI). Aromatik toluen diizosiyanat ve difenilmetan diizosiyanatın suya karşı yüksek reaktiviteleri nedeniyle işlenmesi daha zordur. Ancak daha yeni üretim süreçlerinden bazıları yerleşik olmalarına izin verir. Ancak kullanımları sınırlıdır. TDI (toluen diizosiyanat), MDI (difenilmetan diizosiyanat) yaygın olarak kullanılan izosiyanatlardır. Bunlardan TDI ile hazırlanan su bazlı poliüretanlar iyi mekanik performansa, düşük kaynama noktasına ve yüksek

toksositeye sahiptir. MDI, dimerizasyona eğilimlidir, ancak daha az toksiktir ve genellikle düşük sıcaklıklarda saklanabilir [41]. Toluen Diizosiyanat (TDI 80/20), keskin kokuya sahiptir. Renksiz ve soluk sarı bir renge sahip kimyasaldır. Yanıcı özelliğe sahip bir sıvıdır [42]. Toluen Diizosiyanat 2,4 ve 2,6 izomerlerin sentetik bir karışımı olan kimyasaldır. Toluen diizosiyanat (TDI) genellikle toluen 2,4 diamin ve fosgen ile hazırlanır. Toluen endüstride üretilen toluen diizosiyanat için birincil hammaddedir. TDI üretimi sürecinde Karışık aside sahip olan toluen klasik dinitrasyona tabi tutularak 80:20 oranında 2,4 ve 2,6 dinitro izomerlerinin karışımlarını oluşturur. Bu kimyasalın üretimi sürecinde, meydana gelen 2,4 ve 2,6 dinitro izomerlerin hidrojen basıncı altında katalitik olarak indirgenmesi gerekir [43].



Şekil 2.8. 2, 4 ve 2, 6 TDI kimyasal yapıları

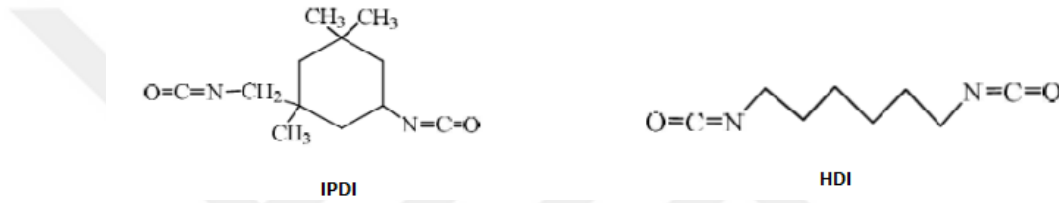
Toluen diizosiyanat (TDI) üretim sürecinde, indirgenmiş madde TDI ortaya çıkararak şekilde fosgen ile muamele edilir. Bu sadece Toluen diaminler (TDA) oluşur. Toluen Diizosiyanat (TDI) keskin kokulu renksiz sıvı veya kristaller şeklinde soluk sarıya dönük bir renge sahiptir. Erime noktası 19,5 °C ile 20,5 °C arasındadır. TDI nemli olması durumunda CO₂ üretir. Bu nedenle kapalı ortamlarda basınç üretir. Kaynama noktası 247 °C'dir. Parlama noktası 137 °C'dir. Toluen Diizosiyanat (TDI) sudan daha yoğundur. 1,22 g/cm³ yoğunluğa sahiptir. Buharları havadan daha ağırdır. TDI son derece reaktif bir kimyasaldır. Isıya, aleve veya kıvılcımlara maruz kaldığında buhar-hava karışımı şeklinde patlayıcıdır. Su ile reaksiyona girerse karbondioksit (CO₂) üretir [44].

Metilen difenil diizosiyanat (MDI) aromatik bir diizosiyanattır. Halkaların etrafındaki izosiyanat gruplarının konumlarına göre değişen üç izomer yaygındır: 2,2'-MDI, 2,4'-MDI ve 4,4'-MDI. 4,4' izomeri en yaygın şekilde kullanılır ve 4,4'-difenilmetan diizosiyanat olarak da bilinir. Bu izomer saf MDI olarak da bilinir. MDI, poliüretan üretiminde poliollerle reaksiyona girer. Erime noktası yaklaşık 40 °C'dir. Oda

sıcaklığında dimerize olan katı formda bir yapıdır. 0 °C'nin altında dimerizasyon engelleneceği gibi oda sıcaklığında katı formda bulunan bu bileşik 40-50 °C'lerde sıvı formda tutulabilir. Genellikle köpük, elastomer, ayakkabı tabanlıklarında kullanılır [45].

2.3.1.3. Alifatik İzosiyanatlar

Alifatik izosiyanatlar, aromatik izosiyanatlardan daha pahalıdır. Alifatik izosiyanatların yüksek sararma direnci, hava direnci ve parlaklık gibi özellikler verir. Bunlardan en çok kullanılan 1,6 hekzametilen diizosiyanat (HDI) ve 3-izosiyanatometil 3,5,5-trimetilsikloheksil izosiyanat (IPDI)'dır [46].



Şekil 2.9. Alifatik izosiyanatlardan IPDI ve HDI kimyasal gösterimi

2.3.2. Polioller

Polioller yapısında en az iki ya da daha fazla hidroksil grubu taşırlar. Polioller, izosiyanatlar ile bağlanarak poliüretanları oluşturur. Polioller, poliüretanların esneklik, sertlik gibi oluşan yapının karakterizasyon özelliklerini belirler. Genel olarak poliüretan sentezlerinde polieter polioller ve poliester polioller kullanılmaktadır. Polieter polioller olarak en yaygın poliüretan üretiminde kullanılanlar; politetrametilen eter glikol (PTMEG), polipropilen glikol (PPG), polietilen glikol (PEG) kullanılır [47].

Poliester polioller; dikarboksilik asit gruplarının dioller ile tepkimeye girerek kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilirler. Poliesterler poliesterlere göre istenilen molekül ağırlıklarına göre sentezlenebilir. Ayrıca poliesterler, polieterlere göre daha düşük molekül ağırlıklarına sahip olarak üretilebilirler [48]. Poliesterler, polieterlere göre aynı zamanda aşınmaya ve korozyona karşı daha dirençlidirler. Kompozit sanayinde kaplama olarak kullanılacak olan takviye edici malzemelerin yapımında genellikle bu özelliklerinden dolayı poliester gruplarına sahip olan bileşikler tercih edilir [49].

2.3.3. Katalizörler

Katalizörler reaksiyona giren ürünlerin aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyon hızını kontrol ederler. Reaksiyondan değişmeden çıkarlar. Katalizörler poliüretan sentezinde kimyasal reaksiyonun hızını arttırmanın yanı sıra çapraz bağlanmanın oluşması ve zincir uzamasına yardım ederler. Katalizörler reaksiyona giren toplam hammadde miktarının %0,1-0,5 arasında bir oranda kullanılırlar. Poliüretan reaksiyonlarında en çok metal bileşikli katalizörler ve tersiyer aminler kullanılır. Tersiyer amin katalizörlerinden en çok; Trietilendiamin, trietilamin, tetrametilbütandiamin, dimetiletanolamin kullanılır [50].

2.3.4. Zincir Uzaticılar

Su bazlı poliüretan dispersiyon sentezlerinde zincir uzaticılar genellikle düşük molekül ağırlığına sahip poliaminler kullanılır. Poliüretan yapısında zincir uzaticıların en önemli kullanılma sebebi bulunan sert segmentlerin uzunluğunu arttırarak camsı geçiş sıcaklıklarını arttır ve nihai yapıya mekaniksel özelliklerin katılmasını sağlar. Zincir uzaticı kullanılmadan yapılan bir poliüretanda mekaniksel özelliklerin görülmesi beklenemez. Zincir uzaticı olarak amin grupları kullanılan poliüretanlarda zincirlerde daha aktif bağlanarak nihai poliüretanlardaki mekaniksel özelliklerin daha iyi olmasını sağlar [51].

2.4. Su Bazlı Poliüretan Dispersiyonların Yapı ve Sentez Mekanizması

Poliüretan dispersiyonlarının sentezi için çeşitli prosesler geliştirilmiştir; bunlar genel olarak, bir poliöl, bir diizosiyanat ve polimerin ana zincirinin bir parçası olmak için ortamda bulunan bir dahili emülgatör reaksiyonu ile bir makromolekülün hazırlandığı adımdır. Suda dağılmanın gerçekleştirilme şekline veya zincirin uzamasına göre prosesler farklılık gösterir [52].

Bunlar;

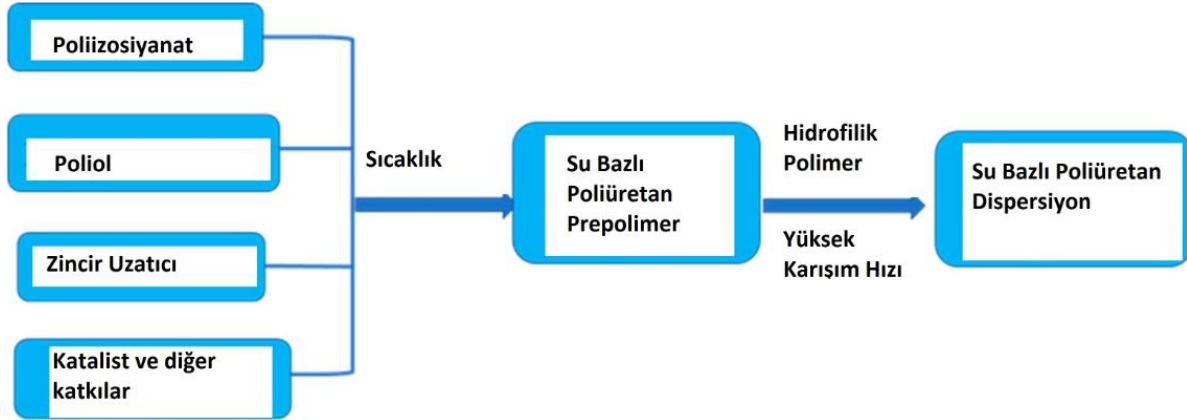
- 1) Aseton prosesi
- 2) Prepolimer karıştırma prosesi
- 3) Eritme prosesi
- 4) Ketamin-Ketazine prosesi olarak ele alınır.

Erime prosesinde zincir uzaticı olarak formaldehit kullanılarak gerçekleştirilir. Ketamine-Ketazine prosesi reaktanların stabilite limitleri için kullanılır. Poliüretan

polimerler, iç içe geçmiş ancak faz ayrılmış iki sert ve yumuşak alandan oluşur, sert alan izosiyanatlardan ve zincir uzatıcılardan oluşurken yumuşak alan poliolden oluşur [53]. Poliüretanlar, yüksek performanslı polimerlerdir ve sert ve esnek bölümlerin birbirini takip etmesiyle hazırlanırlar. Nihai polimer iki ayrı adımda oluşturulur. İlk olarak, izosiyanat ve poliöl, ön-polimer olarak adlandırılan ve genellikle kalın, viskoz bir sıvı olan orta moleküler ağırlığa sahip bir ara polimer oluşturmak üzere birlikte reaksiyona girer. Daha sonra, bir diol veya diamin zincir uzatıcı ile daha fazla reaksiyona girerek nihai yüksek moleküler ağırlıklı polimere dönüştürülür. Su bazlı poliüretan dispersiyon molekülleri, sert ve yumuşak segmentlerin tekrar eden birimlerinden oluşan bir blok yapıya sahiptir. Su bazlı poliüretan dispersiyonun sert bölümü, izosiyanatların, karbamatlar veya üreler gibi polar gruplar oluşturan polioller, hidrofilik zincir uzatıcılar ile reaksiyonundan oluşur [54]. Bu polar gruplar, çubuk benzeri bir yapı oluşturmak için bazı sert bölümlerin birbirine bağlanmasını sağlayan güçlü moleküller arası bağlanma kuvvetlerine sahiptir. Poliüretan segmentlerinde fiziksel bir çapraz bağlanma noktası görevi gören konformasyon kolayca değişmez. Aynı zamanda, moleküller nispeten güçlü bağlanma kuvvetlerine sahiptir ve kolayca kümelenebilir, bu da yumuşak bölümlerin ayrılmasını kolaylaştırır [55]. Poliüretan su ile tamamen uyumsuzdur, bu nedenle ana iskelet için özel bir modifikasyon gereklidir. Bu fikir, kuaterner amonyum, karboksilat veya sülfonat grupları dahil olmak üzere iyonik işlevsellik içeren hidrofilik monomerlerin dahil edilmesiyle yürütülür. Bu iyonik parçalar, dahili bir emülgatör ve poliüretan iyonomerler olarak bilinir [56]. Su bazlı poliüretanların uygulanmasının üç ana nedeni vardır. İlk olarak, endüstriyel anlamda atmosfere solvent emisyonunun azaltılması için çevre dostu uygulama teknolojisidir. Ancak, belki de en önemlisi, su bazlı poliüretan dispersiyonların kalitesi, onları çok çeşitli uygulamalar için son derece yaygın kullanım alanlarında kullanılabilir olması haline getirmiştir. Bu çevre dostu polimerler toksik değildir, yanıcı değildir, ayrıca havayı kirletmez veya atık su üretmez. İşlem sırasında sadece su buharlaştığı için bu sistemler çevreye zarar vermez. Su bazlı poliüretan dispersiyonlar için genel hazırlama işlemi Şekil 2.10'da gösterilmektedir [57].

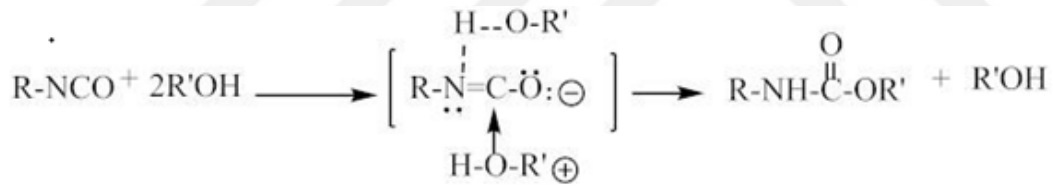
Zincir uzatıcı olarak dioller ve diaminler kullanılır. Dioller, düşük moleküler ağırlıklara sahip alifatik ve aromatik diollerdir. Üçüncül aminler arasında trietilamin, trietanolamin ve diaminopropan bulunur. Organostannik bileşikler arasında dibütil kalay dilaurat ve kalaylı oktoat bulunur [60]. Su bazlı poliüretan dispersiyonlar iki ana kısımdan oluşur: ana yapı veya omurga ve emülgatör. Emülgatörler, hidrofilik malzemeler ve aşılınmış polimerler gibi amfifilik polimerlerdir. Poliüretanın suda dağılımını stabilize ederler. İyonik gruplara sahip rijit segmentler hidrofiliktir ve yumuşak segmentler hidrofobik kısımlar rolünü oynar. İyonik gruplara sahip rijit segmentler hidrofiliktir ve yumuşak segmentler hidrofobik kısımlar rolünü oynar. Emülgatörler dahili ve harici olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Dahili emülgatörler, polietilen oksit gibi iyonik olmayan merkezleri ve anyonik, katyonik ve zwitterionlar gibi iyonik merkezleri içerir. Bu nedenle iyonik olmayan poliüretan dispersiyonlar, polietilen oksit gibi bir hidrofilik yumuşak segment asılı grup içerir. Bu dispersiyonlar, geniş bir pH seviyesi aralığında kolloidal kararlıdır [61].

Emülgatör olarak genellikle iyonik gruplar (karboksilik, sülfonat veya kuaterner amonyum tuzu) içeren bir diol kullanılır. Örneğin, di-metilol propiyonik asit (DMPA), polimerde dahili bir emülgatör olarak uygulanır ve ardından bir bazik gruba (örneğin, tri-etil amin veya TEA) nötralize edilir. Bu nedenle, iyonik grupların hidrofilikliği, poliüretanın suda (harici bir emülgatör olmadan) dağılmasına neden olur. Poliüretan iyonomerler, hem poliüretanların hem de iyonomerlerin avantajlarına sahiptir. Daha önce bahsedildiği gibi, poliüretanlar hidrofobik bir yapıya sahiptir, ancak poliüretanın dispersiyon veya emülsifiye edilmesi, hidrofilik segmentlerin poliüretan zincirlerine dahil edilmesiyle mümkündür. Şekil 2.11, poliizosiyanatların polioller, polieterler veya poliesterlerle reaksiyonu sonucunda oluşan su bazlı poliüretan dispersiyon akış şemasını göstermektedir [62].



Şekil 2.11. Poliizosiyanatın polihidroksi bileşik, polieter ve poliester ile reaksiyonunun akış şeması

İzosiyanatın $-N=C=O$ grubu yüksek oranda doymamış reaktif serbest gruplara sahiptir. Hidrojen içeren molekülün nükleofilik merkezi elektropozitif karbon atomuna saldırarak nükleofilik katılma polimerizasyonu ile sonlanır. Örneğin, izosiyanat ile alkol arasındaki reaksiyon mekanizması katalizör yokluğunda Şekil 2.12’de gösterilmiştir [63].



Şekil 2.12. İzosiyanat ile alkol arasında katalizör olmadan reaksiyon mekanizması

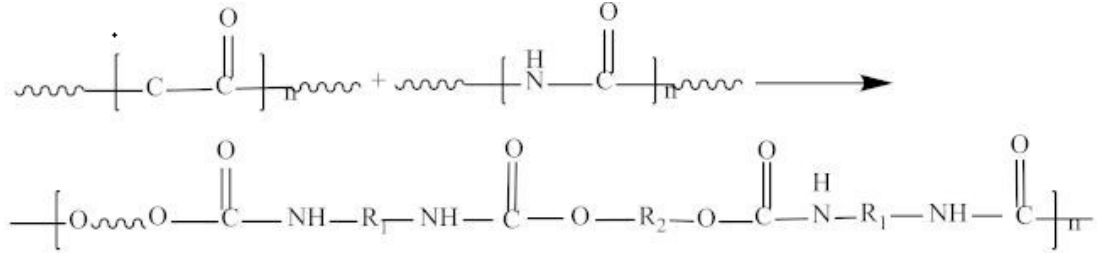
Bir izosiyanat ve polieter/poliester poliölün bir katalizör varlığında reaksiyon denklemi Şekil 2.13’ de gösterilmiştir [64].



Şekil 2.13. Katalizör varlığında izosiyanat ile alkolün reaksiyon mekanizması

Reaksiyon tarafından üretilen üretan grupları birçok aktif bölge içerir. İzosiyanat, doğrusal veya doğrusal olmayan bir poliüretan oluşturmak için ısıtma veya çapraz

bağlama yoluyla ayrıca polimerleşir. Şekil 2.14’de polimerleşen yapı gösterilmiştir [65].



Şekil 2.14. Poliüretan yapısında aktif bölgeler

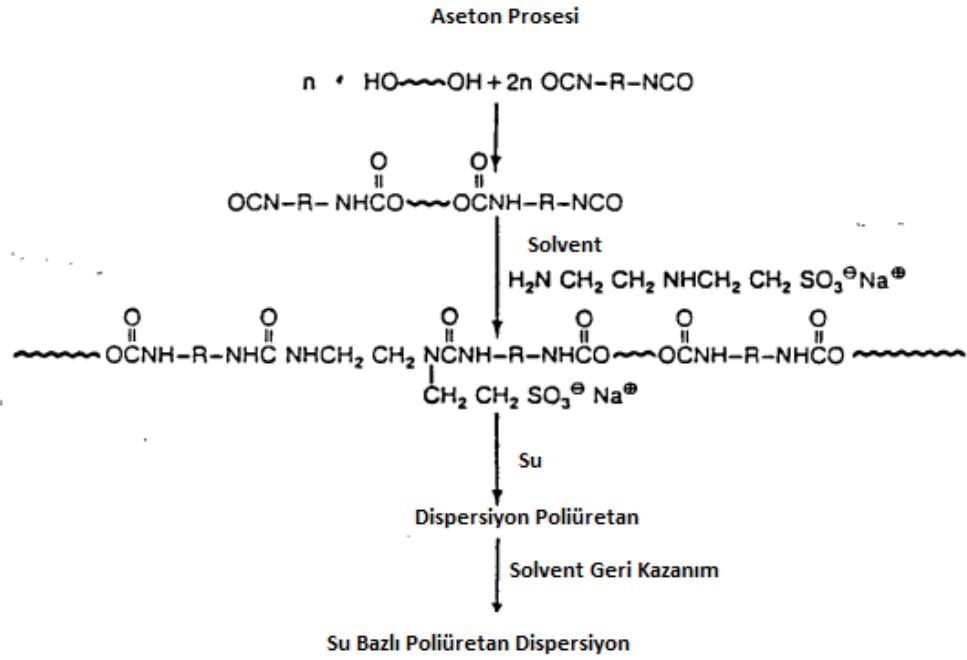
Ortaya çıkan poliüretanın özellikleri, poliöl tipi, yumuşak segmentlerin ve sert segmentlerin oranı, zincir uzatıcı tipleri, çeşitli fonksiyonel zincir uzatıcıların oranı ve bunların eklenme sırası değiştirilerek değiştirilebilir. Modern üretim süreçlerini tam olarak anlamak için su bazlı poliüretan dispersiyonları tarif edilen başlangıç malzemelerinin izosiyanatlarla reaksiyona girdiğinde gösterdiği reaktivite farklılıklarının farkında olunması önemlidir. Bir poliizosiyanatın amin zincir uzantısını su varlığında gerçekleştirmek mümkündür. Özellikle yan grupları alifatik yapılara sahip olanlar reaksiyona girer [66]. Su bazlı poliüretan dispersiyon, poliüretan parçacıklarının sürekli bir sulu ortamda dağıldığı ikili bir koloidal sistemdir. Su bazlı poliüretan dispersiyon proses mekanizmasında suda dispersiyon olması için yüksek sayıda hidrofilik grup içermektedir. Normalde zincir uzatıcı maddeler olarak görev yapan poliaminler arasında poliüretan dispersiyon kimyasında, alifatik veya sikloalifatik di- veya triaminler, aromatik olanlara göre açıkça tercih edilir [67]. Normalde, çoğu poliüretan sistemi büyük oranda uçucu organik bileşikler (VOC'ler) ve bazı durumlarda belirli bir miktarda serbest izosiyanat grupları içerir. Organik çözücüler toksiktir ve çevreyi kirletir. 1960'ların sonlarında, sulu poliüretan dispersiyon sistemi geçirelerek çevreye duyarlı ürün kazandırılmıştır. Poliüretanlar, son derece tasarlanabilir yapılara sahip olmaları ve farklı özellikler sergilemeleri nedeniyle kompozit sektöründe geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. Poliollerin, diizosiyanatların ve katalizörlerin veya diğer katkı maddelerinin yapısındaki değişiklikler, farklı su bazlı poliüretan dispersiyon sentezlerine olanak tanır. Genel olarak poliüretanların özellikleri çok iyidir. Bunlar, kimyasal, aşınma ve çizilme direncinin yanı sıra esneklik ve tokluğu da içerir. Son on yılda, yüksek molekül ağırlıklı poliüretan dispersiyonlar için birçok yeni üretim prosesi geliştirildi. Başlangıç

bileşenlerine, çözücülere ve işlem sırasına bağlı olarak, en önemlisi su bazlı poliüretan dispersiyon proses yöntemleri aseton prosesi, prepolimer karıştırma prosesi, eriyik dispersiyon prosesi, ketamine-ketazın prosesidir [68].

