

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI YENİ POLİÜRETAN KAPLAMA MALZEMELERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

Özgür PAMİR

DOKTORA TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

Danışman
Prof. Dr. Feray AYDOĞAN

Şubat, 2022

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI YENİ POLİÜRETAN KAPLAMA MALZEMELERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI**

Özgür PAMİR tarafından hazırlanan tez çalışması 01.02.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı, Organik Kimya Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Feray AYDOĞAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Feray AYDOĞAN, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Zühal TURGUT, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK, Üye

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Çiğdem YOLAÇAN, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nihal ONUL, Üye

İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa

Danışmanım Prof. Dr. Feray AYDOĞAN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Bazı Yeni Poliüretan Kaplama Malzemelerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Uygulamaları başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Özgür PAMİR

İmza

Aileme, kızlarıma

ve

biricik eşime

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması sırasında 2018 yılında aramızdan ayrılan Sayın Prof. Dr. Nüket ÖCAL'a danışmanlığımı yaptığı süre içerisinde benden hiçbir yardımını esirgemediği için, hastalığının tedavi sürecinde bile bilgi, tecrübe ve birikimlerini benimle paylaştığı için sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım. Nurlar içinde uyusun.

Sayın Prof. Dr. Nüket ÖCAL'ın vefatından sonra, tez çalışmamın kalan kısmında beni öğrencisi olarak kabul etme inceliğini gösteren, bana bilgi ve tecrübeleriyle her daim yardımcı olan, tezimin bu aşamaya gelmesi için deneyimlerini benden esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Feray AYDOĞAN'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Prof. Dr. Nüket Öcal ile tanışmamı sağlayan, doktora çalışmalarım için beni Yıldız Teknik Üniversitesi'ne yönlendiren, TÜBİTAK'ta çalıştığım süre içerisinde her türlü bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan Sayın Doç.Dr. Emel MUSLUOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda laboratuvar ve analiz cihazlarını kullandığım, Uras Kimya Tekstil'in sahibi Sayın Murat ÖZAVŞAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansımı birtirdikten sonra doktora yapmam konusunda beni ikna ve teşvik eden, çalışmalarım boyunca beni destekleyen her daim bana yardımcı olan sevgili eşim Figen HASRET PAMİR'e sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Özgür PAMİR

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
TABLO LİSTESİ	xv
ÖZET	xvi
ABSTRACT	xviii
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	3
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	5
2 POLİÜRETANLAR	6
2.1 Giriş	6
2.2 Poliüretan Bileşenleri	6
2.2.1 İzosiyanatlar.....	6
2.2.2 Polioller.....	9
2.2.3 Katalizörler.....	14
2.2.4 Zincir Büyütücüler.....	20
2.2.5 Yüzey Aktif Maddeler	21
2.2.6 Şişirici Ajanlar	23
2.3 Poliüretanların Uygulama Alanları	26
2.3.1 Termoplastik Poliüretanlar	26
2.3.2 Esnek (Flexible) Poliüretan Köpükler	27
2.3.3 Sert (Rigid) Poliüretan Köpükler	27
2.3.4 Su Bazlı Poliüretanlar.....	27
3 SU BAZLI POLİÜRETANLAR	28
3.1 Giriş	28
3.2 WPUD'ların Üretim Yöntemleri	28
3.2.1 Prepolimer Metodu	29
3.2.2 Eriyik Dispersiyon Metodu	29
3.2.3 Ketimin-Ketazin Metodu.....	30
3.2.4 Aseton Metodu	30

3.3	WPUD Sentezinde Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri	31
3.3.1	Diizosiyanatlar	32
3.3.2	Polioller.....	33
3.3.3	Disperse Edici Ajanlar.....	34
3.3.4	Kısa Zincirli Polioller	37
3.3.5	Zincir Büyütücüler.....	37
3.3.6	Sert-Yumuşak Kısımlar ve NCO/OH Mol Oranı	38
4	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	40
4.1	Giriş	40
4.2	Sentez Çalışmaları.....	40
4.2.1	Sentez Çalışmalarında Kullanılan Kimyasal Maddeler	40
4.2.2	Sentez Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddelerin Kurutulması.....	41
4.2.3	WPUD'ların Sentezi.....	41
4.3	Karakterizasyon Çalışmaları.....	46
4.3.1	WPUD Filmlerin Hazırlanması.....	46
4.3.2	Karakterizasyon Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler	46
4.4	Uygulama Çalışmaları	50
4.4.1	WPUD'lar ile Beyaz Baskı Patı Karışımları Hazırlanması	50
4.4.2	Hazırlanan BBP Karışımlarının Serigrafi Yöntemi ile Uygulanması.....	51
4.4.3	Serigrafi Yöntemi ile Uygulanan Kumaşların Deformasyon Testleri	51
5	SONUÇ VE ÖNERİLER	52
5.1	Giriş	52
5.2	WPUD'ların Sıvı Hallerine Yapılan Testler	53
5.2.1	Viskozite ve Ortalama Tanecik Boyutu Ölçümleri.....	53
5.2.2	pH	58
5.2.3	Katı Değeri	58
5.2.4	Kolloidal Stabilite	59
5.2.5	Uzun Dönem Dispersiyon Stabilesi.....	61
5.3	Film Halindeki WPUD'lara Yapılan Testler	70
5.3.1	FTIR Analizleri	70
5.3.2	Moleküler Ağırlık Ölçümleri	72

5.3.3	Termogravmetrik Analiz Ölçümleri	73
5.3.4	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Ölçümleri	77
5.3.5	Yüzey Morforlojisi Ölçümleri.....	81
5.3.6	Su Absorbsiyonu Ölçümleri	84
5.3.7	Çekme ve Kopma Testleri	85
5.3.8	Temas Açısı Ölçümleri.....	86
5.3.9	Shore A Sertliği Ölçümleri.....	87
5.4	Uygulama Çalışmaları	88
5.4.1	WPUD'lar ile Hazırlanan Beyaz Baskı Patı (BBP) Karışımları Sonuçları	88
5.4.2	Deformasyon Test Sonuçları.....	89
5.5	Sonuçlar.....	90
KAYNAKÇA		93
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR		98

SİMGE LİSTESİ

Å	Ångström
cPs	Centipoise
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
Hz	Herz
NCO	İzosiyanat
μL	Mikrolitre
μm ²	Mikrometrekare
Mw	Molekül Ağırlığı
N	Normalite
xi	Ortalama Geri Saçılım
kgf/cm ²	Santimetrekare Başına Kilogram Kuvvet
TgSS	Yumuşak Kısım Camsı Geçiş Sıcaklığı

KISALTMA LİSTESİ

AFM	Atomic Force Microscope
BBP	Beyaz Baskı Patı
BS	Back Scattering
CASE	Coating, Adhesive, Sealant and Elastomer
CFCs	Kloro Floro Karbonlar
DBTL	Dibütildilaurat
DMPA	Dimetilol Propanoik Asit
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTG	Differential Thermo Gravimetry
EO	Etilen Oksit
FPUs	Flexible Poliüretanlar
FTIR	Fourier Transform Infrared
GPC	Gel Permeation Chromatography
GWP	Global Warming Potential
HCs	Hidrokarbonlar
HCFCs	Hidrokloro Floro Karbonlar
HDO	1,6-Hekzandiol
HFCs	Hidrofloro Karbonlar
HYD	Hidrazin Hidrat
IPDI	İzoforondiizosiyanat
MDI	Metandifenildiizosiyanat
NID	Noniyonik Diol
ODP	Ozone Depletion Potential
PCL	Polikaprolakton
PDI	Polydispersity Index
PDMS	Polidimetil Siloksan
PEG	Polietilen Glikol
PHA	Poliheksametilen Adipat
PMDI	Polimerik Metandifenildiizosiyanat
PO	Propilen Oksit

PPG	Polipropilen Glikol
PTMG	Politetrametilen Eter Glikol
PU	Poliüretan
RPU's	Rijit Poliüretanlar
SA	Su Absorbsiyonu
SPUs	Solvent Bazlı Poliüretanlar
TDI	Toulendiizosiyanat
TEA	Trietilamin
TGA	Thermo Gravimetric Analysis
THF	Tetrahidrofuran
TMP	Trimetilol Propan
TPUs	Termoplastik Poliüretanlar
TSI	Turbiscan Stability Index
UV	Ultraviyole
WPUD	Su Bazlı Poliüretan Dispersiyon