2.4.1. Aseton prosesi

Aseton işleminde, hidrofilik izosiyanat prepolimerinin diaminlerle zincir uzatması, poliüretan-poliüreler elde etmek için bir çözücü (aseton) içinde gerçekleştirilir. Polimer oluşumu homojen bir çözeltide gerçekleştirilir. Suyun eklenmesi ve çözücünün uzaklaştırılmasıyla, küçük partikül boyutlu tamamen sahip su bazlı bir poliüretan dispersiyon oluşur. İyonik grupların içeriğine ve iyonik olmayan hidrofilik grupların konsantrasyonuna bağlı olarak, sulu dispersiyon ya hidrofobik bölümlerin çöktürülmesiyle ya da ara olarak üretilen bir ters emülsiyonun faz ters çevrilmesiyle üretilir [69]. Aseton işlemi, daha küçük parçacık boyutuna ve daha dar bir parçacık boyutu dağılımına sahip poliüretan dispersiyonlarının üretilmesine olanak tanır. Bu süreçten özel olarak tasarlanmış dispersiyonlar, su bazlı kompozit kaplamalarda reçine olarak kullanım için çok uygundur. Genel olarak, kompozitler üzerinde kullanılan kaplamaların çok çeşitli gereksinimleri karşılaması gerekir. Ana yönler, bir kalıplama performansını etkilenmeden bırakan mekanik özelliklerle birleştirilmiş hava koşullarına dayanıklılık, kimyasal ve solvent direnci gibi koruyucu özelliklerdir. Bu nedenle mekanik özellikler, alt tabakanın esnekliğine uygun olmalıdır [70].

Lina He ve çalışma arkadaşları (2012), su bazlı poliüretan prepolimer aseton olmadan sentezlerini yapıp su ile dispersiyon aşamasına geçmeden önce bu prepolimer yapısını asetonla çözüldü ve su ile dispersiyon haline getirildi. Sonrasında ise nihai üründen asetonu uzaklaştırarak aseton içermeyen bir su bazlı poliüretan dispersiyon elde edildi. Poliöl yapısında yumuşak segment olarak poli(1,4-bütlen adipat glikol), sert segment olarak 1,4-bütandiol kullanmışlardır. İzosiyanat olarak izoforon diizosiyanat (IPDI) kullanıldı [71]. Yaptıkları çalışmada molekül ağırlığı 3000 olan prepolimer sentezlendi. Aseton prosesi Şekil 2.15’de genel olarak gösterilmiştir [72].

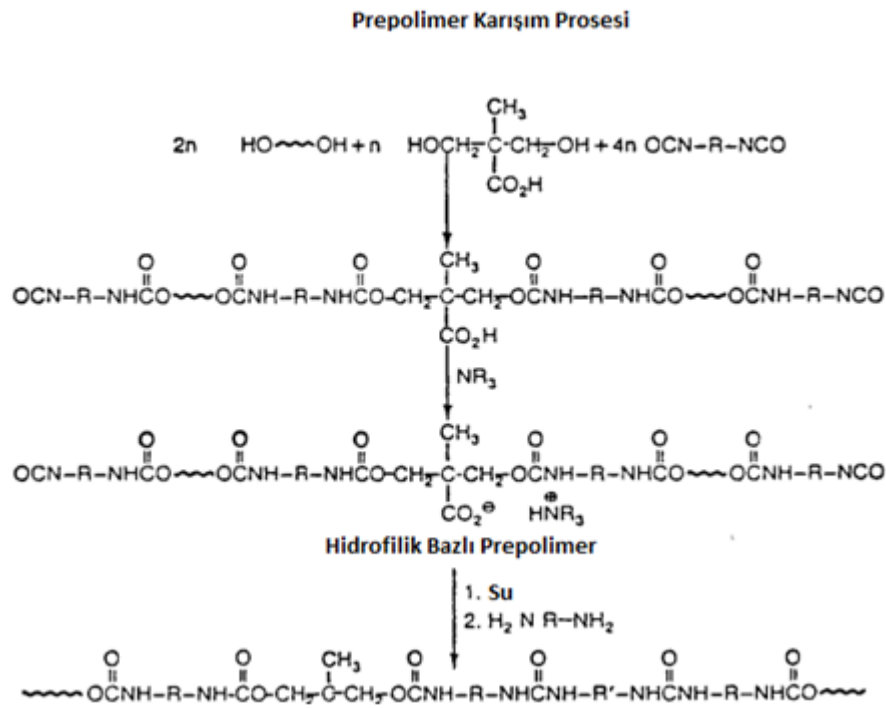


Şekil 2.15. Aseton prosesi

Dispersiyon aşaması bu çözeltiye su ilave edilerek dispersiyon fazı elde edilene kadar oluşturulur. Çözücünün damıtma yoluyla uzaklaştırılmasından sonra, tamamen sulu bir dispersiyon elde edilir. Organik dönüşüm poliüretan çözeltisinin sulu bir dispersiyona dönüştürülmesi karmaşık bir süreçtir. Bu süreç hidrofobik bölümlerin çökmesiyle veya ara olarak oluşturulmuş bir ters ile meydana gelir. Aseton işleminde polimer oluşumu homojen bir çözelti içinde tamamlanır [73]. Aseton, poliüretan oluşturan reaksiyonlara göre inert olduğundan izosiyanatlara ve suyla karıştığındaki tepkimede reaktif olmadığı aynı zamanda damıtma adımıyla çıkarılması kolay, düşük kaynama noktalı bir solvent olduğu için bu yöntem için oldukça uygun bir çözücüdür. Asetonun ilave bir avantajı da, tersine çevrilebilir ketimin oluşumu yoluyla amin zincir uzatıcıların izosiyanatlarla olan yüksek reaktivite oranını düşürmesidir. Ayrıca, zincirin oluşumu esnasında viskoziteyi kontrol altında tutmak için aseton ilavesi yapılır. Yani, bu sürecin avantajları kısaca şunları içerir: Zincir oluşumu homojen bir ortamda meydana gelir. Ön polimer ve dispersiyon viskozitesinin kontrolü kolay olur ve nihai ürün solvent içermez. Bunun yanı sıra, büyük miktarlarda asetonun kullanılması ve damıtılması ekonomik olarak elverişli olarak sağlamamaktadır. Damıtma sırasında düşük reaktör hacmi verimleri ve yüksek enerji tüketimi bu proses yönteminin dezavantajlarıdır [74].

2.4.2. Prepolimer karıştırma prosesi

Prepolimer karıştırma işlemi, poliüretan dispersiyonları üretmek için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Serbest izosiyanat gruplarına sahip hidrofilik olarak modifiye edilmiş bir prepolymer su ile karıştırılır. Daha sonra sulu fazda aminlerle zincir uzatması gerçekleştirilir. Prepolimer karıştırma işleminin bir varyasyonu, prepolymerin suya eklenmesidir [75].



Şekil 2.16. Prepolimer karıştırma prosesi

Prepolimer karıştırma yönteminde zincir uzaması heterojen fazda meydana gelir ve hidrofilik izosiyanatla sonlanan prepolymer suda dağılır. Sikloalifatik diizosiyanatlardan yapılan ön polimer, su ile düşük reaktiviteleri nedeniyle en yaygın şekilde kullanılır. Bu yöntemin başarılı bir şekilde uygulanabilmesi için dağıtma aşamasının, NCO gruplarının su ile reaksiyona girmeye başladığı kritik noktanın altındaki bir sıcaklıkta kısa bir süre içinde gerçekleştirilmesi gerekir. Bu süreçte, karışımın işlevselliğinin ve viskozitesinin dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi gereklidir. Bu işlemin başarılı bir şekilde kullanılabilmesi için asetonun dağıtma aşamasının kritik noktanın altındaki sıcaklıklarda kısa sürede gerçekleştirilmesi gerekir. Bu süreçte bazı organik ortak çözücülerin kullanılması genellikle gereklidir [76]. Feng ve çalışma arkadaşları (2019), sülfonat grupları içeren ön polimerlerin

altında dağılması nispeten kolay olduğunu bildirmişlerdir. Çapraz bağlı poliüretanların dispersiyonlarından türetilen kaplamalar, geliştirilmiş solvent direnci gösterir. Prepolimer karıştırma işlemi ile elde edilen su bazlı poliüretanlar, aseton işlemiyle yapılan ürünlerle karşılaştırıldığında genellikle elastomerik poliüretan özellikleri açısından biraz daha düşüktür. Bunun nedeni büyük olasılıkla zincir uzantısının heterojen bir fazda gerçekleştirilmesi ve bu nedenle homojen bir organik çözeltideki kadar düzgün veya niceliksel olarak ilerleyememesidir. Kantitatif bir reaksiyon elde etmek için, amin zinciri genişletici sürekli ortamdan sulu faz prepolimer parçacıklarının iç kısmına difüzyonla nüfuz etmelidir [77]. Sun L ve arkadaşları (2023), prepolimer yöntemi ile hazırlanan su bazlı poliüretan dispersiyonlarında birçok parameter aşaması olduğunu bildirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada su bazlı poliüretan dispersiyonlarının prepolimer metodu ile sentezlenmesinde su ile disperse olan prepolimerin sıcaklığının etkisini ve bunun sonucunda oluşan ürünün partikül boyut dağılımını ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir [78].

2.4.3. Eriyik dispersiyon prosesi

Eriyik dispersiyon işleminde, düşük viskoziteli bir solüsyon formundaki iyonik/iyonik olmayan modifiye edilmiş izosiyanatla sonlandırılmış bir prepolimer, terminal biüre grupları olan başlıklı bir oligomer oluşturmak üzere üre veya amonyak ile reaksiyona sokulur. Suda kendi kendine dağılma adımından sonra zincir uzatması, biüret gruplarının formaldehit ile metilasyonu ve polikondensasyon reaksiyonlarını başlatmak için pH'ın düşürülmesi ile gerçekleştirilir. Bu işlem, yüzey kaplama hammaddelerinin hazırlanması için daha az öneme sahiptir [79].

2.4.4. Ketamin-ketazin prosesi

Ketamin/ketazin işleminde izosiyanat prepolimeri, bloke edilmiş bir amin (ketamin) veya hidrazin (ketazin) ile karıştırılarak sulu fazda dağıtılır. Amino fonksiyonu eş zamanlı olarak hidroliz ile serbest kalır ve zincir uzaması meydana gelir. Prepolimer karıştırma işleminin aksine, serbest kalan amin dağılmış parçacıklar içinde zaten homojen bir şekilde dağılmıştır. Ketamin-ketazin işlemi, ön polimer karıştırma yönteminin bir çeşidi olarak kabul edilebilir. Bu işlem, ön polimerin su ile temas etmeden önce bloke edilmiş bir amin veya bloke edilmiş hidrazin ile karıştırılmasıyla

gerçekleştirilir. Ketamini oluşturmak için ketonlarla maskelenen diaminler, NCO ön polimeri ile reaksiyona girmeden karıştırılabilir. Bu adımda, karışım dispersiyonu sentezlemek için su ile karıştırılır. Daha sonra ketamin, zincirin uzamasını sağlayan bir aminle hidrolize olur. NCO ön polimerinin dağılmadan önce bir ketazin, aldazin veya hidrazon ile karıştırıldığı ketazin işleminde bir adım daha ileri gidilir [80].

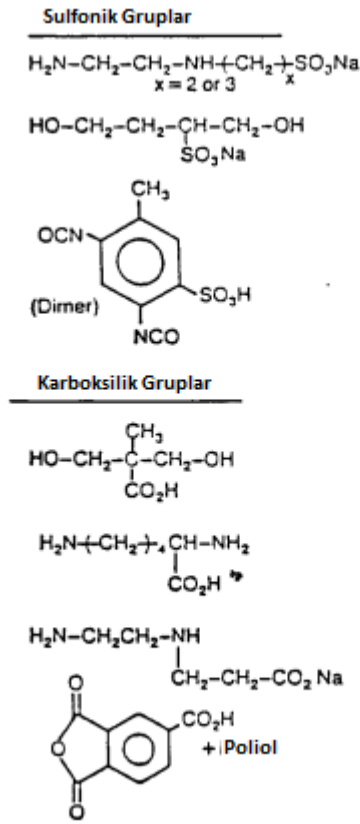
2.5. Endüstride Kullanılan Sürekli Üretim Prosesi İle Su Bazlı Poliüretan Dispersiyon Polimerizasyon Mekanizması

Literatürde yer alan su bazlı poliüretan dispersiyonların üretilmesine yönelik mevcut prosesler, esas olarak sürekli, yarı sürekli ve kesikli beslemeli prosesleri içerir. Çevresel kaygılar nedeniyle endüstriyel olarak yarı sürekli ve sürekli prosesler uygulanmaktadır. Su bazlı poliüretan dispersiyonların üretilmesi için yarı sürekli prosesler, yüksek verimli yapıştırıcılar üretmek için uygun değildir. Bu sebeple kolloidal partiküllerin partikül boyutunun ve dağılımının kontrolünü zorlaştırır [81].

1962'de Bayer, moleküllerin suda kendi kendine dağılılabiliğini artırmak için ilk kez hidrofilik grupları tanıtmıştır. Bu kendi kendine emülsifikasyon yöntemi, emülsiyonların depolama stabilitesini iyileştirmiştir. 1969'da Bayer, emülgatör içermeyen bir poliüretan su dispersiyonunu sentezledi ve su bazlı poliüretan dispersiyonun hazırlanması için bir yöntemin geliştirilmesine yol açtı. Daha sonra su bazlı poliüretanlar hızla gelişerek birçok alanda kullanılmıştır. 1980'lerden bu yana, Bayer ve diğer şirketler, yüksek enerji tüketimine sahip yüksek kesmeli karıştırıcılara dayanan toplu beslemeli üretim yöntemlerinin sınırlamalarını ve eksikliklerini çözen, su bazlı poliüretan dispersiyonların sürekli üretimi konusunda birçok patent yayınlamıştır [82]. Dow Chemical, su bazlı poliüretan dispersiyonların yüksek internal fazlı emülsifikasyon sürekli üretimini geliştirmiştir. Bir emülsiyonun iç ve dış fazları, sürekli anlık karıştırıcıya farklı akış hızlarında girer ve akış hızlarının oranını ayarlayarak, farklı emülsiyon konsantrasyonları elde edilebilir. Bu teknoloji, esas olarak, prepolimerlerin ve hidrofilik zincir uzatıcıların, yüksek iç faz oranına sahip prepolimer emülsiyonları oluşturmak için belirli bir oranda eşit olarak karıştırıldığı prepolimerleri sentezlemek için makromoleküler poliollerin ve izosiyanatların reaksiyonlarına dayanmaktadır. Akabinde belirli oranda zincir uzatıcı içeren su ile karıştırılarak kararlı su bazlı poliüretan dispersiyonu oluşturmak üzere karıştırılır. Hazırlanan su bazlı poliüretan dispersiyonlar adsorbanlar iyi gözenek boyutu

dağılımına ve gözenekliliğe sahiptir. Bu yöntem, su bazlı poliüretan dispersiyonların sürekli üretimini gerçekleştirir ve ayrıca organik çözücüler kullanılmadan üretim verimliliğini büyük ölçüde artırır [83]. Stabil sulu dispersiyonlar elde etmek için, genellikle %1 veya poliüretandaki tuz gruplarının ağırlıkça daha az olması yeterlidir. Su bazlı poliüretan dispersiyon iyonomerlerinin hazırlanması için uygun bir dizi iyonik veya potansiyel iyonik bileşik mevcuttur. Tablo 2.1 ve Tablo 2.2’de bazı tipik anyonik ve katyonik iç emülgatör örnekleri verilmiştir [84].

Tablo 2.1. İyonik internal emülgatörler



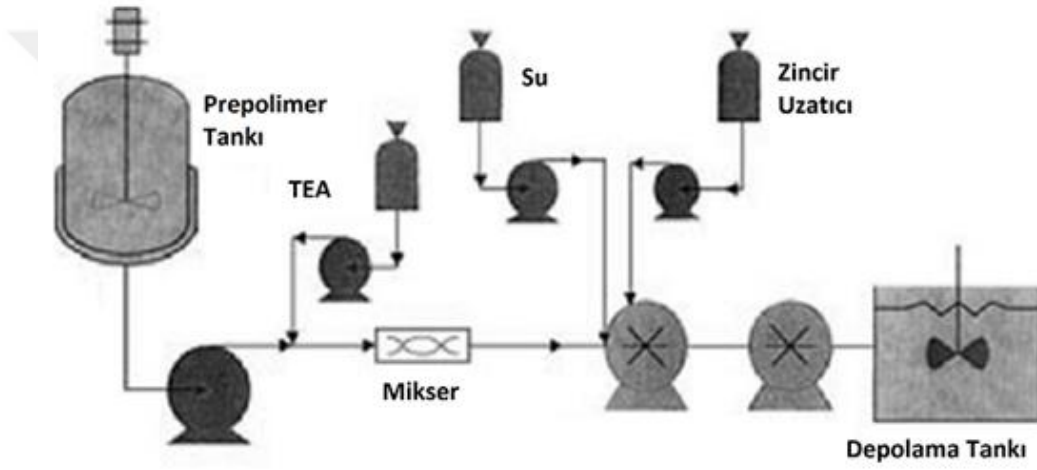
Liu ve çalışma arkadaşları (2021), sülfonat diaminler ve dioller ile dihidroksi karboksilik asitler teknik olarak en önemli bileşikler olduğunu bildirmişlerdir. Dihidroksi karboksilik asitler arasında a, a-dimetilolpropiyonik asit (DMPA) sıklıkla bulunur. Bu bileşiğin avantajı, COOH grubunun sterik engellemesinde izosiyanat grupları ile reaksiyona girmesi sonucunda meydana gelir. Bu tür reaksiyonlar, potansiyel iyonik grupları tüketenleri ve poliüretanın dallanması nedeniyle yüksek viskozitelere sahiptir. Ayrıca izosiyanat/hidroksil reaksiyonu, DMPA yoluyla makromoleküler zincire için bir bileşen olarak kullanılarak bir poliüretana da dahil edilebilir. Birçok yeni yayın, iyonik grupların özel reaktif alanlar içeren önceden

Tablo 2.2. Katyonik internal emülgatörler

$$\begin{array}{l}
 \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\
 \quad \quad \quad \text{R} \\
 + \text{Asit/Alkali Ajanlar} \\
 \\
 \text{HO}-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{OH} \\
 \quad \quad \quad | \\
 \quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_3)_2 \\
 + \text{Asit/Alkali Ajanlar} \\
 \\
 \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{NCO} \end{array} \\
 + \text{Amin}
 \end{array}$$

Fang ve çalışma arkadaşları (2014), polimerin hidrofilikliği, koloidal parçacıkların parçacık boyutu aralığını ve dağılımını belirleyen önemli bir faktör olduğunu bildirmişlerdir. Su bazlı poliüretan dispersiyonlarda genel hidrofilik grup içeriğinin artırılması partikül boyutunu azaltır ve dağılımını daraltır. Böylece depolama stabilitesini artırır. Üretim süreci de istikrarın iyileştirilmesinde önemli bir rol oynar.

Geleneksel parti beslemeli prosesler, su bazlı poliüretan dispersiyon üretir ve çok fazla enerji tüketen yüksek hızlı kesme karıştırıcısına dayanır. Ayrıca uzun reaksiyon süresi gerektirir ve su bazlı poliüretan dispersiyonları hemen oluşmaz, bu da izosiyanat ve su arasında reaksiyonlara neden olarak sistemin kararlılığını ve su bazlı poliüretan dispersiyonun performansını etkiler. Prepolimerlerin suda kalması koloidal parçacıkların eşit şekilde dağılmasını sağlar. Şekil 2.17’de, prepolymerde kalan izosiyanat, izosiyanat ve su arasındaki yan reaksiyonları sınırlamak için zincir uzatıcılarla kolayca ve tamamen reaksiyona girerek su bazlı poliüretanın performansını artırır [87].



Şekil 2.17. Su bazlı poliüretan dispersiyon sürekli üretim şeması

2.6. Su Bazlı Poliüretan Dispersiyon Özellikleri

Su bazlı poliüretan dispersiyonların viskozitesi düşüktür ve suda çözünebilen kıvam arttırıcılar kullanılarak viskoziteyi ayarlanabilir hale getirilebilir. Harici polimer kalınlaştırıcı ajanlara ek olarak, iyon yükü, çekirdek-kabuk yapısı ve emülsiyon partikül boyutu da viskoziteyi etkiler. Su bazlı poliüretan dispersiyonların ana zincir ve yan zincirlerindeki serbest radikallerin yoğunluğu ne kadar yüksek olursa, ortaya çıkan poliüretan emülsiyonunun viskozitesi de o kadar yüksek olur. Su bazlı poliüretan dispersiyonlar, önemli ölçüde farklı kimyasal özelliklere sahip sert ve yumuşak segmentlerden oluşarak farklı cam geçiş sıcaklıkları sergilemelerini sağlar. Su bazlı poliüretan dispersiyon zincirleri, kimyasal bileşim, içerik, uzunluk ve yapının termal stabilitelerini etkilediği sert bölümleriyle termal olarak ayrışmaya başlar. Termal ayrışmanın ilk aşamasında, sert bölümler genellikle su bazlı poliüretan

dispersiyonların termal stabilitesini artırabilen düzenli veya yarı kristalli bir yapı gösterir. Bu nedenle, sert segmentin değiştirilmesi termal kararlılığı büyük ölçüde etkiler. Termal bozunmanın ikinci aşaması esas olarak yumuşak segmentleri içerir. Yumuşak segmentte poliöl içeriği arttıkça, daha az yan zincir vardır, bu da daha düzenli bir yapı oluşturur ve sonuçta ortaya çıkan su bazlı poliüretan dispersiyonun ısı direncini artırır [88]. Jhon ve çalışma arkadaşları (2001), iyonik yumuşak segmentlere sahip su bazlı poliüretan dispersiyonların çok daha düşük viskoziteye sahip çözümler ürettiğini ve bunun da daha küçük partikül boyutu ve daha büyük dispersiyon viskozitesi ile sonuçlanarak gösterdiğini bildirdiler. NCO/OH mol oranı, su bazlı poliüretan dispersiyon viskozitesini etkiler. NCO/OH'nin molar oranının artmasıyla, karbamatlar ve allofanatlar gibi polar bağların içeriği artarak ve dağılmış polimer parçacıklarının birikmesine neden olarak dağılım parçacık boyutunu artırır. Dispersiyon partikül boyutunun küçültülmesi ve polar grupların artırılması, polimer reçinenin aktivitesini ve yayılmasını sınırlayarak viskozitesini azaltır. Poliüretan reçinesinin katı içeriği, moleküler ağırlığı, çapraz bağlayıcı ve diğer faktörlerin su bazlı poliüretan dispersiyon viskozitesi üzerinde çok az etkisi olmuştur, ancak bunlar poliüretanın moleküler ağırlığını ve dallanma derecesini arttırmış ve kohezyon gücünü geliştirmiştir [89]. Perez-Liminana ve çalışma arkadaşları (2005), su bazlı poliüretan dispersiyon, ana zincirlerinde tekrar eden karbamat segmentleri içerir. Ana zincir genellikle camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığından düşük olan yumuşak parçalardan ve camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığından yüksek olan rijit parçalardan oluşur. Yumuşak bölümler oligomerik poliollerden (poliesterler ve polieterler gibi) oluşur ve sert bölümler diizosiyanatlardan ve düşük molekül ağırlıklı zincir uzatıcılardan meydana gelir. Sert segmentler oldukça kutupsaldır. Sert ve yumuşak segmentler kendiliğinden ayrılma eğilimindedir; bu nedenle sert segmentler, yumuşak segment fazında dağıtılan birçok mikro bölgeyi kolayca toplar ve oluşturur. Buda mikrofaz ayırımına yol açar. Su bazlı poliüretan dispersiyonun mikrofaz yüzey yapısı, zincir yapısı, biyolojik bozunabilirliği ona iyi bir biyo-uyumluluk sağlayan biyofilmlerinkine çok benzemektedir. Sentez sırasında kullanılan farklı kimyasal yapılara (doğrusal, dallı, çapraz bağlı), mekanik performanslara (rijit, esnek) ve farklı uygulama gereksinimlerini karşılamak için termal kararlılık ve biyoboznurlukları farklılık göstermektedir [90]. Sugano ve çalışma arkadaşları (2006), poliüretanın sert segmentlerini oluşturan hammadde ve yapı çeşitliliği ne kadar fazlaysa, sert segmenti

değiştirerek poliüretanın termal stabilitesini iyileştirmede o kadar basit ve etkili olduğunu bildirmişlerdir. Su bazlı poliüretan dispersiyonların yumuşak segmentleri genellikle oligomerik poliestерlerden veya polieter poliollerden oluşur. Eterlerle karşılaştırıldığında, esterler daha büyük kohezyon enerjisine sahiptir ve üretanların amino grubuyla kolayca hidrojen bağları oluşturabilir; bu nedenle poliestер poliüretanların ısı direnci polieter poliüretandan daha iyidir. Yumuşak segmentlerin uzunluğu ve moleküler ağırlığı da poliüretanların termal kararlılığını etkiler; uzunluk ne kadar uzunsa termal kararlılık o kadar yüksektir. Moleküler ağırlık arttıkça, poliüretanların termal kararlılığı ilk termal ayrışma aşamasında iyileştirilebilir; ancak daha sonraki aşamada azalacaktır. Özetle, sert ve yumuşak segmentlerin malzeme ve yapılarının iyileştirilmesi ile kontrol edilebilir ısıl stabiliteye sahip su bazlı poliüretan dispersiyonlar elde edilebilir [91].



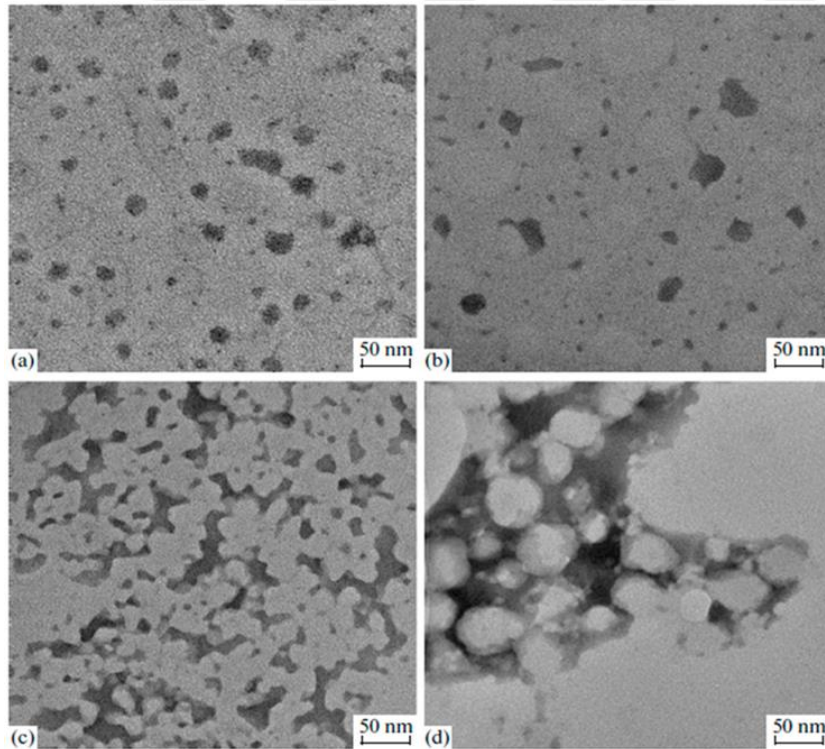
3.SU BAZLI POLİÜRETAN DİSPERSİYONLARIN CAM ELYAF TEKNOLOJİSİNDE UYGULANMASI

Son yirmi yılda yüzey kaplamaları için mevcut reçineler ağırlıklı olarak solvent bazlı sistemlerden meydana gelmekteydi. Çevreye daha duyarlı olma bakış açısının kazanılması ile su bazlı sistemler daha ağır gelmeye başlamıştır [92]. Çeşitli ülkelerin çevre koruma yasaları, yaşam ortamlarının kalitesini artırmak için boyalardaki uçucu organik bileşiklerin (VOC) ve tehlikeli hava kirleticilerin içeriğine katı sınırlamalar getirmiştir. Bu nedenle, nitroselüloz ve poliester boyalar gibi düşük kirliliğe sahip boyalar, uçucu organik çözücülerin varlığından dolayı büyük ölçüde kısıtlanmıştır [93]. Su bazlı poliüretan dispersiyon boyalar, dispersiyon ortamı olarak suyu kullanır ve neredeyse hiç organik çözücü içermez ve toksik değildir, çevreyi kirlilemez, alev geciktiricidir ve enerji tasarrufu sağlar [94]. Termoplastik polimerlerin güçlendirilmesinde iyi bir termal yaşlanma özelliğine sahip olması şartıyla, sürekli demetler ve doğranmış demetler şeklinde kimyasal olarak işlenmiş cam elyaflar kullanılır. Bu kimyasal olarak işlenmiş cam elyaflar, epoksi, poliüretan ve amino organo fonksiyonel silan, epoksi organo fonksiyonel silan, poliamin organo fonksiyonel olabilen silan birleştirme maddeleri olabilen iki sulu çözünür, dağılabilir ve emülsiyon haline getirilebilir. Film oluşturu polimere sahip, kurutulmuş bir sulu kimyasal işleme silan, vinil organo fonksiyonel silan bileşimine sahiptir [95].

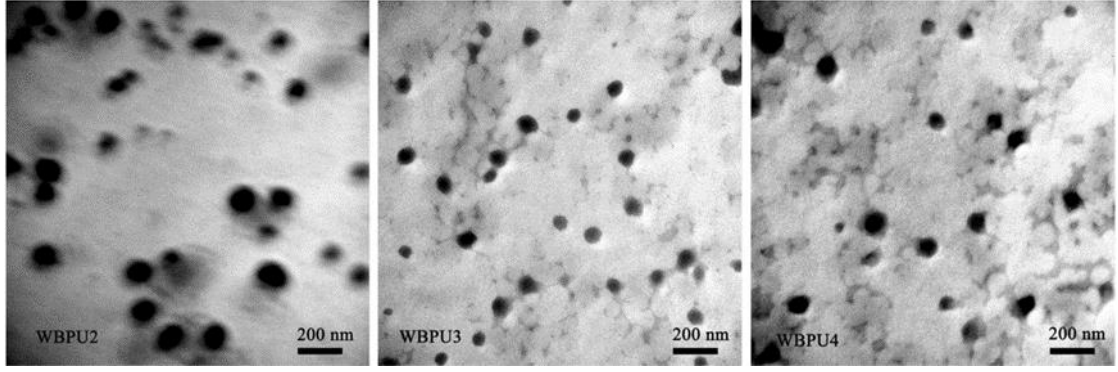
Cam elyaflar, ısıyla sertleşen polimerlerin takviye edilmesinde yararlı olmuşlardır ve cam elyafları, matris polimeri ile cam elyafları üzerinde yüzey kimyasal muamelesi arasında herhangi bir çapraz bağlama reaksiyonunun olmaması veya daha az meydana gelmesi nedeniyle bir avantaj sağlamaktadır. Cam elyaflar, sulu bir kimyasal işlemde geçirme bileşiminin kurutulmuş kalıntısına sahiptir. Bu bileşim poliüretan polimerdir [96]. Sulu kimyasal işleme bileşimindeki su miktarı, sulu kimyasal işleme bileşiminin cam elyaflara uygulanabilmesi için etkili bir katı içeriği veren miktardır. Poliüretan tekrarlayan ünite işlevselliği oranı 99:1 ila 1:99 aralığındadır. Bu film oluşturu malzemeler, filamentleri, yaygın olarak bir iplik olarak adlandırılan bir filament demeti içinde bir arada tutan cam elyaflar üzerinde bir sertleştirme filmi içermektedir [97].

Wang ve çalışma arkadaşları (2015), film oluşturu polimerler filamentlerin hidrojen bağı veya Vander Walls kuvvetlerinin bükülmesine yardımcı olan fonksiyonel

gruplara sahip olduklarını bildirmişlerdir. Poliüretan polimer, sınırlı allofanat ve biüret grupları oluşumuna sahip diizosiyanatlar dahil olmak üzere glikoller ve poliizosiyanatlar dahil olmak üzere bir poliolün herhangi bir sulu ortamda dağılabilir, emülsiyon haline getirilebilir veya çözülebilir polimerik reaksiyon ürünü olabilir. Mevcut buluşun sulu boyutlandırma bileşimi ile kullanılan poliüretan polimeri üretmek için, bir veya daha fazla poliizosiyanatın uygun organik diizosiyanat, 2,6-toluen-diizosiyanat, hekzametilen diizosiyanat karışımları ve en az iki NCO işlevselliğine sahip olanlar yer alır [98]. Su bazlı poliüretan dispersiyonların moleküler yapısındaki sert ve yumuşak segmentler sertliği ve esnekliği belirler. İki fazlı yapıları, su bazlı poliüretan dispersiyonlar mükemmel düşük sıcaklıkta film oluşturma özellikleri, tesviye ve esneklik, iyi ısı direnci ve yapışkanlık sağlar. Wang C (2015) ve Yang Z çalışma arkadaşlarının (2020), Şekil 3.1 ve Şekil 3.2 homojen dağıtılmış küresel parçacık olan su bazlı poliüretan dispersiyonlarının TEM görüntülerini göstermektedir [99], [100].

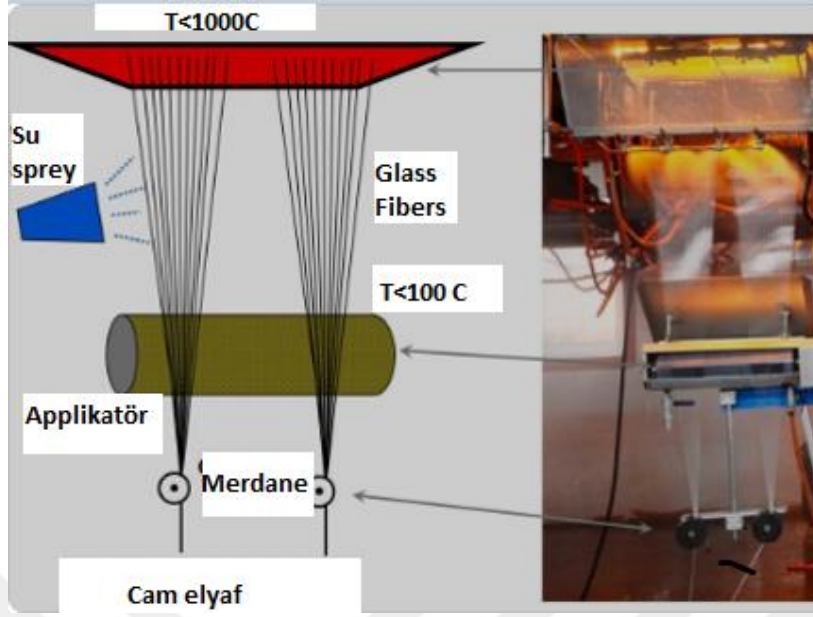


Şekil 3.1. TEM Görüntüsü dispersiyon:(a) PU-35, (b) PU-40, (c) PU-45, and (d) PU-50; (yumuşak/sert segment molar oran 3.5, 4.0, 4.5, 5.0)



Şekil 3.2. TEM Görüntüleri: su bazlı poliüretan 2,3,4 dispersiyonları

Cam elyaf, hızla genişleyen elyaf takviyeli polimer kompozit pazarında tercih edilen takviye olarak özellikle başarılı olmuştur. Bugün cam elyafı ürünleri, esas olarak son derece cazip performans/fiyat oranlarından dolayı, kompozit endüstrisinde kullanılan elyaf takviyelerinin %95'inden fazlasını oluşturmaktadır. Kompozit bir takviye olarak nispeten düşük teknoloji imajına rağmen, cam elyaf üretimi, malzeme bilimi araştırma ve geliştirmesinde en son teknolojiyi zorlayan gereksinimlerle çok karmaşık bir teknolojiye dönüşmüştür [101]. Cam elyaflarının ve bunların kompozitlerinin üretiminde yer alan muhtemelen en kritik bileşen elyaf boyutudur. Haşıl, imalatları sırasında hemen hemen tüm suni elyaf türlerine uygulanan, esas olarak organik malzemelerden oluşan ince bir yüzey kaplamasıdır. Haşıllama, elyafların bir haşıl ile kaplanması işlemidir. Bununla birlikte, pek çok yazar, "lif boyutu" ile ilgili olmayan "lif boyutu" terimindeki karışıklığı çoğu zaman ortadan kaldırabilen, boyut kelimesi yerine boyutlandırma kelimesini kullanır [102]. Cam elyaflar söz konusu olduğunda, haşıllama muhtemelen çoğu takviye ürününün ve bunların kompozitlerinin başarısını veya başarısızlığını etkileyen anahtar bileşendir. Bunun nedeni, ürünün karlılığı, işlenebilirliği ve performansında boyutlandırmanın oynadığı önemli roldür. Doğru boyutlandırma formülasyonları ve uygun şekilde uygulanmadan, cam elyafı yüksek hacimli ve uygun maliyetli bir şekilde üretilemez. Benzer şekilde, çoğu kompozit üretim süreci, uygun boyutta cam olmadan uygun maliyetli bir şekilde işletilemez [103]. J.L Thomason ve çalışma arkadaşları (2019), hem kısa vadeli hem de uzun vadeli kompozit performansları, fiber boyutlandırmanın optimizasyonundan ve kompozitteki yakından ilişkili fiber matris interfazından kritik olarak etkilendiğini bildirmiştir. Cam elyaf oluşumu, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'de şematik olarak gösterildiği gibi, erimiş camın ekstrüzyonu ve zayıflatılmasının bir kombinasyonunu içerir [104].



Şekil 3.3. Cam elyafın su bazlı poliüretan dispersiyon reçinesi ile şekillendirilmesi



Şekil 3.4. Cam elyafın su bazlı poliüretan dispersiyon reçinesi ile merdane üzerinde kaplanması

Ismoilov ve çalışma arkadaşları (2019), cam eriyiği yerçekimi altında bir eritme fırınından ön ocak yoluyla platin/rodyum alaşımından yapılmış bir dizi burçlara akarak bu burçların 200'den 8000'e kadar geometrik bir uçlu delik dizisi içerdiğini bildirdiler. Burç plakaları elektrikle ısıtılır ve sabit bir cam viskozitesini korumak için sıcaklıkları hassas bir şekilde kontrol edilir. Erimiş cam burç uçlarından düşer ve hızla ince liflere dönüşür. Burcun hemen altındaki liflere ince bir su sisi püskürtülür. Boyutlandırılmış lifler daha sonra bir toplama pabucunda bir multifilament iplik oluşturmak üzere bir

araya getirilir ve daha sonra normalde yüksek hızlı bir sarıcı veya sıralı bir kıyıcı olan bir çekme cihazına geçer. Sonuç olarak, boyutların açık olarak mevcut açıklamaları, doğası gereği oldukça genel olma eğilimindedir. Tipik olarak okuyucuya boyutların, bileşenlerin karmaşık bir karışımını içeren seyreltik su bazlı poliüretan dispersiyonlar olduğu söylenecektir [105]. Yang ve çalışma arkadaşları (2015), cam elyaf yüzeylerin kaplanmasında kullanılan su bazlı polüretan dispersiyon reçinelerin birincil bileşenleri film oluşturun ve bağlama maddesi olduğu bildirmişlerdir. Film oluşturun, elyafları korumak ve yağlamak ve kompozit işlemeden önce onları bir arada tutmak ve aynı zamanda reçine ile temas ettiklerinde ayrılmasını desteklemek ve tüm filamentlerin ıslanmasını sağlamak için tasarlanmıştır. Bu iki ana bileşenin ötesinde boyutlar ayrıca ek kayganlaştırıcı maddeler, antistatik maddeler ve yüzey aktif maddeler içerebilir. Karmaşık boyutlu bir formülasyon, on veya daha fazla bileşen içerebilir. Bu bileşenlerin birbirleriyle, elyaf yüzeyiyle, matris reçinesiyle ve belirli bir işleme ortamı içindeki etkileşimidir [106]. Bayer AG'de son yıllardaki gelişmeler, poliizosiyanatların sudaki reaktif fonksiyonel yardımcı reaktanlarla reaksiyonunun kontrol edilebildiği sistemler sağlamıştır. Bu, yeni nesil su bazlı sistemler ve geliştirilmiş performans seviyeleri üretti. Gelişmeler, kaplama filmlerinin üstün özelliklerinden dolayı başarılı olduğu bilinen solvent bazlı iki bileşenli poliüretanlarla ilgili deneyimlerle başlamıştır. Poliizosiyanatların poliollerle reaksiyona sokulması, havayla kurutma uygulamalarında bile filmlerde aşınma ve kimyasal direnç sağlar. Geniş performans aralığı nedeniyle, su bazlı iki bileşenli poliüretan kaplamalar geliştirilmiştir ve plastik kaplama, otomotiv kaplama, endüstriyel kaplama ve korozyona karşı koruma kaplama gibi çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır [107].

4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1. Kimyasal Maddeler

1,6-Hekzandiol, Neopentil Glikol, Adipik Asit, Fosforik Asit Ataman Kimya firmasından tedarik edilmiştir. TNBT Sigma Aldrich firmasından, Metoksi PEG 2000 Clairant firmasından, IPDI - Vestamin A95 –IPDA- Hidrazin Hidrat %24 Evonik firmasından tedarik edilmiştir. Aseton, Su (%99 grade) Merck firmasından tedarik edilmiştir.