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Poliüretanın genel yapısı	1
Şekil 1.2 Üretan oluşum reaksiyonu	1
Şekil 1.3 Poliüretan oluşum reaksiyonu	1
Şekil 1.4 Dünya genelinde poliüretan üretimi.....	2
Şekil 1.5 Noniyonik ve anyonik hidrofilik monomerler	4
Şekil 2.1 İzosiyanat fonksiyonel grubunun rezonans yapıları.....	6
Şekil 2.2 Aktif hidrojen bileşiğinin izosiyanat ile tepkimesi.....	7
Şekil 2.3 İzosiyanatların farklı aktif hidrojen bileşikleriyle verdiği tepkimeler	7
Şekil 2.4 TDI'nın 2,6 ve 2,4 izomerleri.....	8
Şekil 2.5 MDI ve PMDI'nın yapısı.....	9
Şekil 2.6 Bazı alifatik yapıları diizosiyanatlar.....	9
Şekil 2.7 Poliollerin molekül ağırlığı, hidroksil sayısı ve fonksiyonallite ilişkisi.....	10
Şekil 2.8 1,2-Propandiol bazlı polieter poliolün genel reaksiyonu.....	10
Şekil 2.9 Tetrahidrofuranın katyonik polimerizasyonu	11
Şekil 2.10 Poliester poliolün polikondenzasyon tepkimesi ile elde edilmesi	11
Şekil 2.11 Poliester poliolün sentezinde kullanılan bazı önemli hammaddeler ..	12
Şekil 2.12 Polikaprolakton poliol üretim tepkimesi.....	13
Şekil 2.13 Dimetil karbonattan polikarbonat poliol üretimi	13
Şekil 2.14 Poliakrilat poliolün genel yapısı	14
Şekil 2.15 Poliakrilat poliol üretiminde kullanılan bazı önemli monomerler.....	14
Şekil 2.16 Poliüretan ürünlerinde büzülme ve çökme	16
Şekil 2.17 Baker mekanizması	16
Şekil 2.18 Farka Mekanizması	17
Şekil 2.19 Bazı tersiyer amin yapıları katalizörler	17
Şekil 2.20 DBTL ve SnOCT'in kimyasal yapıları	18
Şekil 2.21 İzosiyanat-katalizör etkileşimi ile oluşan üretan bileşiği mekanizması	18
Şekil 2.22 Alkol-katalizör etkileşimi ile oluşan üretan bileşiği mekanizması	19
Şekil 2.23 Bazı önemli trimerizasyon katalizörleri	19
Şekil 2.24 İzosiyanurat oluşum mekanizması	19

Şekil 2.25 Poliüretan polimerdeki sert ve yumuşak kısımlar	21
Şekil 2. 26 Polidimetilsiloksan (PDMS) yapısı.....	21
Şekil 2.27 PMDS yapılı silikon bazlı yüzey aktif madde genel yapısı.....	22
Şekil 2.28 Yüzey aktif madde içermeyen (A) ve içeren (B) poliüretan bileşenleri	23
Şekil 2.29 Yüzey aktif madde içermeyen (A) ve içeren (B) poliüretan sert köpük	23
Şekil 2.30 İzosiyanatlar ile karboksilli asitlerin tepkimesi	24
Şekil 2.31 İzosiyanatlar ile formik asidin tepkimesi	24
Şekil 2.32 Klor radikalının ozon molekülü ile tepkimesi	25
Şekil 2.33 Bazı önemli PU ürünleri ve ait oldukları gruplar	26
Şekil 3.1 Prepolimer metod ile WPUD hazırlanmasının şematik gösterimi	29
Şekil 3.2 Eriyik dispersiyon metodu ile WPUD hazırlanmasının şematik gösterimi	30
Şekil 3.3 Ketimin/Ketazin metodu ile WPUD hazırlanmasının şematik gösterimi	30
Şekil 3.4 Aseton metodu ile WPUD hazırlanmasının şematik gösterimi	31
Şekil 3.5 WPUD sentezinde kullanılan bazı poliollerin genel yapısı	33
Şekil 3.6 Dimetilol propiyonik asit (DMPA) yapısı	35
Şekil 3.7 DMPA ile izosiyanatın reaksiyonu sonucu oluşan sert kısım	35
Şekil 3.8 Katyonik yapılı hidrofilik grup.....	36
Şekil 3.9 Noniyonik yapılı bazı disperje edici gruplar	36
Şekil 4.1 DMPA ile sentezlenen WPUD'lar	42
Şekil 4.2 DMPA ve NID ile sentezlenen WPUD'lar.....	43
Şekil 4.3 Reaksiyon düzeneği temsili gösterimi.....	44
Şekil 4.4 Turbiscan ^{Lab} Expert cihazı.....	47
Şekil 4.5 Turbiscan ^{Lab} Expert ölçüm hücresi	48
Şekil 4.6 Serigrafi tekniğinin temsili gösterimi [56]	51
Şekil 5.1 Sentezlerde kullanılan noniyonik ve anyonik disperse edici monomerler	53
Şekil 5.2 PPG-2000 ile yapılan WPUD'ların ortalama tanecik boyutu dağılımları	54
Şekil 5.3 PTMG-2000 ile yapılan WPUD'ların ortalama tanecik boyutu dağılımları	55
Şekil 5.4 PHA-2000 ile yapılan WPUD'ların ortalama tanecik boyutları dağılımı	56