4.2. Deneysel Metodlar

4.2.1. Su bazlı poliüretan dispersiyon için poliesterlerin hazırlanması

Reaksiyonlar Tablo 4.1 – 4.2 – 4.3’de verilen formüller eşliğinde 1 lt lik 4 boyunlu cam balon reaktöründe yapılmıştır. Boyunlardan birine termometre takılarak reaksiyondaki ekzotermik sıcaklık kontrolü takip edilmiştir. İkinci boyun reaksiyon süresi boyunca çıkan suyun kontrolü ve alkol kayıplarının önlenmesi için kondenser soğutucu kolon takılmıştır. Diğer boyunlardan biri hammadde yüklenmesi için, diğeri reaksiyon süresi boyunca analizlerin yapılabilmesi adına numune alınması için bırakılmıştır. Karıştırma için rpm ayarlı mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Poliester reaksiyonları 240°C sıcaklıklara kadar yüksek sıcaklıklarda kondenzasyon reaksiyonuna sahip olduklarından dolayı yağ ısıtmalı banyo kullanılmıştır. Ekteki tablolarda belirtilen poliester sentezleri 240°C sıcaklıklara kadar yağ ısıtmalı banyolarda 18-22 saat süresinde gerçekleşmiştir.

Reaksiyon mekanizması gereğince cam balona önce glikoller sonra da asit yüklenerek azot gazı eşliğinde inert bir ortamda başlatılmıştır.

Karıştırma devri 300-400 rpm olacak şekilde mekanik devirli bir karıştırıcı ile reaksiyon sıcaklığı 160°C’den başlayarak asit, hidroksil ve reaksiyondan çıkan su miktarına göre kademeli bir şekilde 240°C’ye kadar belirli saatlerde sıcaklık arttırılarak gerçekleşmiştir. Poliesterler kondenzasyon reaksiyon mekanizması ile oluşan yapılardır. Bu reaksiyon mekanizması gereği asit ve alkollerden meydana gelen ester yapısı sonucunda açığa su çıkmaktadır. Reaksiyonun istenilen molekül ağırlığına ve hidroksil indeksine sahip olması için ester yapısının prosesi esnasında açığa çıkan reaksiyondaki teorik su miktarının doğru hesaplanması çok önemlidir [108].

Tablo 4.1. Poliester A sentez formülasyonu

Hammaddeler	AğırlıkçaYüzde (%)	Eşdeğer Birim Ağırlık	Eşdeğerlik
1,6 –Hekzandiol	24,258	59,09	0,411
NeoPentil Glikol	21,997	52,074	0,411
Adipik Asit	53,738	73,07	0,735
TNBT	0,002		
Fosforik Asit	0,005		
Reaksiyondan Çıkan Su:	13,238		
		Toplam Eşdeğerlik OH	0,833
		Toplam Eşdeğerlik Asit	0,735
		Toplam Serbest Eşdeğerlik OH	0,098

Tablo 4.2. Poliester B sentez formülasyonu

Hammaddeler	Ağırlıkça Yüzde (%)	Eşdeğer Birim Ağırlık	Eşdeğerlik
1,6 –Hekzandiol	23,297	59,09	0,394
NeoPentil Glikol	19,987	52,074	0,384
Adipik Asit	56,926	73,07	0,779
TNBT	0,002		
Fosforik Asit	0,005		
Reaksiyondan Çıkan Su:	14,044		
		Toplam Eşdeğerlik OH	0,790
		Toplam Eşdeğerlik Asit	0,779
		Toplam Serbest Eşdeğerlik OH	0,011

Tablo 4.3. Poliester C sentez formülasyonu

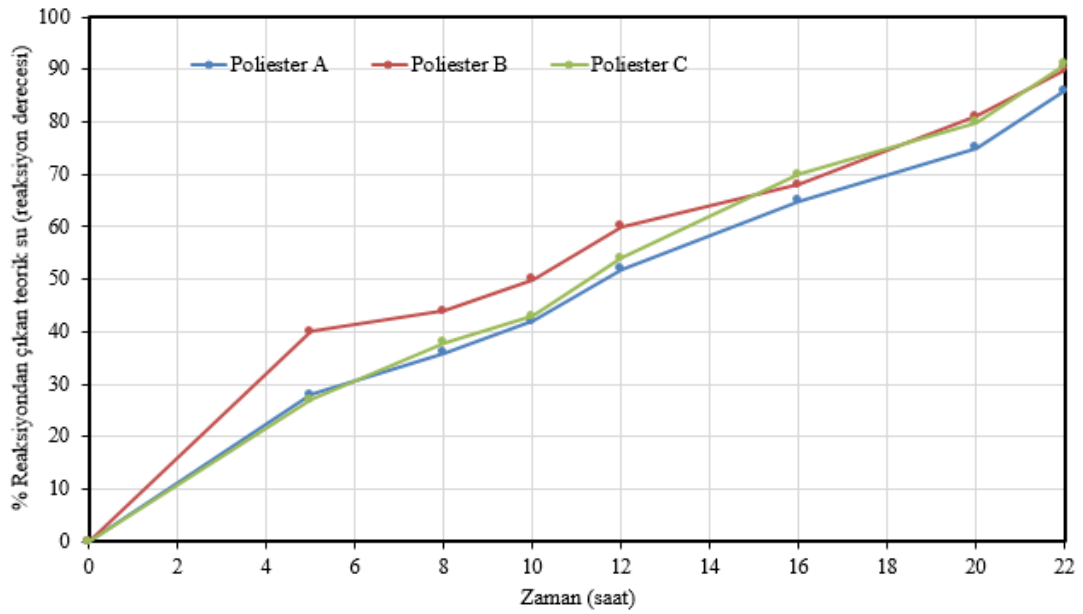
Hammaddeler	Ağırlıkça Yüzde (%)	Eşdeğer Birim Ağırlık	Eşdeğerlik
1,6 –Hekzandiol	22,522	59,09	0,381
NeoPentil Glikol	21,838	52,074	0,419
Adipik Asit	58,002	73,07	0,749
TNBT	0,002		
Fosforik Asit	0,005		
Reaksiyondan Çıkan Su:	14,300		
		Toplam Eşdeğerlik OH	0,812
		Toplam Eşdeğerlik Asit	0,794
		Toplam Serbest Eşdeğerlik OH	0,019

Bunun için reaksiyon başlangıcında ekteki tablolarda belirtilen hammaddeleri yanlarına ağırlıkça yüzdeleri (%) yazılmıştır. Kullanılan hammaddelerin molekül ağırlıkları ise 1,6-Hekzandiol molekül ağırlığı 118,17, Neopentil Glikol molekül ağırlığı 104,15 Adipik asit molekül ağırlığı 146,14 olarak belirtilmiştir. Belirtilen hammaddelerin molekül ağırlıklarına göre her bir hammaddenin eşdeğerlikleri ve eşdeğer birim ağırlıkları tabloda belirtilen ağırlıkça yüzdelerine göre hesaplanmıştır. Her bir formülden çıkması gereken teorik su miktarının yanı sıra ayrıca reaksiyon mekanizması gereği yapıda oluşacak toplam eşdeğer hidroksil, toplam eşdeğer asit ve yapıda serbest kalan toplam eşdeğer hidroksil sayıları da hesaplanmıştır. Eşdeğer ağırlıklar formüllerde belirtilen maddelerin moleküler ağırlıklarının fonksiyonalitelerinin oranlamasına göre hesaplanmıştır [109].

$$\text{Fonksiyonalite} = \frac{\text{Molekül Ağırlık}}{\text{Eşdeğer Ağırlık}}$$

$$\text{Eşdeğer Ağırlık} = \frac{56,1 \times 1000}{\text{OH Sayısı}}$$

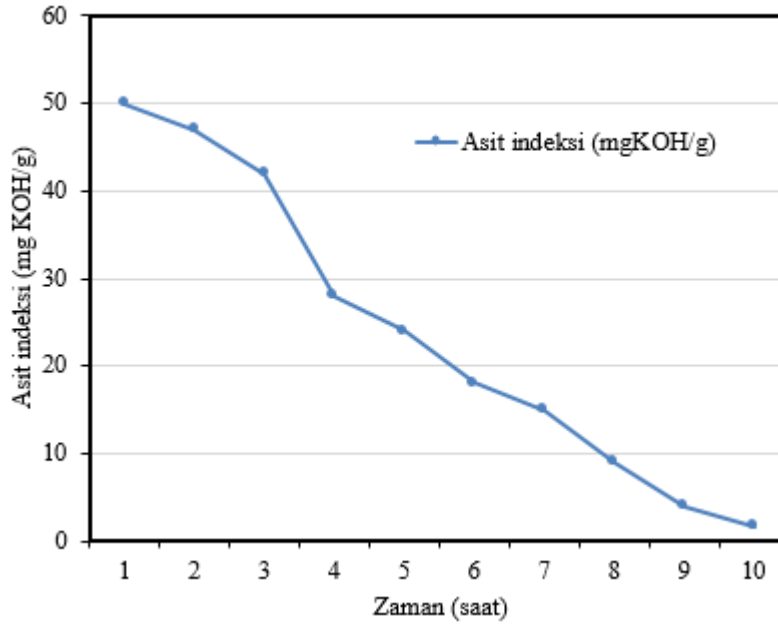
Alkollerin ve asitlerin cam balona yüklenmesi tamamlandıktan sonra sıcaklık 160°C’de karıştırmaya başlanılmıştır. İlk 4 saatte reaksiyonun ağırlıkça %40’dan fazla teorik suyu toplanmıştır. Reaksiyonun 4. ile 11. saat arasında ise teorik çıkan suyun toplam %70’nin toplandığı ve reaksiyonun 15. saatinde ise teorik çıkan suyun tamamının toplandığı gözlenmiştir. Çıkan bu teorik suya göre reaksiyon sıcaklığı 160 °C’den başlayıp 4 ile 11. saat aralığında reaksiyon sıcaklığının 195°C’lerde, reaksiyonun 15. saatinde ise sıcaklığın 220°C’de gerçekleşmiştir.



Şekil 4.1. Poliester A-B-C için reaksiyondan çıkan teorik su ve zaman göstergesi

Reaksiyondan çıkan teorik su miktarları tamamlandıktan sonrasında Tablo 4.1 – 4.2 – 4.3’de TNBT katalizörü belirtilen miktarda eklenerek reaksiyon vakum altında karıştırılmaya devam edilmiştir. Poliesterler reaksiyon gereği kullanılan hammaddelerin ağırlıkça yüzdelerine göre teorik çıkan suyun tamamı toplandıktan sonra yapıya katalizör eklenerek vakuma alınır. Vakuma alınmasının amacı ester yapısındaki asit ve hidroksil sayılarının istenilen düzeye gelmesidir. Bu nedenle çıkan teorik su tamamlandıktan sonra ikinci aşama katalizör eklenerek ürünün vakuma alınmasıdır. Reaksiyon gereği vakuma alınan ürünün 17. saatinde alınan numunelerinin asit ve hidroksil indekslerine bakılarak reaksiyonun gidişatına karar verilir. 17. saatlerde alınan numunelerinin asit indeksleri 2,5-4 mg KOH/g arasında hesaplanmıştır. Hidroksil indeksleri ise 56-60 mg KOH/g olarak hesaplanmıştır.

Tablolarda belirtilen hammaddeler ve ağırlıkça yüzdelere göre hedeflenen poliestерlerin yapısında olması gereken asit değeri 1 ve altı mg KOH/g hidroksil indeksi ise 54-58 mg KOH/g olması gereklidir. 17. saatlerdeki numune analizleri hedeflenen değere ulaşmadığından dolayı ürün vakum işlemine devam etmiştir. Reaksiyonun 20. Saatlerinin sonlarına doğru alınan numunelerdeki ester yapısının asit indeksi 0,49-1 mg KOH/g arasında olduğu hidroksil indeksinin ise 54,85- 57,75 mg KOH/ g (asit indeksleri mg KOH/ g ilave edilerek) ölçülmüştür. Analiz sonuçları esterlerin yapısında asit ve hidroksil verilerinin olması gereken aralıklarda olduğu için reaksiyon vakumdan kesilerek 130°C soğutulur ve fosforik asit eklenir. Ürün 130°C'ye geldiğinde reaksiyon tamamlanır.



Şekil 4.2. Asit indeksinin zamana bağlı olarak değişimi

4.2.2. Su bazlı poliüretan dispersiyonların hazırlanması

Reaksiyonlar Tablo 4.4 – 4.5 – 4.6'da hazırlanan formüllere göre 1 lt lik 4 boyunlu cam balon reaktöründe yapılmıştır. Boyunlardan birine termometre takılarak reaksiyondaki sıcaklık kontrolü takip edilmiştir. İkinci boyun reaksiyon süresi boyunca asetonlu proses ile imalatın gereğince aseton kaybının en aza indirilmesi için kondenser soğutucu kolon takılmıştır. Diğer boyunlardan biri hammadde yüklenmesi için, diğeri reaksiyon süresi boyunca analizlerin yapılabilmesi adına numune alınması için bırakılmıştır. Karıştırma için devir ayarlı mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Su bazlı

poliüretan dispersiyon reaksiyonu poliester, poliol ve alifatik izosiyanatın asetonlu proses metod yöntemi ile elde edilmiştir. Elde edilen nihai ürünün asetonu geri kazanımı sağlanarak çevreye duyarlı solvent içermeyen düşük viskoziteli, yüksek katı oranına sahip su bazlı poliüretan dispersiyonları elde edilmiştir.

Tablo 4.4. Poliester A ile su bazlı polüretan dispersiyon formülü

Hammadde	Ağırlıkça Yüzde(%)	Molekül Ağırlık(g/mol)	Eşdeğer birim Ağırlık	Eşdeğer lik
Poliester A	29,90	2000,0	1000	0,0299
Metoksi PEG 2000	0,66	2000,0	2000	0,0003
IPDI	7,47	222,0	111	0,0673
Aseton	60,79			
Vestamin A95	1,44	217,0	108,5	0,0133
IPDA	1,25	170,3	85,15	0,0147
Hidrazin Hidrat %24	0,69	208,5	104,23	0,0066
Su	59,32			

Tablo 4.5. Poliester B ile su bazlı polüretan dispersiyon formülü

Hammadde	Ağırlıkça Yüzde(%)	Molekül Ağırlık(g/mol)	Eşdeğer birim Ağırlık	Eşdeğer lik
Poliester B	29,90	2000,0	1000	0,0299
Metoksi PEG 2000	0,66	2000,0	2000	0,0003
IPDI	7,47	222,0	111	0,0673
Aseton	60,79			
Vestamin A95	1,44	217,0	108,5	0,0133
IPDA	1,25	170,3	85,15	0,0147
Hidrazin Hidrat %24	0,69	208,5	104,23	0,0066
Su	59,32			

Tablo 4.6. Poliester C ile su bazlı polüretan dispersiyon formülü

Hammadde	Ağırlıkça Yüzde(%)	Molekül Ağırlık(g/mol)	Eşdeğer birim Ağırlık	Eşdeğer lik
Poliester C	29,90	2000,0	1000	0,0299
Methoxy PEG 2000	0,66	2000,0	2000	0,0003
IPDI	7,47	222,0	111	0,0673
Aseton	60,79			
Vestamin A95	1,44	217,0	108,5	0,0133
IPDA	1,25	170,3	85,15	0,0147
Hidrazin Hidrat %24	0,69	208,5	104,23	0,0066
Su	59,32			

Tablo 4.4 – 4.5 – 4.6 asit indeksi 0,49 – 1 mg KOH/g hidroksil indeksi 54 – 58 mg KOH/g ve molekül ağırlıkları 2000 olan poliester A-B-C ile hazırlanan formüllerin ağırlıkça yüzdeleri belirtilmiştir. Su bazlı poliüretan dispersiyon reaksiyonları polieter veya poliester kaynaklı olabilir. Bu tez çalışmasında poliester poliollerin alifatik izosiyanat ile reaksiyona sokularak asetonlu proses mekanizması ile reaksiyonu yapılmıştır. Kullanılan hammaddelerin molekül ağırlıkları, eşdeğer birim ağırlıkları, eşdeğerlikleri ayrı ayrı hesaplanarak sentez sırasında her bir hammadde için ağırlıkça yüzde(%) oranları belirlenmiştir.

Poliester A-B-C kondenzasyon prosesi ile asit indeksi 1 mg KOH/g düşük, hidroksil indeksi 54-58 mg KOH/g arasında olan poliester sentezleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu poliesterler 2000 molekül ağırlığına sahiptir. Referans alınan cam elyaf teknolojisinde kullanılacak olan su bazlı poliüretan dispersiyon ürünün molekül ağırlığı 2000'den fazla olduğu için formüle hazırlanan poliesterlerin molekül ağırlığını destekleyici ilave Metoksi PEG 2000 hammaddesi kullanılarak NCO:OH = 1.58: 1 olacak şekilde formüle edilmiştir.

Böylece cam elyaf teknolojisinde bağlayıcı olarak kullanılan referans su bazlı poliüretan dispersiyon ürünün hedeflenen molekül ağırlığına yaklaşılması hedeflanmıştır. Su bazlı poliüretan dispersiyonlar reaksiyon mekanizması gereği solvent içeren veya solvent içermeyen şeklinde iki aşamalı olabilir. Reaksiyon mekanizması ilk olarak prepolimer (ön polimer) hazırlık aşamasıdır. Bu aşamada poliester ve polioller ile beraber kullanılan alifatik veya aromatik izosiyanatlar reaksiyona sokularak belirli bir izosiyanat yapısı elde edilir. Reaksiyon sıcaklıkları bu aşamada genellikle 90°C olarak tutulur. Reaksiyon süresi ise 2 saattir. Fakat prepolimer aşamasında istenilen serbest izosiyanat yüzdesine ulaşılamazsa reaksiyon süresi biraz daha uzatılabilir. Serbest izosiyanat yüzdesi reaksiyonda tepkimeye giren poliester, polioller ve izosiyanatların dışında kalan NCO miktarıdır [110].

Prepolimer (ön polimer) hazırlık aşamasından sonra elde edilen yapının viskozitesi oldukça yoğundur. Böyle yoğun bir prepolimere zincir uzatıcı eklemek imkansızdır. Yapının zincir uzatıcı ilavesi ile molekül ağırlığını daha stabil hale getirmek ve su ile dispersiyon aşamasından önce yapıyı su ile buluşturmak için hazırlamak gerekir. Bu yüzden yoğun viskoziteye sahip prepolimeri inceltmek gerekir. Bu hedef doğrultusunda yapıya solvent eklenir [111]. Bu tez çalışmasında aseton solvent olarak kullanılmıştır. Viskozitesi yoğun olarak prepolimerin üzerine 40°C'de aseton ilavesi yapılarak prepolimer inceltmiştir. İstenilen viskozite ulaşılan prepolimer artık su ile dispersiyon öncesi zincir uzatıcı ilavesine hazır hale gelmiştir. Zincir uzatıcı olarak Vestamin A 95, IPDA ve Hidrazin Hidrat %24 kullanılmıştır. Bu ürünler balon içerisine 30 dakika boyunca 400 rpm devirde karışan asetonu prepolimer çözeltisi içerisine damla damla huniden ilave edilerek tepkimeye girmiştir. Zincir uzatıcı ilavesi bittikten sonra artık ürün su ile dispersiyon haline geçmeye hazırdır. Nihai ürünün hedeflenen ve referans alınan ürüne göre katı yüzdesi %39-41 arasında olacak şekilde suyun ağırlıkça yüzdesi formüllerde hesaplanmıştır.

İstenilen katı yüzdesine göre formülasyonlarda belirlenen su miktarları huniden 45 dakika boyunca balon içerisine aktarımı yapılmıştır. Dispersiyonu tamamlanan prepolimer artık süt beyazı mumsu bir kıvamdadır. Reaksiyon sırasında zincir uzatıcı ilavesinin kolaylığı için viskozitesi yüksek olan prepolimer sentezinin en başında reaksiyona aseton ilavesi yapılmış, ürün inceltirilerek dispersiyon aşamasının tamamlanması sağlanmıştı. Nihai üründen asetonu uzaklaştırmak için rotary

evaporatörler 45°C sıcak su banyosunda 760 mm-Hg vakum altında işleme tabi tutulmuştur. Reaksiyon formülünde belirtilen asetonun ağırlıkça yüzdesi (%) tekrar geri alınana kadar ürün içerisinde asetonun rotary evaporatörler ile vakum altında karışımı devam etmiştir. Belirlenen miktarlar toplandıktan sonra süt beyazımsı mumsu yapıda poliüretan dispersiyonlar elde edilmiştir.

4.3. Analizde Kullanılan Yöntem ve Cihazlar

4.3.1. Viskozite-pH-% katı ölçümleri

Viskozite ölçümü ile ürünlerin viskozitelerinin istenilen sıcaklıkta akış zamanının ölçülmesine dayalı yöntem DIN CUP 4 kullanılarak kronometre ile saniye cinsinden belirtilmiştir.

pH metre ile ölçüm esnasında, pH metre cam elektrodu kabından çıkartılarak saf su ile yıkanır ve kurulur. Cam elektrodu pH değeri bulunacak numunenin içine daldırılır. pH değeri okunur ve kaydedilir. Cam elektrod numune içinden çıkartılır ve saf su ile yıkanır kurulandıktan sonra içinde koruma solüsyonu bulunan kendi kabına konur.

Katı ölçümü ile sıvı numunelerin uçucu olmayan, % katı madde miktarının tespit edilmesidir. Testin yapılacağı cam kapsülün darası alınır ve kayıt edilir. Numuneler, spatül yardımı ile darası alınmış cam kapsüle alınır, tartılır, sonuçlar kaydedilir. Numuneler standardına göre derecesi ayarlanmış etüve konur. Standart derecesi 120 °C bekleme süresi ise 1 saattir. Numuneler etüvde standardına göre test için gerekli zaman kadar bekletildikten sonra çıkartılır. Desikatörde oda sıcaklığına gelene kadar soğutulur. Numunelerin tartımı tekrar alınır. Sonuçlar gram cinsinden kaydedilir. Katı ölçümü ile ilgili teorik hesaplama aşağıda belirtilmiştir.

$$\% \text{Katı Madde} = \frac{m_3 - m_1}{m_2} \times 100$$

m_1 = cam kapsülün darası, m_2 = tartılan numune miktarı, m_3 = ürün etüvden çıktıktan sonra alınan son tartım değeri.

Poliester A-B-C ile elde edilen su bazlı poliüretan dispersiyonlarının referans alınan numune ile karşılaştırmalı analiz sonuçları Tablo 4.7’de belirtilmiştir.

Tablo 4.7. Sentezlenen ve referans alınan numunenin analiz sonuçları

	Viskozite 23°C	pH	% Katı
Poliester A Poliüretan Dispersiyon Numunesi	14 saniye	7,2	40,35
Poliester B Poliüretan Dispersiyon Numunesi	14 saniye	7,2	40,53
Poliester C Poliüretan Dispersiyon Numunesi	14 saniye	7,2	40,25
Referans Alınan Poliüretan Dispersiyon Numunesi	14 saniye	7,2	40,64

Tablo 4.7 belirtilen değerlerin referans alınan numuneye yakın formülasyonların oluşturması için öncelikli önem taşımaktadır. Hedeflenen ürünün temel kalite değerleri bilinmeden herhangi bir formülasyon çalışmasına geçilemez. Bu yüzden cam elyaf teknolojisinde kullanılan su bazlı poliüretan dispersiyon referans numunesinin viskozitesi, pH ve katı tayinleri belirlendikten sonra Tablo 4.4-4.5-4.6 oluşturulmuştur. Tablo 4.7 cam elyaf teknolojisinde referans alınan numuneye benzer ürünlerin temel kalite değerlerine bakılarak uygun poliester, polioller ve izosiyanatlar kullanılarak reaksiyonun yapıldığını göstermektedir.

4.3.2. Asit, hidroksil ve NCO ölçüm yöntemleri

Kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenen Poliester A-B-C ürünlerinin su bazlı poliüretan dispersiyon formüllerinde ağırlıkça yüzdelerinin formüllerde hesaplanabilmesi için mevcut poliesterlerin asit, hidroksil indekslerinin belirli standartlara göre ölçülmesi büyük önem taşımaktadır. Poliesterlerin yapısında asit indeks değerine göre reaksiyonun hangi aşamada olduğu belirlenir.

Genellikle bu değer 1 mg KOH/g altında kabul edilmektedir. Hidroksil indeks ölçümü ise poliester yapısında bulunan karboksilik grupların bağlandığı alkollerin miktarlarını yapıda ki stikoyometrik orana göre formülasyonda hesaplanan alkol ve asitlerin eşdeğerlikleri, molekül ağırlıkları ve eş değer birim ağırlıkları esas alınarak formüle edilir. Bu oran formüle edilen poliesterdeki alkol ve asitlerin hesabına göre değişebilir [112]. Poliester A-B-C yapılarında istenen hidroksil indeksi 54-58 mg KOH/g esas alınmıştır. Asit indeksi numuneyi nötralleştirmek için gerekli olan KOH'un mg cinsinden hesaplanmasıdır. Mevcut numunelerden 8-10 gram arasında numuneler 250 ml erlenlere tartılarak üzerlerine 50 ml tolüen+IPA çözelti karışımı (60:40) ilave edilmiştir. Ürün hazırlanan çözelti içerisinde homojen olarak çözündükten sonra 250

ml erlen içerisine 3-4 damla fenolftalein indikatörü eklenerek titrasyona hazır hale gelen çözelti 0,1 N KOH ile renk dönüm noktasına ulaşınca kadar titre edilir. 15 saniye aynı renk dönüm noktasında kalıncaya kadar bu dönüm noktası sarfiyat ml olarak alınır Asit indeksi ile ilgili teorik hesaplama aşağıda belirtilmiştir [113].

$$\text{Asit Noktası} = \frac{V \times N \times 56.1}{m} \text{ mgKOH/g}$$

V = KOH sarfiyatı, ml

N = KOH molaritesi

56.1= KOH mol ağırlığı, g / mol

m = Numune miktarı, g

Hidroksil indeksi, yapısında alkol grubu bulunduran numunelerin hidroksil sayısını belirlemek için kullanılır. Mevcut analiz 250ml'lik erlene hidroksil sayısı bakılacak numuneden tartılır. Numune miktarı Tablo 4.8'e göre belirlenir [114].

Tablo 4.8. Beklenen OH sayısına göre tartım miktarı

Beklenen OH Sayısı (mgKOH/g)	Örnek Miktar (g)	Tartım Doğruluğu (g)
<15	10	0.001
15-25	5	0,001
>25-50	3	0,001
>50-100	1,5	0,001
>100-200	1	0,0001
>200-400	0.5	0,0001
>400	0,1	0,0001

Üzerine 20ml etil asetat ilave edilir ve numunenin çözülmesi sağlanır. 30 ml kataliz solüsyonundan ilave edilir. 10 ml asetile solüsyonundan ilave edilir. Homojen bir solüsyon elde edilene kadar 15 dakika boyunca erlen döndürülerek karıştırılır. Homojen solüsyon elde edildiğinde erlen içerisine 3 ml deonize su ilave edilerek 12 dakika boyunca karışıma bırakılır. 0,5 N KOH ile renk dönüm noktasına ulaşınca kadar titrasyon işlemine devam edilir. Aynı işlemler tartım yapılmamış erlen için yapılarak blank sabiti alınır. Hidroksil indeksi ile ilgili teorik hesap aşağıda belirtilmiştir [115].

$$\text{Hidroksil İndeksi} = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 56,1}{m} + AV$$

V_2 = Boş deneme için sarf edilen 0,5N Alkollü potasyum hidroksit çözeltisi miktarı,

V_1 = Tartım alınmış titrasyon için sarf edilen 0,5N Alkollü potasyum hidroksit çözeltisi miktarı, ml

m = Tartılan örnek miktarı, g

AV = Hidroksil sayısı bakılan numunenin asit noktası sayısı, mg KOH/g

N = Alkollü potasyum hidroksit çözeltisinin normalitesi.

Tablo 4.9. Sentezlenen poliesterlerin asit ve hidroksil indeks sonuçları

	Asit İndeksi	Hidroksil İndeksi
POLİESTER A	< 1 mgKOH/g	54,75 mgKOH/g
POLİESTER B	< 1 mgKOH/g	56,42 mgKOH/g
POLİESTER C	< 1 mgKOH/g	57,84 mgKOH/g

Elde edilen su bazlı poliüretan dispersiyonlarında formüllerde ağırlık yüzdelerince belirtilen $\text{NCO:OH} = 1,58:1$ oranına dayalı hazırlanan prepolimerlerin NCO tayinlerinin yapılabilmesi için NCO analizi poliüretan dispersiyonlarının zincir uzatıcı ilavesine geçilmesi için önemli bir aşamadır. 250ml'lik erlene 2-5 gram arasında numune tartılır. Üzerine 50 ml N-dibütil amin ilave edilir ve numunenin çözülmesi sağlanır. 6 damla bromofenol indikatörü damlatılır ve renk maviden yeşil-sarı renke dönene kadar titrasyon işlemine 0,5 N HCL çözeltisi ile devam edilir. Aynı titrasyon işlemi numune içermeyen blank içinde yapılır [116].

$$\text{NCO} = \frac{(B - A) \times N \times 4202}{\% \text{NCO} \times 1000}$$

B = Boş deneme için sarf edilen 0.5N Alkollü hidroklorikasit çözeltisi miktarı, ml

A = Tartım alınmış titrasyon için sarf edilen 0.5N Alkollü hidroklorik asit çözeltisi miktarı, ml

%NCO = Tartılan örnek miktar, g

N = Alkollü hidroklorikasit çözeltisinin normalitesi.

4.3.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR)

Kızılötesi ışınlar kullanılarak gerçekleşen Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), özellikle organik malzemeleri tanımlamak için yaygın olarak kullanılan analitik ölçüm cihazıdır. Organik ve inorganik yapıların hem kimyasal hem de fiziksel yapılarının karakterizasyonu için çok önemlidir. Organik ve inorganik yapıların kimyasal bileşim, konfigürasyon, konformasyon, kristallik gibi özellikleri hakkında bilgi verir. Belirli bir titreşen grubun dipol momentindeki değişikliklere IR spektroskopisinin yüksek duyarlılığı nedeniyle yoğun olarak polar grup ölçümü için kullanılır. Titreşim spektroskopisi kullanılarak polimerin karakterizasyonu, IR spektrumlarının ampirik yorumuna dayanır. Oluşan bantlar makromoleküldeki fonksiyonel grubun bağımsız titreşimine göre oluşur [117]. Sentezlenen poliüretan dispersiyonların ve referans alınan numunenin FTIR ölçümleri THERMO SCIENTIFIC FT-IR Spektrometre NICOLET İS50 FT-IR cihazında yapılmıştır.

4.3.4. Partikül boyut analizleri (PSD)

Parçacık boyutu, parçacıklı malzemelerin en önemli özelliklerinden biridir. Minerallerin işleme sırasında erişilebilirliğinden, ilaçların emilim kinetiklerine ve gıdaların ağızda bıraktığı hislere kadar birçok malzeme özelliğini doğrudan etkiler. Endüstride parçacık boyutu ölçümünün amacı, her şeyden önce parçacık boyutu dağılımı ile ilgilenilen özellik arasında bir ilişki sağlamaktır. Partikül boyut dağılımı malzemenin sıvı içinde dağılmış parçacıkların boyutunu kütleye göre miktarını tanımlar. Yapılan çalışmanın partikül boyut analizinin yapılması sentezlenen malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin anlaşılması için önemlidir [118]. Sentezlenen poliüretan dispersiyonların ve referans alınan numunenin PSD ölçümleri CILAS PSD cihazında yapılmıştır.

4.3.5. Diferansiyel taramalı kalorimeter (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimeter (DSC) malzemelerin ısı analizi için kullanılan bir yöntemdir. Malzemelerin ısıtıldığı zaman ne tarz bir fiziksel değişimlere uğrayacağını gösteren bir yöntemdir. Bu yöntemde test edilen numunenin referans sıcaklığını arttırmak için gereken ısı miktarı zamana bağlı olarak sıcaklık olarak ölçülür. Numuneler referans sıcaklıkta aynı tutulmaya çalışılır ve referans üzerindeki ısı akışı ölçülerek sentezlenen poliüretan dispersiyon ürünlerinde aynı ısı akışı ölçülmüştür. Eğer arada bir fark gözlenmişse malzemenin kristallik, amorf gibi yapısal özelliklerinden kaynaklanabilmektedir [119]. Bu ölçüm esnasında PERKIN ELMER 6Q DSC kullanılmıştır.

4.3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemesi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi, malzemeleri yüksek çözünürlükte görüntüleme sağlar. Taramalı elektron mikroskobu kullanılarak bir yüzeyin görsel analizinin yapılması bilinmeyen partiküllerin ve yapı arasındaki ilişkinin anlaşılması için önem teşkil eder. Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir [120]. Sentezlenen poliüretan dispersiyonları cam elyaflar ile kaplandıktan sonra kurutulan yüzeylerdeki kırılmış yüzeylerde morfolojik yapı incelemesi için yapılmıştır. Bu işlem için TESCAN VGA3 TC marka cihaz kullanılmıştır. Bu yüzeyler herhangi bir kaplama yapılmadan saf reçine hali kurutularak yapılmıştır.

4.3.7. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetri, malzemelerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı kazanımlarının belirlenmesinde kullanılır. Numune sabit ısıtma hızında ısıtılır ve kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülüp kaydedilir. Aynı zamanda numunenin, uygun bir sabit sıcaklıkta, belli bir zaman aralığında kütle değişimi zamanın bir fonksiyonu şeklinde ölçülüp kaydedilir. Genel olarak, ölçülen numunenin kütlesinin değişmesine neden olan reaksiyonlar; bozunma

veya yükseltgenme reaksiyonları veya bir bileşenin buharlaşmasıdır. Kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı çizilen grafik eğrisidir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak malzemenin kütlesindeki değişim ve bu değişimin yayıldığı aralık malzemenin termal kararlılığının göstergesidir [121].Sentezlenen poliüretan filmler Mettler Toledo marka cihaz kullanılarak yapılmıştır.

4.3.8. Film oluşturma özelliği

Sentezlenen poliüretan dispersiyonlar cam elyaf yüzeyleri üzerine kaplama işlemi yapılmıştır. Kaplama işlemi cam elyaf yüzeyleri üzerine spreyle kaplanarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış ve ekstruder ünitelerinde kesimi yapılmıştır. Cam elyaf yüzeylerine spreyle kaplanan poliüretan dispersiyonlar film tabakasının homojenliği, çatlak, yüzey pullanması, yüzey pürüzlülüğü, şeffaflık ve opaklık açısından değerlendirilmiştir.

4.3.9. Minimum film oluşturma sıcaklığı (MFFT)

Sentezlenen solvent içermeyen su bazlı poliüretan dispersiyonların ve referans alınan numunenin 25°C'ye etüv sabitlenmiş, her bir numune için sıcaklık düşüşü sağlanarak minimum film oluşturma sıcaklıkları tespit edilmiştir.

4.3.10. Sertlik tayini

DIN 53 157 ye en yakın sonuçlar veren König sayacı kullanılmıştır. Sonuçlar König saniye cinsinden verilmiştir.

4.3.11. Kimyasal dayanım

Kimyasal dayanım testinde cam elyaf üzerine kaplanan su bazlı poliüretan dispersiyonların toluen, petrol eteri, etil alkol, IPA kullanılmıştır. Kaplanan cam elyaf yüzeyleri oda sıcaklığında 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Değerlendirme öncesi 1 saat beklenmiş, oluşan lekelerin kağıt havlu ile silme işlemi yapılarak yüzeyden alınıp alınmadığına kalıcı hasar bırakıp bırakmadığına bakılmıştır.

4.3.12. Mekanik Analizler

Sentezlenen su bazlı poliüretan dispersiyonları cam elyaf ile kaplanarak malzemenin karakterizasyonu için çekme- eğilme- uzama mekanik testleri yapılmıştır.

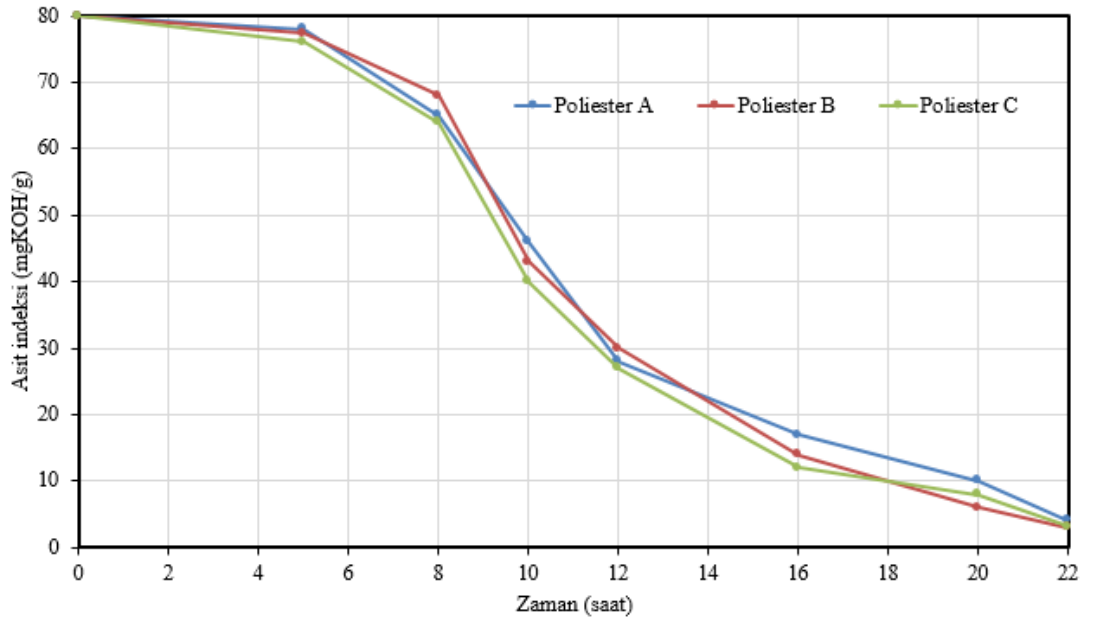
5. BULGULAR

5.1. Sentezlenen Poliester Ürünlerinde Asit ve Hidroksil Sayıları Sonuçları

5.1.1. Asit sayıları

Asit sayısı, alifatik ya da aromatik izosiyanatlar ile su bazlı poliüretan dispersiyon sentezinde maksimum 2 mgKOH/g olması istenmektedir. Su bazlı poliüretan dispersiyon sentezinde poliester kaynaklı çalışma yapıldığından dolayı poliesterlerin asit sayısının maksimum 2 olması yapıda kullanılan izosiyanatlar ile doğru reaksiyon kinetiğinin oluşması için önemli bir parametredir.

Elde edilen poliesterlerin asit indeks tayinleri ASTM D 4662-03 standartına göre yapılmıştır. Poliester A-B-C için asit sayısının mg KOH/g reaksiyon zamanına bağlı olarak ekteki Şekil 5.1’de verilmiştir.

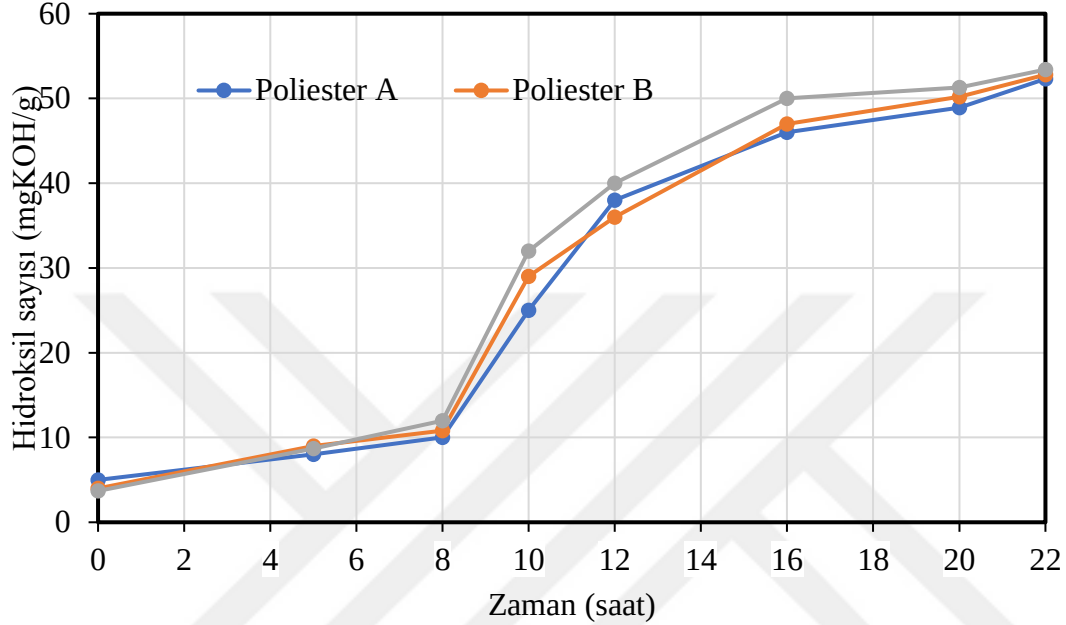


Şekil 5.1. Poliester A-B-C için asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi

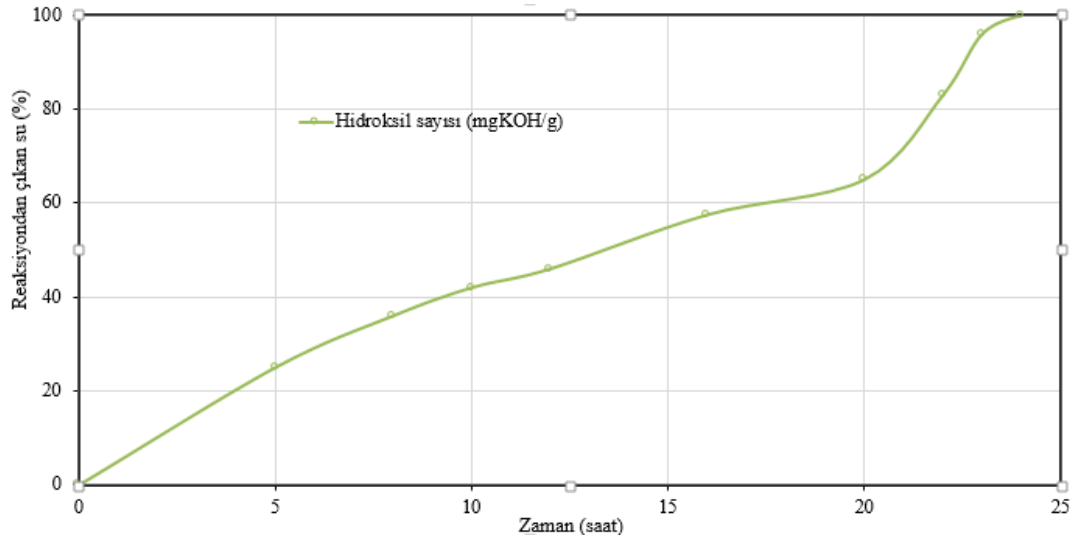
5.1.2. Hidroksil sayıları

Sentezlenen poliesterlerin hidroksil indeks tayinleri ASTM D4662-03 standartına göre yapılmıştır. Poliester A-B-C sentezlerinde kullanılan glikollerin mol oranları belirlenerek hazırlanan poliester formülasyonlarının reaksiyon süresince hidroksil sayıları değişimleri Şekil 5.2’de verilmiştir. Hidroksil sayılarına bakıldığında

glikollerin mol oranlarına göre OH değerleri gözlenmiştir. Hidroksil sayıları su bazlı poliüretan dispersiyon üretilmek istediğinde poliester yapılarının esneklik, sertlik gibi karakterizasyonlarının belirlenmesi aynı zamanda yoğunluk ve asit sayısı gibi değerlerle birlikte önemli bir kriterdir. Sentezlenen Poliester A-B-C numunelerinin hidroksil indeks değerleri 54-58 mg KOH/g olması gerekmektedir.