Şekil 5.5 WPUD'ların ortalama tanecik boyutu ve viskozite değerleri	57
Şekil 5.6 WPUD'ların pH değerleri.....	58
Şekil 5.7 PPG-2000 ile yapılan WPUD'ların 18 ay sonraki görünüşleri	59
Şekil 5.8 PTMG-2000 ile yapılan WPUD'ların 18 ay sonraki görünüşleri	60
Şekil 5.9 PHA-2000 ile yapılan WPUD'ların 18 ay sonraki görünüşleri.....	60
Şekil 5.10 BS'deki değişimin (Δ BS) temsili gösterimi.....	61
Şekil 5.11 PPG-2000 ile yapılan WPUD'ların 50°C'de 149 günlük Δ BS değerleri	62
Şekil 5.12 50°C'de 149 gün sonundaki PPG-2000 içeren WPUD'lar	63
Şekil 5.13 PPG-2000 içeren WPUD'ların 50°C'de 149 günlük TSI değerleri	64
Şekil 5.14 PTMG-2000 ile yapılan WPUD'ların 50°C'de 149 günlük Δ BS değerleri	65
Şekil 5.15 50°C'de 149 gün sonundaki PTMG-2000 içeren WPUD'lar	66
Şekil 5.16 PTMG-2000 içeren WPUD'ların 50°C'de 149 günlük TSI değerleri	66
Şekil 5.17 PHA-2000 ile yapılan WPUD'ların 50°C'de 149 günlük Δ BS değerleri	67
Şekil 5.18 50°C'de 149 gün sonundaki PHA-2000 içeren WPUD'lar	68
Şekil 5.19 PHA-2000 içeren WPUD'ların 50°C'de 149 günlük TSI değerleri	69
Şekil 5.20 IPDI'nin FTIR spektrumu	70
Şekil 5.21 PPG-2000 ile yapılan WPUD'ların FTIR spektrumları	71
Şekil 5.22 PTMG-2000 ile yapılan WPUD'ların FTIR spektrumları	71
Şekil 5.23 PHA-2000 ile yapılan WPUD'ların FTIR spektrumları	72
Şekil 5.24 PPG-2000 ile yapılan WPUD'ların TGA grafiği.....	73
Şekil 5.25 PTMG-2000 ile yapılan WPUD'ların TGA grafiği	74
Şekil 5.26 PHA-2000 ile yapılan WPUD'ların TGA grafiği	74
Şekil 5.27 PPG-2000 ile yapılan WPUD'ların DTG grafiği	76
Şekil 5.28 PTMG-2000 ile yapılan WPUD'ların DTG grafiği	76
Şekil 5.29 PHA-2000 ile yapılan WPUD'ların DTG grafiği.....	77
Şekil 5.30 WPUD'ların içerdiği poliollerin yapısı.....	78
Şekil 5.31 PHA-2000 ile yapılan WPUD'ların DSC grafikleri	79
Şekil 5.32 PPG-2000 ile yapılan WPUD'ların DSC grafikleri.....	80
Şekil 5.33 PTMG-2000 ile yapılan WPUD'ların DSC grafikleri	81
Şekil 5.34 PPG-2000 ile yapılan WPUD'ların AFM görüntüleri.....	82
Şekil 5.35 PTMG-2000 ile yapılan WPUD'ların AFM görüntüleri	83
Şekil 5.36 PHA-2000 ile yapılan WPUD'ların AFM görüntüleri	84
Şekil 5.37 WPUD'ların su absorpsiyon değerleri	85

Şekil 5.38 WPUD'ların temas açısı değerleri	87
Şekil 5.39 WPUD'ların Shore A sertliği değerleri	88
Şekil 5.40 BBP'lerinin yıkama öncesi kumaşa baskılı görüntüleri.....	89
Şekil 5.41 BBP'lerinin yıkama sonrası kumaşa baskılı görüntüleri	90

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	Poliüretan katalizörlerinin yapısı ve etki ettikleri reaksiyonlar	15
Tablo 2.2	Bazı önemli zincir büyütücüler	20
Tablo 2.3	Poliüretan endüstrisi için olan bazı fiziksel şişirici ajanlar.....	25
Tablo 3.1	Bazı diizosiyanatların reaktiviteleri	32
Tablo 4.1	Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	40
Tablo 4.2	Sentezlenen WPUD'ların hammadde oranları	44
Tablo 4.3	BBP Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasallar	50
Tablo 4.4	Hazırlanan BBP'lerin hammadde oranları.....	51
Tablo 5.1	Katı değerini %40'a ayarlamak için gerekli su miktarı.....	58
Tablo 5.2	WPUD'ların Mw ve PDI değerleri	72
Tablo 5.3	WPUD'ların sıcaklığa karşı bozunma miktarları Mw ve PDI değerleri	75
Tablo 5.4	WPUD'ların gerilme direnci ve kopma anındaki uzama %'leri.....	86

Bazı Yeni Poliüretan Kaplama Malzemelerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Uygulamaları

Özgür PAMİR

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Feray AYDOĞAN

Bu çalışmada hem anyonik ve hem de anyonik-nonyonik yapılı 9 adet su bazlı poliüretan dispersiyonları (WPUD) aseton prosesi kullanılarak sentezlenmiştir. Hazırlanan WPUD'larda diizosiyanat olarak izoforondiizosiyanat (IPDI), poliöl olarak 2000 Mw lı ve 56 mg KOH/g hidroksil sayılı, düz zincirli, polipropilen glikol (PPG-2000), polihekzametilen adipat (PHA-2000) ve polioksitetrametilenglikol (PTMG-2000) yapılı polioller kullanılmıştır. Anyonik iyonlaştırıcı ajan olarak dimetilol propiyonik asit (DMPA), noniyonik iyonlaştırıcı ajan olarak da Ymer-N 120 kullanılmıştır. Zincir uzatma basamağı 1,6-hekzandiol (HDO) ile yapılırken çapraz bağlayıcı olarak da trimetilolpropan (TMP) ile reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. -NCO sonlu prepolimerin zincir büyütme basamağı %64 lük sulu hidrazin hidrat (NH_2NH_2) çözeltisi ile yapılmıştır.

Sentezlenen 9 adet WPUD için sulu fazda ve film oluşturulmasından sonra bazı analizler yapılmıştır. Katı madde, viskozite, pH, tanecik boyutu ölçümü ve

dispersiyon stabilitesi ölçümü için sulu fazda numuneler kullanılarak analizler yapılmıştır. Sentezlenen WPUD lardan döküm yöntemiyle oluşturulan filmlerin termal özellikleri TGA ve DSC ile belirlenmiştir. Ayrıca bu filmlerin çekme ve kopma dayanımları Instron cihazı ile ölçülmüştür. PUD filmlerin molekül ağırlıkları ölçümü GPC cihazı ile THF çözücülü ortamda belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen filmlerin çözücü ve su absorpsiyonları da incelenmiştir.