Şekil 5.2. Poliester A-B-C için hidroksil sayısının reaksiyon süresi ile değişimi



Şekil 5.3. Hidroksil sayısının zamana bağlı değişim grafiği

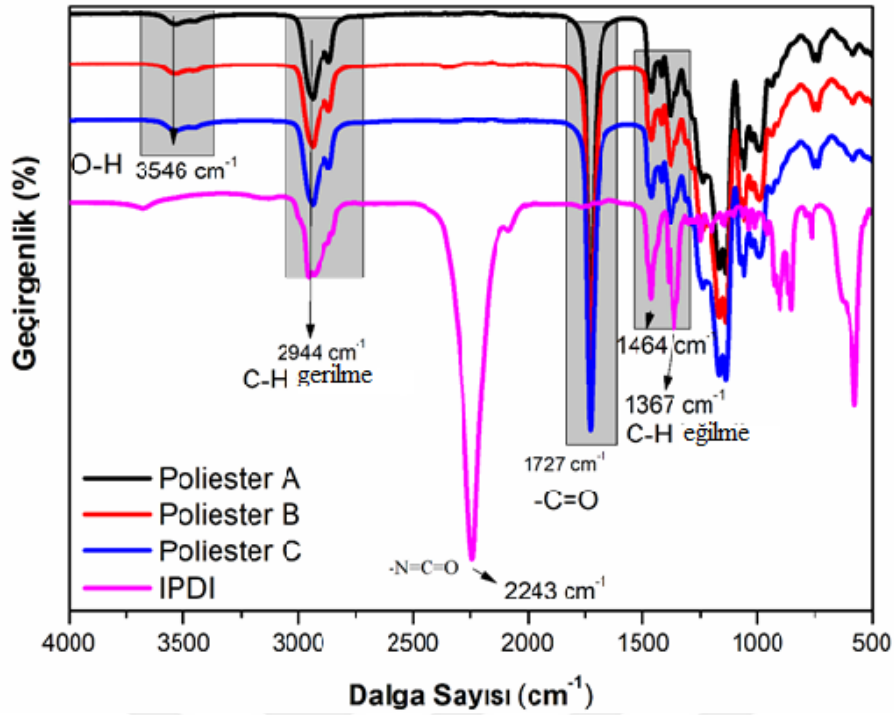
Kuok A.M.E ve çalışma arkadaşları (2019), yaptıkları çalışmada su bazlı poliüretan dispersiyonlarında kullanılan poliesterlerin asit ve hidroksil indekslerinin reaksiyon sırasında belirtilen aralıklar içerisinde olması oldukça önemli olduğunu belirttiler. Oluşan nihai ürünün molekül ağırlığının oluşturulması yapıya sertlik, esneklik gibi karakterlerin kazandırılması kaplaması yapılan cam elyaf ürünlerinde önemli bir kriter olduğunu vurguladılar [122]. Bu yüzden molekül ağırlığı 2000 olan hidroksil indeksi 54-58 mg KOH/g olan poliester sentezinin Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de verilen grafiklerin reaksiyon süresince doğru orantılı bir şekilde reaksiyon mekanizması gereğince belirtilen aralıklara gelmesi oluşturulan poliüretanların izosiyanatlar ile tepkimesinde önemli rol oynamaktadır. Doğru poliester sentezi dispersiyon olacak olan poliüretanın nihai kritik özelliklerinin yanı sıra stabilitesi içinde önemli bir faktördür.

5.1.3. NCO sayıları

Sentezlenen su bazlı poliüretan dispersiyonların NCO indeks tayinleri ASTM D5155 standartına göre yapılmıştır. Bu çalışmada poliester, poliöl ve izosiyanatların varlığında NCO:OH=1.58:1 olarak belirlenen prepolimer yapısının hedeflenen NCO değerine ulaşması sentez mekanizması gereği devam eden zincir uzatıcı ve dispersiyon aşamaları için önemli faktördür. John Y.K ve çalışma arkadaşları (2001), NCO: OH aralığı hedeflenen değerde ölçülmesi durumunda yapıya doğru miktarda zincir uzatıcı ve istenilen katı yüzesinde su ilave edilerek doğru bir su bazlı poliüretan dispersiyon sentezleneceğini bildirdiler. Aynı zamanda prepolimer yapısının NCO değerinin doğru ölçülerek bu doğrultuda eklenen zincir uzatıcı ilavesi yapıya stabilite katarak moleküler zincirde herhangi bir dalgalanma olmayacağını belirttiler. Ürünün stabilite açısından doğru bir poliüretan dispersiyonu elde edileceğini belirttiler [123].

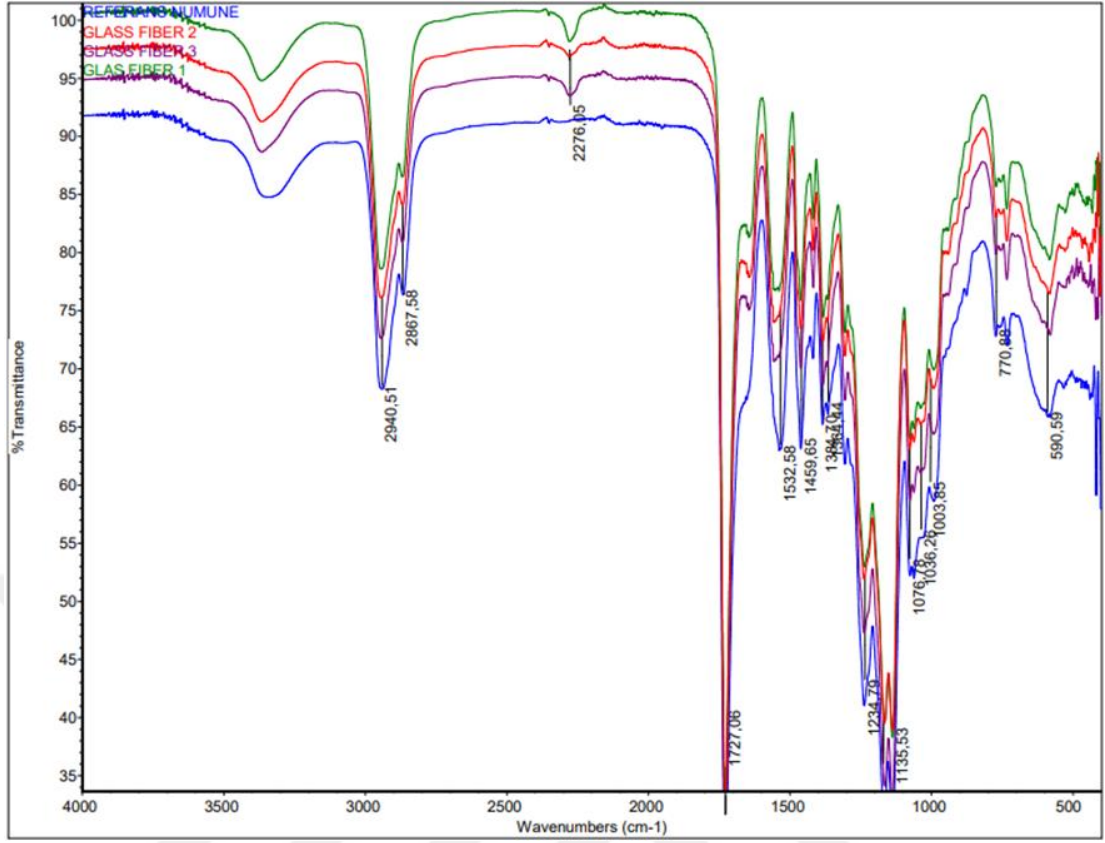
5.2. Sentezlenen Su Bazlı Poliüretan Dispersiyonlarının FT-IR Analizleri

FTIR analizinde Şekil 5.4 ve Şekil 5.5’de THERMO SCIENTIFIC FT-IR Spektrometre NICOLET İS50 marka ve modele sahip cihazda sentezlenen Poliester A-B-C ve IPDI bu polimerizasyondan elde edilen cam elyaf teknolojisinde kullanılmak üzere su bazlı poliüretan dispersiyonlar ile referans alınan numunenin karşılaştırmalı görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.4. Sentezlenen poliester A-B-C ile IPDI FTIR bantları

Sentezlenen poliesterlerin kimyasal yapısı FT-IR analizine göre belirlenmiştir. Şekil 5.4'deki grafikte gösterildiği gibi IPDI'dan gelen 2235 cm^{-1} 'de -N=C=O (izosiyanat) bantı görülmektedir. Poliolden görülen $2944,56\text{ cm}^{-1}$ 'deki O-H piki, 2944 cm^{-1} ve 1461 cm^{-1} 'de poliolden gelen C-H bağlarını görülmektedir. Sentezlenen Poliester A-B-C asit ve alkollerin farklı eşdeğer birim ağırlıkları hesaplanarak formülleri hesaplanarak kondenzasyon polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan Poliester A-B-C için yapılarının aynı olduğu yukarıda belirtilen FT-IR bantlarında görmekteyiz.



Şekil 5.5. Cam elyaf teknolojisinde kullanılmak üzere sentezlenen poliüretan dispersiyonlar ile referans numune FTIR bantları

Sentezlenen poliesterlerin kimyasal yapısı FT-IR analizine göre belirlenmiştir. Şekil 5.4'deki grafikte gösterildiği gibi IPDI'dan gelen 2243 cm^{-1} 'de -N=C=O (izosiyanat) bantı görülmektedir.

Şekil 5.5 de $2940, 2867\text{ cm}^{-1}$ ve 1532 cm^{-1} 'de poliolden gelen C-H bağlarını,

1727 cm^{-1} 'de -C=O ' de poliester poliolden gelen ester bağı,

1532 cm^{-1} 'de simetrik -C-N + asimetrik NH bükülmesinden oluşan bant,

1241 cm^{-1} 'de N-CO-O+C-O-C üretan ve poliöl bağı,

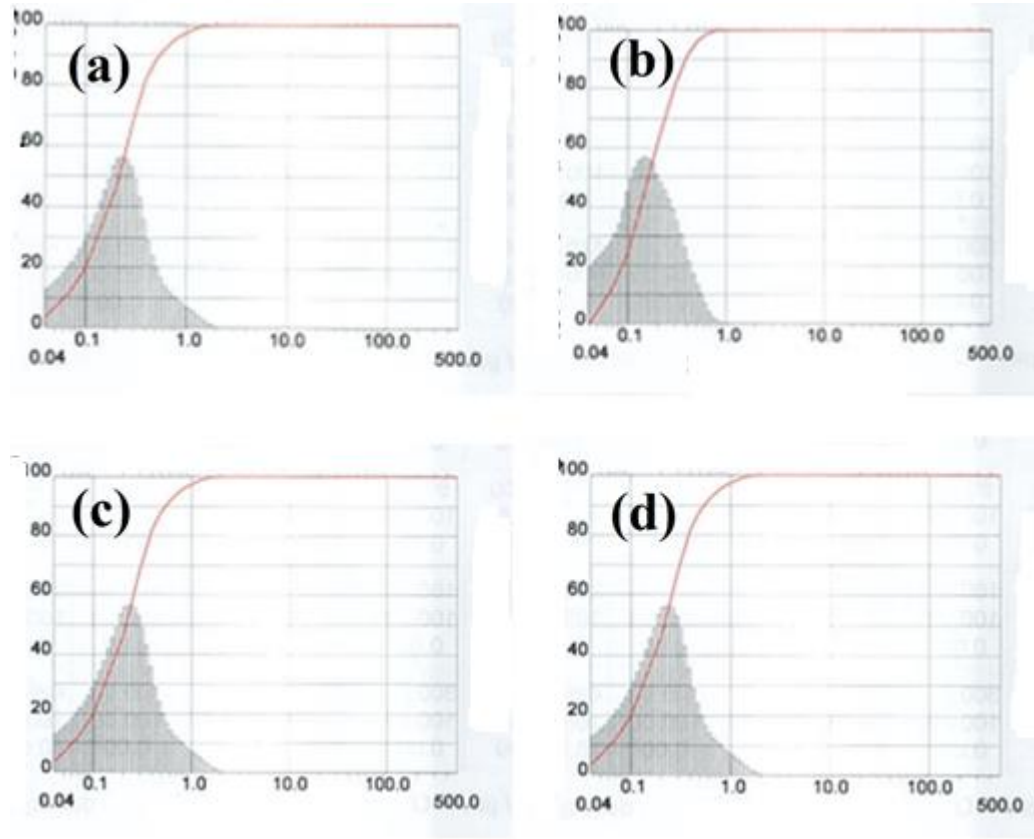
1129 cm^{-1} 'de poliolden gelen asimetrik ve 1003 cm^{-1} simetrik C-O-C gerilmesi poliüretan varlığını kanıtlamaktadır.

Şekil 5.5'de sentezlenen cam elyaf teknolojisinde kullanılmak üzere sentezlenen su bazlı poliüretan dispersiyon 1-2-3 numunelerinin referans numune ile bantlarının aynı dalga boylarında yer aldığını reaksiyonda meydana gelen tepkimenin verimliliğini görmekteyiz. Sentezlenen cam elyaf teknolojisine yönelik su bazlı poliüretan

dispersiyonlar poliester bazlı poliollerin alifatik izosiyanatlar ile tepkimeye girmesinden meydana gelmiştir. Referans alınan numunenin dalga boyları ile karşılaştırdığımızda hazırlanan formüllerin NCO: OH oranının doğru alkol ve asitlerin eşdeğer birim ağırlıkları hesaplandığı görülür.

5.3. Sentezlenen Su Bazlı Poliüretan Dispersiyonlarının PSD Analizleri

Partikül Boyut Analizinde Şekil 5.6 ve Tablo 5.1’de CILAS PSD marka ve modele sahip cihazda Poliester A-B-C ile elde edilen su bazlı poliüretan dispersiyonlarının ve referans alınan numunenin PSD analiz grafikleri %10 çap, %50 çap, %90 çap ve ortalama çap alınarak partikül boyutları μm cinsinden verilmiştir.



Şekil 5.6. Referans-poliester A-B-C numunelerin PSD analizleri

Tablo 5.1. PSD ölçüm değerleri

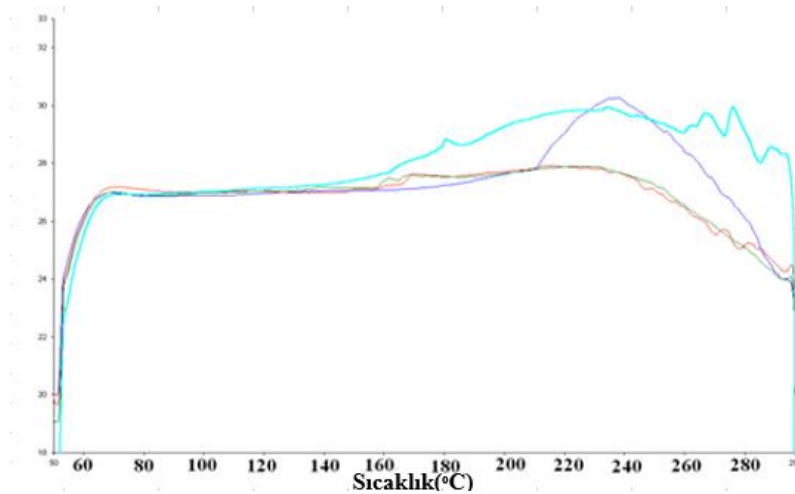
Numune Adı	Numune Miktarı	%50 Çap	Ortalama Çap
Referans PUD	%6	0,21µm	0,28µm
Poliester APUD	%4	0,16µm	0,20µm
Poliester B PUD	%4	0,10µm	0,17µm
Poliester C PUD	%4	0,15µm	0,22µm

5.4. DSC Analizleri

Mekanik özelliklerine bakılarak referans ve sentezlenen üç adet su bazlı poliüretan dispersiyonlarının kaplaması yapılan cam elyafların DSC analizleri yapılmıştır. Bu analizler şekil 5.7’de verilmiştir.

Elde edilen DSC termogramlarında cam elyaf kaplaması için yapılan su bazlı poliüretan dispersiyonlarının Poliester A-B-C ile alifatik izosiyanatın reaksiyonundan elde edilen reaksiyona tamamen girdiği görülmektedir.

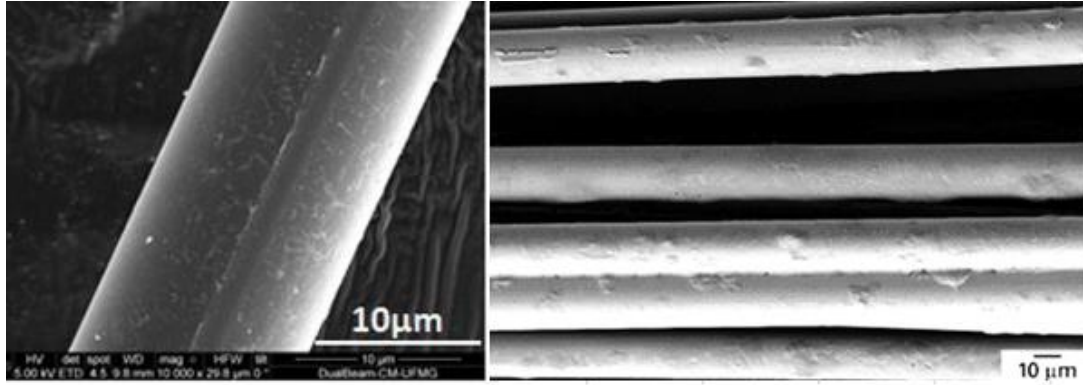
Poliester A-B-C’de reaksiyona girmeden hidroksil grubu kalmış olsaydı 120°C’de kendine ait pikinin olması gerekirdi. Ayrıca termogramlar poliester A-B-C örneklerinde 250°C civarında erime göstermiştir.



Şekil 5.7. Poliester A-B-C DSC diagramları

5.5. Kaplanan Cam Elyafların Yüzey Kesitleri

Sentezlenen su bazlı poliüretan dispersiyonlar cam elyaf ile kaplanarak Şekil 5.8’de SEM cihazından elde edilen görüntüleri verilmiştir.

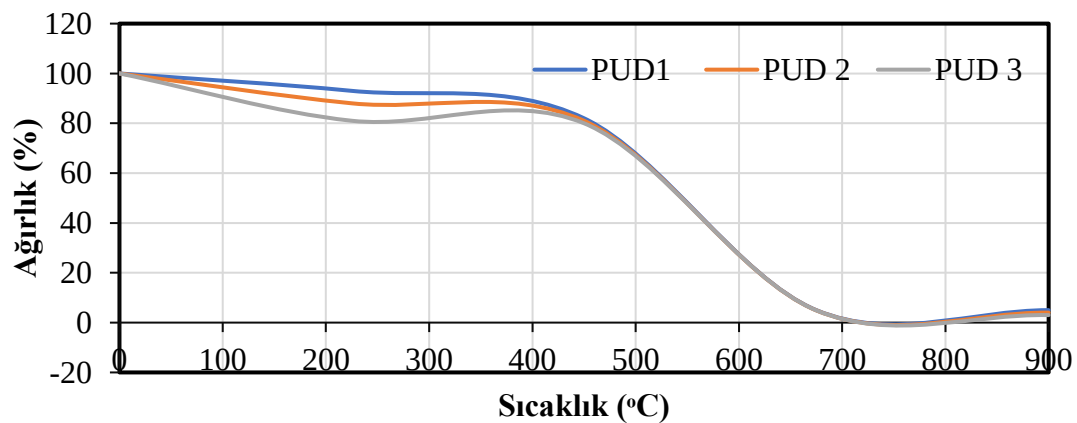


Şekil 5.8. PU dispersiyon kaplı cam elyafarın 10 µm görüntüleri

5.6. TGA Analizleri

Sentezlenen Poliüretan filmlerin TGA analizleri Şekil 5.9’da belirtilmiştir. Grafikte poliester katkısı %12’ye ulaştığında bozunma daha düşük derecelerde başladığı görülmektedir.

Ağırlıkça %90’dan fazla poliester içerenlerde ise bu durum daha belirgin bir şekilde grafikte görülmektedir. Poliesterler inorganik madde içerdiğinden dolayı hızlıca bozunup kalan madde miktarı ise poliester miktarı arttıkça artmaktadır. Bu oluşan tabaka ise yanmazlık derecesine katkıda bulunmaktadır.



Şekil 5.9. Poliüretan filmlerin TGA görüntüsü

5.7. Film Oluşturma zellięi

Cam elyaf kaplamaların su bazlı poliüretan dispersiyonlar ile kaplanmasında çatlak ya da kanal oluşumu tespit edilmemiştir. Kaplama ürünlerinin hazırlanması sırasında oldukça iyi bir karıştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

Yeterli karıştırma gerek bağlayıcı ve dispersiyon karışımı aşamasında, gerekse poliüretan bağlayıcının dispersiyon karışımına ilavesi sırasında yeterli ölçüde sağlanamadığında elde edilen film de de homojenlik sağlanamamaktadır.

Elde edilen fiber yapıların su bazlı poliüretan dispersiyon reçineler ile kaplanması sonrasında ekstrüder ünitelerinde kesimleri yapıldıktan sonraki görüntüler Şekil 5.10’da verilmiştir.



Şekil 5.10. Cam elyaf görüntüleri

5.8. Minimum Film Oluşturma Sıcaklıkları (MFFT)

Oh J.K Anderson ve çalışma arkadaşları (2011), solventli ürünlerin 0°C’nin altında MFFT sıcaklığına sahip olduğunu bildirmişlerdir. Solventsiz ürünler ise MFFT sıcaklıkları daha yüksektir. Elde edilen su bazlı poliüretan dispersiyonların nihai halleri solvent içermediğinden dolayı MFFT değeri daha yüksek olduğunu belirttiler [124].

Cam elyaflar ticari anlamda kompozit malzemelerin temel yapısını oluşturan takviye edici elemanlar olduğundan cam elyafların kaplamasında kullanılan su bazlı poliüretan dispersiyonların oda sıcaklığında film oluşturmaı gerekir.