Tez çalışmasının son aşamasında da elde edilen WPUD lara TiO_2 ve diğer katkı malzemeleri eklenerek tekstil baskı sektörü için beyaz baskı patı (BBP) hazırlanıp, serigrafi yöntemi ile pamuklu siyah kumaşa baskı yapılmıştır. Baskı yapılan kumaşların üzerindeki baskıların yıkama performansları değerlendirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Su bazlı poliüretan dispersiyon stabilitesi, noniyonik diol, Turbiscan Lab. Expert, su bazlı baskı boyası.

Synthesis, Characterization and Applications of Some New Polyurethane Coating Materials

Özgür PAMİR

Department of Chemistry

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Feray AYDOĞAN

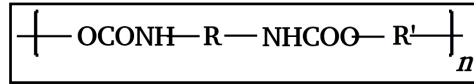
In this research, nine waterborne polyurethane dispersions (WPUDs) having both anionic and anionic-nonionic structures were synthesized by acetone process. Isophoronediiisocyanate (IPDI) and three different types of polyols with 2000 MW and 56 mg KOH/g hydroxyl number such as polypropylene glycol (PPG-2000), polyhexamethylene adipate polyol (PHA-2000) and polytetramethylene ether glycol (PTMG-2000). Dimethylol propionic acid was used as the anionic ionizing agent and Ymer-N 120 was used as the nonionic ionizing agent in order to disperse prepolymer in water. The chain extension of the -NCO-terminated prepolymers obtained from the reaction of IPDI and polyols was carried out with 1,6-hexanediol (HDO), while trimethylol propane (TMP) was used as crosslinker. After the dispersion step, the chain growth step was completed by the reaction of the NCO functional groups with 64% aqueous hydrazine hydrate (NH_2NH_2) solution.

Some analyzes were performed for nine WPUDs synthesized in the thesis study both in aqueous phase and after film formation. Analyzes were made in aqueous phase for the measurement of solids, viscosity, pH, particle size and dispersion stability. The thermal properties of the films formed by the casting method from the synthesized WPUDs were determined by TGA and DSC. Furthermore, tensile and tensile strengths of these films were measured with Instron device. The molecular weights of WPUD films were determined by GPC in THF. Moreover, solvent and water absorption of the obtained films were examined. In the last part of the thesis, screen printing dyes were prepared by adding of filling materials such as calcite and TiO_2 to the WPUDs and printed on fabric by screen printing method. The washing performances of the prints on the printed fabrics were evaluated.

Key words: Waterborne polyurethane dispersion stability, nonionic diol, Turbiscan Lab. Expert, water based printing dye.

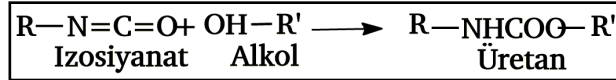
Poliüretanlar; sert ve esnek olmak üzere iki farklı türde sentezlenebilen yüksek performanslı polimerik malzemelerdir. Sentez aşamalarında kullanılan poliollerin, diizosiyanatların, çapraz bağlayıcıların, zincir büyütücülerin ve katalizörlerin farklı kimyasal yapıları sayesinde istenilen özelliklerde poliüretanların elde edilmesi mümkündür. Poliüretanların kimyasal ve mekanik dayanımları, kopma ve uzama dirençleri gibi özellikleri oldukça üstündür [1].

Poliüretanlar heteroatom içeren polimerler sınıfının önemli bir üyesi olup Şekil 1.1'deki gibi tekrarlayan birimle sahiptirler.



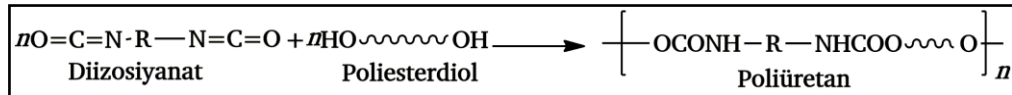
Şekil 1.1 Poliüretanın genel yapısı

Üretan gruplarının sentezinde bilinen ve en çok kullanılan metot bir izosiyanat bileşiği ile bir alkolün tepkimesidir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2 Üretan oluşum reaksiyonu

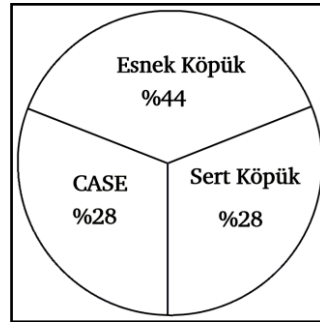
1937 yılında yaptığı sistematik araştırmalar neticesinde Dr. Otto Bayer bir diizosiyanat ve iki fonksiyonlu poliester poliolden ilk poliüretanı sentezlemeyi başarmıştır (Şekil 1.3). Aslında bu sentez makromolekül sentezi için yeni bir metodun da literatüre kazandırılmasına olanak sağlamıştır [2].



Şekil 1.3 Poliüretan oluşum reaksiyonu

Poliüretan uygulamalarının en önemli kullanım alanı mobilya endüstrisi için üretilen esnek köpüklerdir. Esnek ve yarı esnek poliüretan köpüklerin kullanıldığı

bir diğerk önemli alan ise otomotiv endüstrisidir. Isı yalıtımı amacı ile soğutma ve inşaat sektöründe kullanılan sert köpükler ise poliüretan uygulamalarının bir başka önemli kolunu oluşturur. Çekme kuvveti altında yüksek oranda uzama gösteren ve bu kuvvet kaldırıldığında eski haline dönen çapraz bağlanmış kauçuğumsu polimerler olan **Coatings** (kaplama), **Adhesives** (yapıştırıcı), **Sealant** (dolgu) ve **Elastomer** uygulamaları, uygulamayı oluşturan 4 ana ürün grubunun baş harfleri (İngilizce) kullanılarak, kısaca **CASE** olarak bilinir ve poliüretan uygulamalarının bir başka önemli dalını oluşturur (Şekil 1.4), [2].



Şekil 1.4 Dünya genelinde poliüretan üretimi

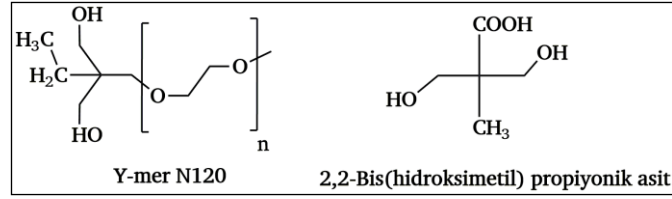
Üretan kimyası, CASE uygulamaları için elde edilen ürünlere, muadilleri olan aynı uygulama için kullanılan ancak farklı kimyasal yapıda olan, örneğin akrilik bazlı yapıştırıcılara göre kimyasal, mekaniksel ve fiziksel olarak birçok özellikler sağlamıştır. Ancak geleneksel poliüretan bazlı kaplama ve yapıştırıcılar önemli ölçüde uçucu organik çözücü ve serbest izosiyanat molekülü içermektedir. Söz konusu uçucu organik çözücüler çevre ve insan sağlığı için oldukça zararlıdır. Bu yüzden çevreye ve insan sağlığına daha duyarlı, çevre dostu su bazlı poliüretan ürünlerinin geliştirilmesi için birçok çalışmalar yapılmıştır ve yapılmaya da devam edilmektedir. İzosiyanat bileşiklerinin neme karşı bir hayli hassas olmasından ötürü su, poliüretan CASE sistemlerinde çözücü olarak kullanılamaz. Ancak, poliüretan moleküllerinin sentezi sırasında poliüretan zincirinde bazı değişiklikler yapılarak, bu moleküllerin suda disperse edilebilmesinden ötürü, çözücü olarak su kullanılması mümkün olmuştur [3].

Su bazlı poliüretanlar zehirli ve yanıcı değildir, havayı da kirletmezler. Ayrıca prepolimerlerin molekül ağırlığını artırmak için dispersiyon basamağından sonra

yapılan zincir büyütme basamağı su gibi bir çözücü içerisinde yapıldığından molekül ağırlığı artışı final ürünün viskozitesini arttırmaz [4].