Sentezlenen poliüretan dispersiyonların cam elyafların kaplamasında gereken MFFT değerlerin ideal sıcaklık aralıkları 15-20 °C olarak belirlenmiştir.

5.9. Sertlik Tayini

König Sertlik cihazından König saniyesi biriminde su bazlı poliüretan dispersiyon reçineleri ile kaplanan cam elyafların sertlik değerleri Tablo 5.2’de verilmiştir. Referans alınan numunenin sertlik derecesi 65,28 König saniye cinsinden gelmiştir.

Tablo 5.2. PU dispersiyon ile kaplanan cam elyafların sertlik dereceleri

Cam Elyaf PU Kaplama	Sertlik(König saniyesi)
PU-1	65,40
PU-2	65,20
PU-3	65,32

5.10. Kimyasal Dayanım Testleri

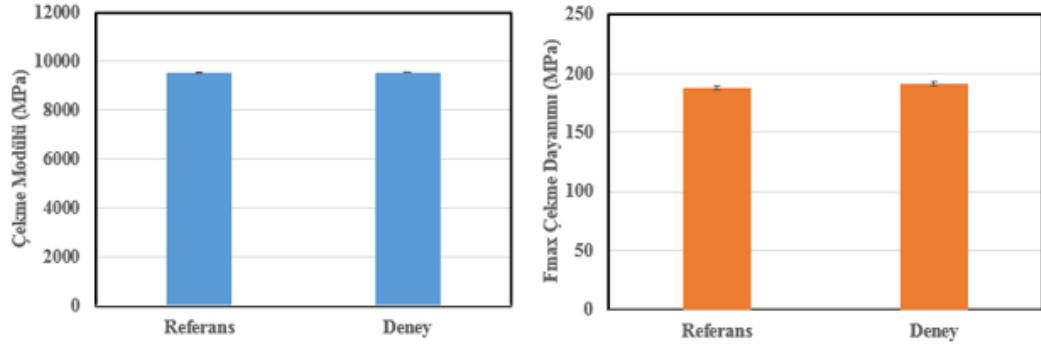
PU Dispersiyonlar ile kaplanan cam elyafların sentezlenen poliüretan dispersiyon reçinelerine göre kimyasal dayanım sonuçları Tablo 5.3’de gösterilmiştir. Özellikle IPA ve Toluene ile yapılan testler esnasında film tabakaları üzerinde gözle görülür tahribat meydana geldiği görülmüştür. Değerlendirme parametreleri ise 5: herhangi bir efekt görülmemiştir, 3: orta derece dayanıklı, 0: tamamen çözülen olarak nitelendirme derecesi yapılmıştır.

Tablo 5.3. Sentezlenen PU dispersiyonların kaplanan cam elyaf yüzeyinde kimyasal dayanım sonuçları

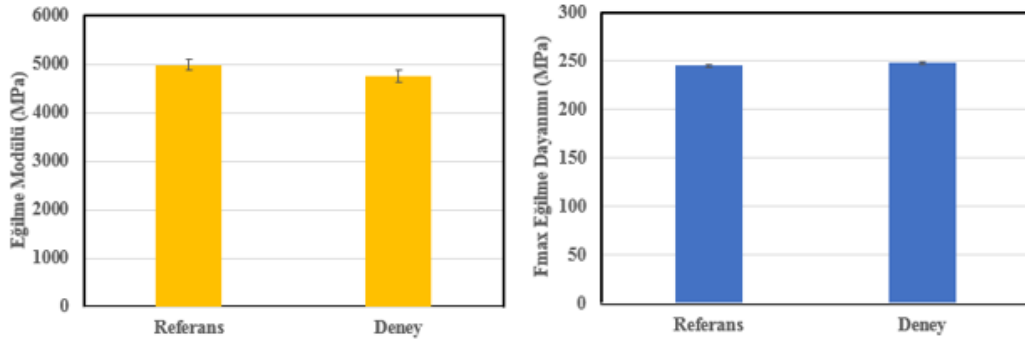
Kimyasal	PU-1	PU-2	PU-3	Referans
Toluene	3	3	3	3
Petrol eteri	5	5	5	5
Etil Alkol	5	5	5	5
IPA	3	3	3	3

5.11. Mekanik Analizler

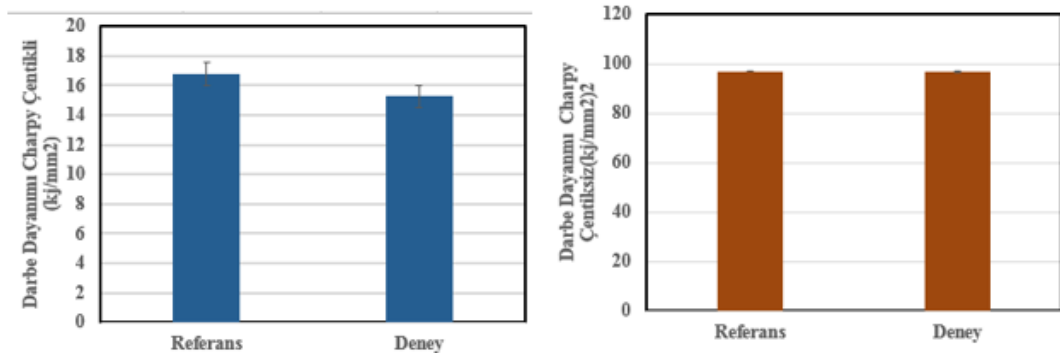
Poliüretan dispersiyonlar ile kaplanan cam elyaf ürünleri, ağırlıkça %30 cam oranında N6 ve N66 matrisleri ile proses edilerek kompozit parça haline getirilmiştir.



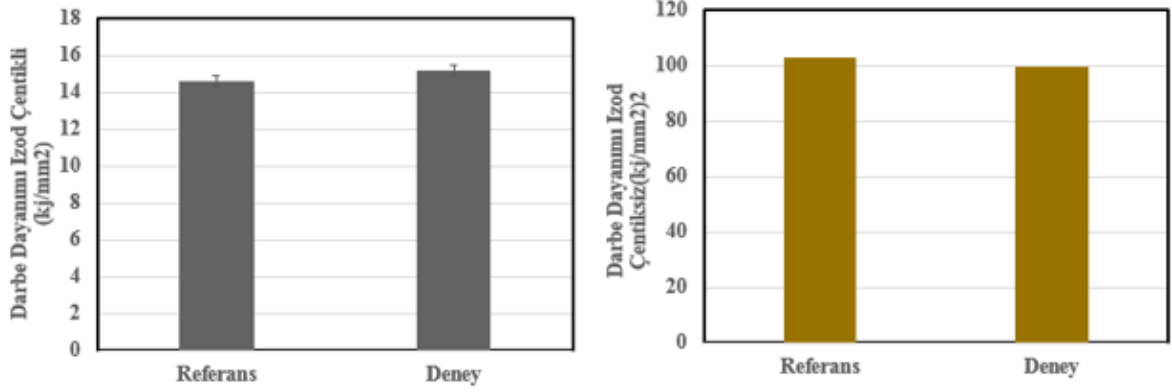
Şekil 5.11. Su bazlı poliüretan dispersiyon ile kaplanan referans ve deney cam elyafların N6 matrisi ile proses edildikten sonraki çekme değerleri



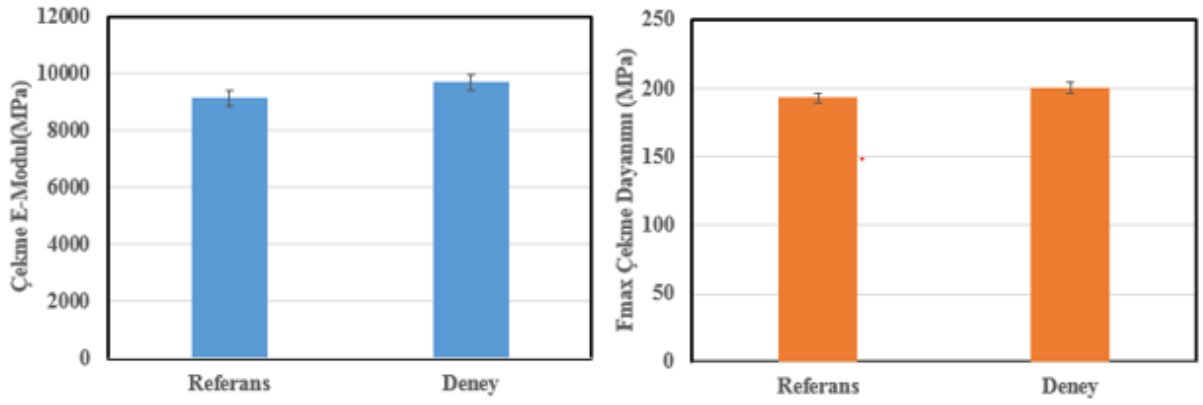
Şekil 5.12. Su bazlı poliüretan dispersiyon ile kaplanan referans ve deney cam elyafların N6 matrisi ile proses edildikten sonraki eğilme değerleri



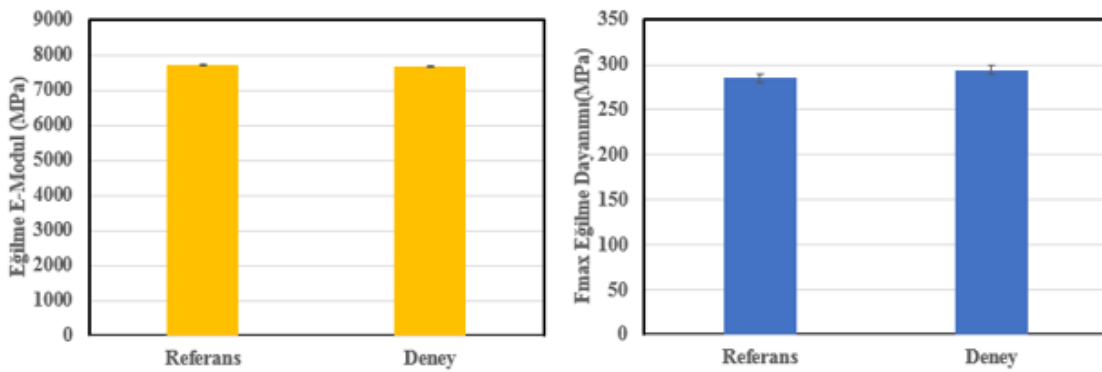
Şekil 5.13. Su bazlı poliüretan dispersiyon ile kaplanan referans ve deney cam elyafların N6 matrisi ile proses edildikten sonraki darbe charpy çentikli ve çentiksiz değerler



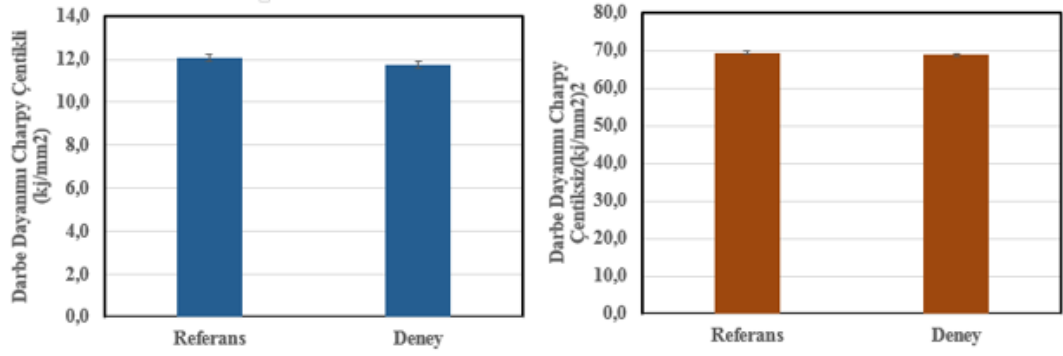
Şekil 5.14. Su bazlı poliüretan dispersiyon ile kaplanan referans ve deney cam elyafların N6 matriks ile proses edildikten sonraki darbe izod çentikli ve çentiksiz değerleri



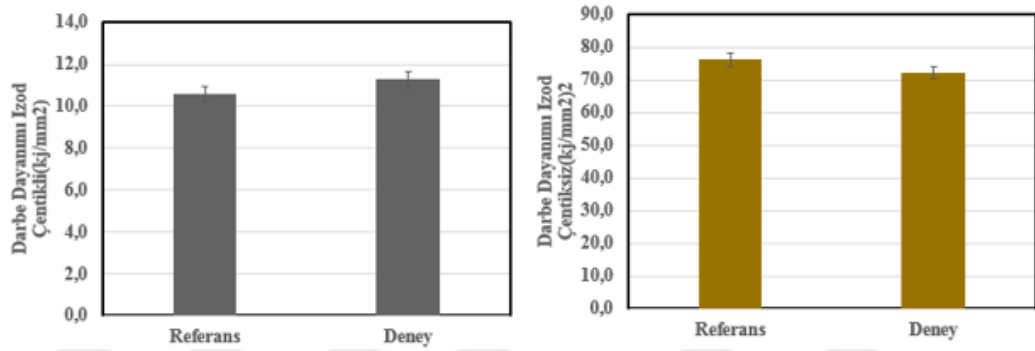
Şekil 5.15. Su bazlı poliüretan dispersiyon ile kaplanan referans ve deney cam elyafların N66 matriks ile proses edildikten sonraki çekme değerleri



Şekil 5.16. Su bazlı poliüretan dispersiyon ile kaplanan referans ve deney cam elyafların N66 matriks ile proses edildikten sonraki eğilme değerleri



Şekil 5.17. Su bazlı poliüretan dispersiyon ile kaplanan referans ve deney cam elyafların N66 matriks ile proses edildikten sonraki darbe charpy çentikli ve çentiksiz değerleri



Şekil 5.18. Su bazlı poliüretan dispersiyon ile kaplanan referans ve deney cam elyafların N66 matriks ile proses edildikten sonraki darbe izod çentikli ve çentiksiz değerleri

Wu L ve çalışma arkadaşları (2017), yaptıkları çalışmada su bazlı poliüretan dispersiyon ile yapılan uygulamaların mekanik ölçümlerinin malzemelerin doğru uygulanabilirliğini gösterilmesi için önemli bir parametre olduğunu bildirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada yanmazlık engelleyici plastikleştiricilerin su bazlı poliüretan dispersiyonlar ile elde edilen filmler üzerinde etkisini incelemişlerdir. Yanmazlık engelleyici plastikleştiricilerin su bazlı poliüretan dispersiyon filmlerinde esnekliği arttığı için plastikleştiriciler kopma oranının arttığını gerilme direncini ise azalttığını bildirmişlerdir. Bu çalışmaya 3 fonksiyonlu hidroksil grubu içeren yapı ile sentezlenen su bazlı poliüretan dispersiyon filmlerinde ise kopma, uzama ve çekme mukavemetlerinin iyileştiğini bildirmişlerdir [125]. Santamaria-Echart ve çalışma arkadaşları (2015), yaptıkları çalışmada su bazlı poliüretan dispersiyon sentezinde kullanılan sert segmentlerin oranı arttırıldıkça kopma uzamasının azaldığı, yumuşak segment oranının artması ile kopma uzamasının arttığını bildirmişlerdir [126].



6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Su bazlı poliüretan dispersiyon temelini oluşturan poliesterin reaksiyon aşaması için esterifikasyon yöntemi ile NPG, 1-6 HDO ve adipik asit ve diğer asit türevleri ile poliester reaksiyon aşaması gerçekleştirildi. Bu esterifikasyon sentezi esnasında sıcaklık 160 °C'den 240 °C'ye kadar kademeli bir şekilde asit ve OH indekslerinin kontrollerine göre arttırıldı. Bu sırada yapılan ester reçinesinin renk stabilitesi ve oksidasyona karşı muhafaza edilmesi için sisteme azot gazı ile besleme yapılmıştır. Bu esterifikasyon sentezinde asit ve alkol reaksiyona girmiştir. Yapılan asit ve hidroksil ölçüm sonuçlarına göre reaksiyon aşamasına son verilmiştir. Üç farklı poliester sentezi ile yapılan Poliester B numunesi ile yapılan su bazlı poliüretan sentezi referans numune en yakın sonuçlar vermiştir. IPDA, burada alifatik izosiyanatlar ve karboksilik asit grubu ile reaksiyona girerek zincir uzatıcı görevi görmüştür. Buradaki karboksilik asit grup yapısından dolayı C=C çift bağlarında değişik zincir uzatıcılar gerekmiştir. Epoksidasyon ve halka açılması gibi reaksiyon yöntemleri ile izosiyanatlar ile üretan bağları oluşturmak için çift bağların hidroksil grupları ile reaksiyona girmesi gerekir. Su bazlı poliüretan dispersiyon sentezi için sentezlenecek olan 2000 molekül ağırlıklı poliester reçinesi ile alifatik izosiyanat reaksiyona sokularak prepolimer ürünü elde edilmiştir. Prepolimer ürününün dispersiyona hazır hale getirmek için ilk önce teorik NCO oranına ulaştıktan sonra sisteme aseton ilave edilerek prepolimer yapısının viskozitesi azaltılmıştır. Sonraki aşamalarda yapıya zincir uzatıcılar eklenerek molekül ağırlığı oluşturulmuş ve en son su ilavesi ile dispersiyon aşaması gerçekleşmiştir. Suda dağılan prepolimer yapısı bu aşamada aseton içerdiğinden dispersiyonu tamamlanan ürünün en son aşamasında asetonun mevcut üründen uzaklaştırılması için rotary evaporator ile asetonun geri kazanımı gerçekleştirildi. Nihai su bazlı poliüretan ürünü çevreye duyarlı, toksik etki yaramayan çevre dostu bir ürün elde edildi.



KAYNAKLAR

- [1] Zhang Chaoqun, Garrison, Thomas, Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites, *Progress in Polymer Science*, vol. 71, 2017
- [2] Wicks D. A, Wicks Z. W. *Prog. Org. Coat*, 41 (1), 2001
- [3] Pires, R.; Laas, H. J. *Surf. Coat. Int*, vol. 85(3), 185, 2002
- [4] Jang, J. Y., Jhon, Y. K., Cheong, I. W., & Kim, J. H. (2002). Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 196(2-3), 135-143
- [5] Szycher, M. *Szycher's Handbook of Polyurethanes*; CRC Press: Boca Raton, FL, 1999
- [6] Jhon, Y. K., Cheong, I. W., & Kim, J. H. (2001). Chain extension study of aqueous polyurethane dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 179(1), 71-78
- [7] Baker, T. *Surf. Coat. Int*, 103–106 (3), 2009.
- [8] Zhou, X., Li, Y., Fang, C., Li, S., Cheng, Y., Lei, W., & Meng, X. (2015). Recent advances in synthesis of waterborne polyurethane and their application in water-based ink: a review. *Journal of Materials Science & Technology*, 31(7), 708-722
- [9] Yıldız, B. (2016). New functional polyols for polyurethanes. (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [10] Honarkar, H. (2018). Waterborne polyurethanes: A review. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(4), 507-516
- [11] Santamaria-Echart, A. , Fernandes, I. , Barreiro, F. , Corcuera, M. A. , & Eceiza, A. (2021). Advances in waterborne polyurethane and polyurethane-urea dispersions and their eco-friendly derivatives: A review. *Polymers*, 13(3), 409
- [12] Jang, J. Y. , Jhon, Y. K., Cheong, I. W., & Kim, J. H. (2002). Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 196(2-3), 135-143
- [13] Patti, A. , & Acierno, D. (2023). Structure-property relationships of waterborne polyurethane (WPU) in aqueous formulations. *Journal of Vinyl and Additive Technology*.
- [14] Cakić, S. M. , Špírková, M. , Ristić, I. S. , B-Simendić, J. K. , Milena, M. , & Poręba, R. (2013). The waterborne polyurethane dispersions based on

polycarbonate diol: Effect of ionic content. *Materials Chemistry and Physics*, 138(1), 277-285

- [15] Lee, J. F., & Chao, D. Y. (1994). On the study of structure property of polypropylene-glycol based polyurethane ionomer. *Colloid and Polymer Science*, 272, 1508-1513
- [16] Guo, L., Huang, S., & Qu, J. (2018). Synthesis and properties of high-functionality hydroxyl-terminated polyurethane dispersions. *Progress in Organic Coatings*, 119, 214-220
- [17] Chu, B., Zhang, L., Qu, Y., Chen, X., Peng, J., Huang, Y., & Qian, Z. (2016). Synthesis, characterization and drug loading property of Monomethoxy-Poly (ethylene glycol)-Poly (ϵ -caprolactone)-Poly (D, L-lactide)(MPEG-PCLA) copolymers. *Scientific Reports*, 6(1), 34069
- [18] Hashimoto, K., Hashimoto, N., Kamaya, T., Yoshioka, J., & Okawa, H. (2011). Synthesis and properties of bio-based polyurethanes bearing hydroxy groups derived from alditols. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49(4), 976-985
- [19] Bizet, B., Grau, É., Cramail, H., & Asua, J. M. (2020). Water-based non-isocyanate polyurethane-ureas (NIPUUs). *Polymer Chemistry*, 11(23), 3786-3799
- [20] Acar, M., Çoban, S., & Hazer, B. (2013). Novel water soluble soya oil polymer from oxidized soya oil polymer and diethanol amine. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 50(3), 287-296
- [21] Honarkar, H., Barmar, M., & Barikani, M. (2016). New sulfonated waterborne polyurethane dispersions: preparation and characterization. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37(8), 1219-1225
- [22] Ramesh, S., Tharanikkarasu, K., Mahesh, G. N., & Radhakrishnan, G. (1998). Synthesis, physicochemical characterization, and applications of polyurethane ionomers: A review
- [23] Chen, R., Zhang, C., & Kessler, M. R. (2014). Anionic waterborne polyurethane dispersion from a bio-based ionic segment. *RSC advances*, 4(67), 35476-35483
- [24] Liang, H., Liu, L., Lu, J., Chen, M., & Zhang, C. (2018). Castor oil-based cationic waterborne polyurethane dispersions: Storage stability, thermo-physical properties and antibacterial properties. *Industrial Crops and Products*, 117, 169-178
- [25] Sardon, H., Irusta, L., Fernández-Berridi, M. J., Luna, J., Lansalot, M., & Bourgeat-Lami, E. (2011). Waterborne polyurethane dispersions obtained by the acetone process: A study of colloidal features. *Journal of Applied Polymer Science*, 120(4), 2054-2062

- [26] Peng, S. J., Jin, Y., Cheng, X. F., Sun, T. B., Qi, R., & Fan, B. Z. (2015). A new method to synthesize high solid content waterborne polyurethanes by strict control of bimodal particle size distribution. *Progress in Organic Coatings*, 86, 1-10
- [27] Akbarian, M., Olya, M. E., Ataefard, M., & Mahdavian, M. (2012). The influence of nanosilver on thermal and antibacterial properties of a 2 K waterborne polyurethane coating. *Progress in Organic Coatings*, 75(4), 344-348
- [28] Yao, Y., Xiao, M., & Liu, W. (2022). Turning things around: from cationic/anionic complexation-induced nanoemulsion instability to toughened water-resistant waterborne polyurethanes. *Journal of Materials Chemistry A*, 10(35), 18408-18421
- [29] Park, S. H., Chung, I. D., Hartwig, A., & Kim, B. K. (2007). Hydrolytic stability and physical properties of waterborne polyurethane based on hydrolytically stable polyol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 305(1-3), 126-131
- [30] Tasić, S. J., Golubović, Z. Z., Petrović, D. V., & Golubović, Đ. Z. (2009). On the applicability of morphometric method for evaluation of the waterborne particles size distribution. In *Proceedings of the 26th Symposium on Advances in Experimental Mechanics* (pp. 227-228)
- [31] Karak N, Vegetable oil-based polyurethanes, 2012
- [32] Manvi Gururaj N, Jagtap Ramanand N, Effect of DMPA content of polyurethane dispersion on coating properties, *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 31(10), 2010
- [33] Sharmin, E., & Zafar, F. (2012). Polyurethane: an introduction. *Polyurethane*, 1, 3-16
- [34] Woods, G., *The ICI Polyurethanes Book*. Wiley, New York, NY, 1987
- [35] Yücedağ F, Antibakteriyel Poliüretan Film Üretimi ve Karakterizasyonu (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006
- [36] Kricheldorf H.R, Nuyken O, Swift G, *Handbook of Polymer Synthesis*, 2005
- [37] Rogers E.M, Long T.E, *Synthetic Methods of Step Growth Polymers, Polyurethanes and Polyureas*, John Wiley&Sons, vol. 210-232, 2003.
- [38] Tsai Y.M, Yu T.L, Tseng Y.H, *Physical Properties of Crosslinked Polyurethane*, *Polymer International*, vol.47, 445-450,1998

- [39] Rahman M, Kim H-D, Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethane Adhesives Containing Different Amount of Ionic Groups (I), *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, 5684–5691, 2006
- [40] Noble K-L, Waterborne Polyurethanes, *Progress in Organic Coatings*, vol.32, 131-136,1997
- [41] Liu, X., Hong, W., & Chen, X. (2020). Continuous production of waterborne polyurethanes: A review. *Polymers*, 12(12), 2875
- [42] Sharmin, E., & Zafar, F. (2012). Polyurethane: an introduction. *Polyurethane*, 1, 3-16
- [43] Javni, I., Zhang, W., & Petrović, Z. S. (2003). Effect of different isocyanates on the properties of soy-based polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(13), 2912-2916
- [44] Brugsch, H. G., & Elkins, H. B. (1963). Toluene di-isocyanate (TDI) toxicity. *New England Journal of Medicine*, 268(7), 353-357
- [45] Du, H., Zhao, Y., Li, Q., Wang, J., Kang, M., Wang, X., & Xiang, H. (2008). Synthesis and characterization of waterborne polyurethane adhesive from MDI and HDI. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(3), 1396-1402
- [46] Guelcher, S. A., Gallagher, K. M., Didier, J. E., Klinedinst, D. B., Doctor, J. S., Goldstein, A. S., & Hollinger, J. O. (2005). Synthesis of biocompatible segmented polyurethanes from aliphatic diisocyanates and diurea diol chain extenders. *Acta Biomaterialia*, 1(4), 471-484
- [47] Suresh, K. I., & Kishanprasad, V. S. (2005). Synthesis, structure, and properties of novel polyols from cardanol and developed polyurethanes. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(13), 4504-4512
- [48] Furtwengler, P., Perrin, R., Redl, A., & Avérous, L. (2017). Synthesis and characterization of polyurethane foams derived of fully renewable polyester polyols from sorbitol. *European Polymer Journal*, 97, 319-327
- [49] Xu, W., Zhao, W., Hao, L., Wang, S., Pei, M., & Wang, X. (2018). Synthesis and characterization of novel fluoroalkyl-terminated hyperbranched polyurethane latex. *Applied Surface Science*, 436, 1104-1112
- [50] Yang, J. M., Lin, H. T., & Lai, W. C. (2002). Properties of modified hydroxyl-terminated polybutadiene based polyurethane membrane. *Journal of Membrane Science*, 208(1-2), 105-117
- [51] Ilmiati, S., Hafiza, J., Fatriansyah, J. F., Kustiyah, E., & Chalid, M. (2018). Synthesis and characterization of lignin-based polyurethane as a potential compatibilizer. *Indonesian Journal of Chemistry*, 18(3), 390-396

- [52] Mohanty, S., & Krishnamurti, N. (1996). Synthesis and characterization of aqueous cationomeric polyurethanes and their use as adhesives. *Journal of applied polymer science*, 62(12), 1993-2003
- [53] Akindoyo, J. O., Beg, M., Ghazali, S., Islam, M. R., Jeyaratnam, N., & Yuvaraj, A. R. (2016). Polyurethane types, synthesis and applications—a review. *Rsc Advances*, 6(115), 114453-114482.
- [54] Liu, B., & Wang, Y. (2014). A novel design for water-based modified epoxy coating with anti-corrosive application properties. *Progress in Organic Coatings*, 77(1), 219-224
- [55] Hong, S. H., & Grubbs, R. H. (2006). Highly active water-soluble olefin metathesis catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 128(11), 3508-3509
- [56] Jhon, Y. K., Cheong, I. W., & Kim, J. H. (2001). Chain extension study of aqueous polyurethane dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 179(1), 71-78
- [57] Sardon, H., Irusta, L., Fernández-Berridi, M. J., Luna, J., Lansalot, M., & Bourgeat-Lami, E. (2011). Waterborne polyurethane dispersions obtained by the acetone process: A study of colloidal features. *Journal of Applied Polymer Science*, 120(4), 2054-2062
- [58] Kim, B. K., & Lee, Y. M. (1994). Aqueous dispersion of polyurethanes containing ionic and nonionic hydrophilic segments. *Journal of applied polymer science*, 54(12), 1809-1815
- [59] Gama, N. V., Ferreira, A., & Barros-Timmons, A. (2018). Polyurethane foams: Past, present, and future. *Materials*, 11(10), 1841
- [60] Liang, Z., Zhu, J., Li, F., Wu, Z., Liu, Y., & Xiong, D. (2021). Synthesis and properties of self-crosslinking waterborne polyurethane with side chain for water-based varnish. *Progress in Organic Coatings*, 150, 105972
- [61] Yin, Y., Muhammad, Y., Zeng, X., Yang, J., Li, J., Yang, S., ... & Subhan, S. (2018). Synthesis and properties of octadecylamine-graphene oxide modified highly hydrophobic waterborne polyurethane emulsion. *Progress in Organic Coatings*, 125, 234-241
- [62] Malkappa, K., & Jana, T. (2015). Hydrophobic, water-dispersible polyurethane: role of polybutadiene diol structure. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(30), 7423-7435
- [63] Malkappa, K., Rao, B. N., & Jana, T. (2016). Functionalized polybutadiene diol based hydrophobic, water dispersible polyurethane nanocomposites: Role of organo-clay structure. *Polymer*, 99, 404-416

- [64] Li, J., Zheng, W., Zeng, W., Zhang, D., & Peng, X. (2014). Structure, properties and application of a novel low-glossed waterborne polyurethane. *Applied Surface Science*, 307, 255-262
- [65] Malik, M., & Kaur, R. (2018). Influence of aliphatic and aromatic isocyanates on the properties of poly (ether ester) polyol based PU adhesive system. *Polymer Engineering & Science*, 58(1), 112-117
- [66] Van Maris, R., Tamano, Y., Yoshimura, H., & Gay, K. M. (2005). Polyurethane catalysis by tertiary amines. *Journal of cellular plastics*, 41(4), 305-322
- [67] Yong, Q., Nian, F., Liao, B., Guo, Y., Huang, L., Wang, L., & Pang, H. (2017). Synthesis and surface analysis of self-matt coating based on waterborne polyurethane resin and study on the matt mechanism. *Polymer Bulletin*, 74, 1061-1076
- [68] Sukhawipat, N., Minanandana, T., Puksuwan, K., Saengdee, L., Nakaramontri, Y., Sosa, N., & Saetung, N. (2022). Effects of water hyacinth fiber size on sound absorption properties of advanced recycled palm oil-based polyurethane foam composite. *Materials Today: Proceedings*, 52, 2409-2413
- [69] Xiao, Y., Fu, X., Zhang, Y., Liu, Z., Jiang, L., & Lei, J. (2016). Preparation of waterborne polyurethanes based on the organic solvent-free process. *Green Chemistry*, 18(2), 412-416
- [70] Wei, Y. Y., Luo, Y. W., Li, B. F., & Li, B. G. (2005). Phase inversion of UV-curable anionic polyurethane in the presence of acetone solvent. *Colloid and Polymer Science*, 283, 1289-1297
- [71] He, L., & Sun, D. (2013). Synthesis of high-solid content sulfonate-type polyurethane dispersion by pellet process. *Journal of applied polymer science*, 127(4), 2823-2831
- [72] Wei, Y. Y., Luo, Y. W., Li, B. F., & Li, B. G. (2005). Phase inversion of UV-curable anionic polyurethane in the presence of acetone solvent. *Colloid and Polymer Science*, 283, 1289-1297
- [73] Sardon, H., Irusta, L., Fernández-Berridi, M. J., Lansalot, M., & Bourgeat-Lami, E. (2010). Synthesis of room temperature self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES). *Polymer*, 51(22), 5051-5057
- [74] Xu, W., Zhao, W., Hao, L., Wang, S., Pei, M., & Wang, X. (2018). Synthesis and characterization of novel fluoroalkyl-terminated hyperbranched polyurethane latex. *Applied Surface Science*, 436, 1104-1112
- [75] Zhang, S., Cheng, L., & Hu, J. (2003). NMR studies of water-borne polyurethanes. *Journal of applied polymer science*, 90(1), 257-260

- [76] Sun, Yenan, Can Zhao, and Jijun Xiao. "Reparation and Characterization of Water-borne Polyurethane Based on PCDL or (and) PCL Prepolymer." AIP Conference Proceedings. Vol. 1864. No. 1. AIP Publishing LLC, 2017
- [77] Feng, J., Lu, Q., Tan, W., Chen, K., & Ouyang, P. (2019). The influence of the NCO/OH ratio and the 1, 6-hexanediol/dimethylol propionic acid molar ratio on the properties of waterborne polyurethane dispersions based on 1, 5-pentamethylene diisocyanate. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 13, 80-89
- [78] Sun, L., & Jiang, H. (2023). Design, Preparation and Properties of Polyurethane Dispersions via Prepolymer Method. *Molecules*, 28(2), 625
- [79] Hu, S., Luo, X., & Li, Y. (2015). Production of polyols and waterborne polyurethane dispersions from biodiesel-derived crude glycerol. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(6)
- [80] Kozakiewicz, J. (2015). Developments in aqueous polyurethane and polyurethane-acrylic dispersion technology. Part I. Polyurethane dispersions. *Polimery*, 60
- [81] Pandya, H., & Mahanwar, P. (2020). Fundamental insight into anionic aqueous polyurethane dispersions. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 3(3), 102-110
- [82] Noble, K. L. (1997). Waterborne polyurethanes. *Progress in organic coatings*, 32(1-4), 131-136
- [83] Zafar, F., Ghosal, A., Sharmin, E., Chaturvedi, R., & Nishat, N. (2019). A review on cleaner production of polymeric and nanocomposite coatings based on waterborne polyurethane dispersions from seed oils. *Progress in Organic Coatings*, 131, 259-275
- [84] Sukhawipat, N., Saetung, N., Pilard, J. F., Bistac, S., & Saetung, A. (2018). Synthesis and characterization of novel natural rubber based cationic waterborne polyurethane—Effect of emulsifier and diol class chain extender. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(3), 45715
- [85] Liu, C., Yin, Q., Li, X., Hao, L., Zhang, W., Bao, Y., & Ma, J. (2021). A waterborne polyurethane-based leather finishing agent with excellent room temperature self-healing properties and wear-resistance. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 4, 138-149
- [86] Vincent, B. J., & Natarajan, B. (2013). Waterborne polyurethane from polycaprolactone and tetramethylxylene diisocyanate: Synthesis by varying NCO/OH ratio and its characterization as wood coatings. *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 2014
- [87] Fang, C., Zhou, X., Yu, Q., Liu, S., Guo, D., Yu, R., & Hu, J. (2014). Synthesis and characterization of low crystalline waterborne polyurethane for

potential application in water-based ink binder. *Progress in Organic Coatings*, 77(1), 61-71

- [88] Cheng, Z., Li, Q., Yan, Z., Liao, G., Zhang, B., Yu, Y., ... & Xu, Z. (2019). Design and synthesis of novel aminosiloxane crosslinked linseed oil-based waterborne polyurethane composites and its physicochemical properties. *Progress in Organic Coatings*, 127, 194-201
- [89] Jhon, Y. K., Cheong, I. W., & Kim, J. H. (2001). Chain extension study of aqueous polyurethane dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 179(1), 71-78
- [90] Perez-Liminana, M. A., Arán-Aís, F., Torró-Palau, A. M., Orgilés-Barceló, A. C., & Martín-Martínez, J. M. (2005). Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 25(6), 507-517
- [91] Sugano, Shunji, et al. "Preparation of aqueous polyurethane dispersions using aromatic diisocyanate." *Macromolecular symposia*. Vol. 239. No. 1. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2006
- [92] Kim B, Aqueous polyurethane dispersions, *Colloid and Polymer Science*, vol. 274(7), 1996
- [93] Stirna U, Fridrihsone-Girone A, Yakushin V, Vilsone D, Processing and properties of spray-applied, 100% solids polyurethane coatings from rapeseed oil polyols, *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 11(3), 2014
- [94] Lu Y, Larock R, Soybean oil-based, aqueous cationic polyurethane dispersions: Synthesis and properties, *Progress in Organic Coatings*, vol. 69(1), 2010
- [95] Cevahir, A. (2017). Glass fibers. In *Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites* (pp. 99-121). Woodhead Publishing
- [96] Thomason, J. (2020). A review of the analysis and characterisation of polymeric glass fibre sizings. *Polymer Testing*, 85, 106421
- [97] Nasrullah, M. J., Bahr, J. A., Gallagher-Lein, C., Webster, D. C., Roesler, R. R., & Schmitt, P. (2009). Automated parallel polyurethane dispersion synthesis and characterization. *Journal of Coatings Technology and Research*, 6, 1-10
- [98] Wang, C., Fang, J., Liu, T., Ji, C., & Li, S. (2015). Synthesis of waterborne polyurethane dispersions with glycolized product from pet waste: Effect of hard segment content on its properties. *Polymer Science Series B*, 57(5), 434-443
- [99] Wang, C., Fang, J., Liu, T., Ji, C., & Li, S. (2015). Synthesis of waterborne polyurethane dispersions with glycolized product from pet waste:

Effect of hard segment content on its properties. *Polymer Science Series B*, 57(5), 434-443

- [100] Yang, Z., & Wu, G. (2020). Effects of soft segment characteristics on the properties of biodegradable amphiphilic waterborne polyurethane prepared by a green process. *Journal of Materials Science*, 55(7), 3139-3156
- [101] Förster, T., Scheffler, C., Mäder, E., & Bellmann, C. Tailoring and evaluating fibres and composite interphases: current approaches. In 21st International Conference on Composite Materials Xi'an (pp. 20-25)
- [102] Thomason, J. L., Vlug, M. A., Schipper, G., & Krikor, H. G. L. T. (1996). Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: Part 3. Strength and strain at failure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 27(11), 1075-1084
- [103] Scaffaro, R., Di Bartolo, A., & Dintcheva, N. T. (2021). Matrix and filler recycling of carbon and glass fiber-reinforced polymer composites: A review. *Polymers*, 13(21), 3817
- [104] Thomason, J. L. (2019). Glass fibre sizing: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 127, 105619
- [105] Ismoilov, K., Akram, W., Chauhan, S., Ergasheva, K., Artikboeva, R., Islomova, Z., & Quan, H. (2019). Synthesis and evaluation of properties of a novel cationic waterborne polyurethane finishing agent. *J. Chem. Eng. Process. Technol*, 10, 398
- [106] Yang, X. (2015). Synthesis and properties of novel non-ionic polyurethane dispersion based on hydroxylated tung oil and alicyclic isocyanates. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 3(01), 88
- [107] Singh, P., Kaushik, A., & Gupta, P. (2006). Characterization of short glass fiber-reinforced castor oil-based polyurethane polystyrene interpenetrating networks. *International Journal of Polymeric Materials*, 55(5), 359-372
- [108] Kobayashi, S. (2010). Lipase-catalyzed polyester synthesis—a green polymer chemistry. *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, 86(4), 338-365
- [109] Garrison Thomas F, Kessler Michael R, Larock Richard C, Effects of unsaturation and different ring-opening methods on the properties of vegetable oil-based polyurethane coatings, *Polymer*, vol. 55(4), 2014
- [110] Halacheva, N., & Novakov, P. (1995). Preparation of oligoester diols by alcoholic destruction of poly (ethylene terephthalate). *Polymer*, 36(4), 867-874
- [111] Bera, S., Rout, T. K., Udayabhanu, G., & Narayan, R. (2016). Water-based & eco-friendly epoxy-silane hybrid coating for enhanced corrosion

protection & adhesion on galvanized steel. *Progress in Organic Coatings*, 101, 24-44

- [112] Heikka, R. A., Immonen, K. T., Minkkinen, P. O., Paatero, E. Y., & Salmi, T. O. (1997). Determination of acid value, hydroxyl value and water content in reactions between dicarboxylic acids and diols using near-infrared spectroscopy and non-linear partial least squares regression. *Analytica chimica acta*, 349(1-3), 287-294
- [113] Kardash, E., & Tur'yan, Y. I. (2005). Acid value determination in vegetable oils by indirect titration in aqueous-alcohol media. *Croatica Chemica Acta*, 78(1), 99-103
- [114] Hartman, L., Lago, R. C., Azeredo, L. C., & Azeredo, M. A. (1987). Determination of hydroxyl value in fats and oils using an acid catalyst. *Analyst*, 112(2), 145-147
- [115] Chalasani, S. R. K., Dewasthale, S., Hablot, E., Shi, X., Graiver, D., & Narayan, R. (2013). A spectroscopic method for hydroxyl value determination of polyols. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90, 1787-1793
- [116] Marand, Å., Dahlin, J., Karlsson, D., Skarping, G., & Dalene, M. (2004). Determination of technical grade isocyanates used in the production of polyurethane plastics. *Journal of environmental monitoring*, 6(7), 606-614
- [117] Sohail, M., Naz, R., & Abdelsalam, S. I. (2020). Application of non-Fourier double diffusions theories to the boundary-layer flow of a yield stress exhibiting fluid model. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 537, 122753
- [118] Shekunov, B. Y., Chattopadhyay, P., Tong, H. H., & Chow, A. H. (2007). Particle size analysis in pharmaceuticals: principles, methods and applications. *Pharmaceutical research*, 24, 203-227
- [119] Flynn, J. H. (1993). Analysis of DSC results by integration. *Thermochimica acta*, 217, 129-149
- [120] Crockett, S. A. (2012). A five-step guide to conducting SEM analysis in counseling research. *Counseling Outcome Research and Evaluation*, 3(1), 30-47
- [121] Broido, A. (1969). A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 7(10), 1761-1773
- [122] Kuok, A. M. E., Sipaut, C. S., & Sundang, M. (2019, November). Synthesis and characterisation of new water-based polyurethane dispersion via solvent-free prepolymer mixing process. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1358, No. 1, p. 012039). IOP Publishing.

- [123] Jhon, Y. K., Cheong, I. W., & Kim, J. H. (2001). Chain extension study of aqueous polyurethane dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 179(1), 71-78.
- [124] Oh, J. K., Anderson, J., Erdem, B., Drumright, R., & Meyers, G. (2011). Selection of coalescing solvents for coatings derived from polyurethane dispersions utilizing high throughput research methods. *Progress in Organic Coatings*, 72(3), 253-259.
- [125] Wu, L., Guo, J., & Zhao, S. (2017). Flame-retardant and crosslinking modification of MDI-based waterborne polyurethane. *Polymer Bulletin*, 74, 2099-2116.
- [126] Santamaria-Echart, A., Arbelaiz, A., Saralegi, A., Fernández-d'Arlas, B., Eceiza, A., & Corcuera, M. A. (2015). Relationship between reagents molar ratio and dispersion stability and film properties of waterborne polyurethanes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 482, 554-561.



ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Yalova’da tamamladı. 2011 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümünden 2017 yılında mezun oldu. 2017 yılından beri Frimpeks Kimya Etiket Sanayi ve A.Ş.’de PUR Ar-Ge Yöneticisi olarak çalışmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

Ayşe Begüm CURA, Mithat ÇELEBİ; “Cam elyaf yüzey kaplamaları için su bazlı poliüretan dispersiyonların sentezi ve karakterizasyonu”; 4th International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences on 10-13 November in 2022 (ICAENS 2022)