1.1 Literatür Özeti

Su bazlı poliüretan dispersiyonları (WPUD) 1960'lı yılların sonuna doğru ticarileştirilmiş olup 1970'lerde poliüretan uygulamalarının önemli bir sınıfını oluşturmuştur. Viskozite değeri molekül ağırlığının artışından bağımsız olduğu için PUD lar yüksek molekül ağırlıklı olarak elde edilebilirler. Bu yüksek molekül ağırlığı ve yüksek katı içerikleri, ortam sıcaklığında kendiliğinden sahip oldukları suyun buharlaşmasına ve mükemmel film oluşturmalarına olanak sağlar [5]. Geleneksel poliüretan reçineleri %40-60 oranında uçucu organik çözücü içerirler. Son yıllarda su bazlı poliüretan dispersiyonların kullanımında gözlenen artışının nedeni bu ürünlerin göstermiş oldukları yüksek performansların yanı sıra çevre ve insan sağlığına duyarlı ürünler olmalarıdır. Araştırmacılar su bazlı poliüretan dispersiyonlar ile ilgili çalışmalarına uzun yıllardan beri devam etmektedir. Su bazlı poliüretan dispersiyonların bileşenleri olan diizosiyanatlar, polioller, katalizörler, çapraz bağlayıcılar çözücü bazlı poliüretanlar ile aynıdır. Çok geniş bir kullanım alanına sahip olan su bazlı poliüretan dispersiyonlar; hidrofobik yapılarından dolayı suda çözünürlüğü olmayan poliüretan polimerlerine yapılan anyonik, katyonik ve nonyonik modifikasyonlar ile suda dispersiyon edilebilirler. Bu üç tür hidrofilik grup, poliüretan polimer sentezi sırasında polimer zincirine adapte edilebilir. Hem ticari olarak hem de literatürde bulunan en yaygın su bazlı poliüretan dispersiyon türü, dispersiyon ajanı olarak 2,2-bis(hidroksimetil)propiyonik asidin ya da bir diğer adıyla Dimetilol propiyonik asidin (DMPA) kullanıldığı anyonik poliüretan dispersiyon türüdür. Kullanılan asidin çözünürlüğünü artırmak için asit grubu tersiyer amin ile nötrleştirilir. Noniyonik yapılu su bazlı poliüretan sistemleri ise suda çözünebilen etilen oksit türevli hidrofilik polieterlerin polimer zincirine ilave edilmesi ile sentezlenir [6,7]. Şekil 1.5'de anyonik ve noniyonik yapılu su bazlı poliüretan üretimi için kullanılan hidrofilik monomerlerin yapısı verilmiştir.



Şekil 1.5 Noniyonik ve anyonik hidrofilik monomerler

1.2 Tezin Amacı

Sıkılaştıran çevresel ve yasal baskılar nedeniyle çözücü bazlı sistemlere olan ilgi ve bu sistemler için yapılan çalışmalar gittikçe azalmaktadır. Su bazlı poliüretan dispersiyonları ise çözücü olarak suyun kullanıldığı, toksik ve yanıcı özelliği olmayan ayrıca havayı da kirletmeyen kısacası kaplama ve yapıştırıcı endüstrisinin yeşil malzeme diye kabul ettiği bir polimerik malzeme türüdür. Son on yılda su bazlı poliüretan sistemleri çevre dostu özelliklerinden dolayı deri üretimi, otomobil, tekstil, kâğıt, ahşap ve ayakkabı endüstrisinde yaygın olarak kullanılmıştır. Anyonik içerikli su bazlı poliüretan dispersiyonları çok küçük tanecik boyutuna, çok iyi dispersiyon stabilizesine sahiptirler ve mükemmel film oluşturma özelliklerinden dolayı çok iyi yapışma ve mekanik stabilite gösteriler, ancak bu sistemler pH değişimlerine ve elektrolitlere karşı oldukça hassastır. Noniyonik içerikli su bazlı poliüretan dispersiyonları ise donmaya, pH değişimlerine, çözücüye, mekanik aşınmalara ve elektrolitlere karşı anyonik muadillerine göre daha üstündür. Fakat bu sistemler sıcaklık artışına fazla direnç gösteremeyip sertleşmeye başlar ve ayrıca film oluşturma sırasında neme karşı anyonik muadillerine göre daha duyarlı olduğundan göstermiş oldukları avantajlar, dezavantajlar nedeniyle gölgede kalır. Bu nedenle noniyonik içerikli su bazlı poliüretan dispersiyonu çok tercih edilmez. Ancak hem noniyonik hem de anyonik içerikli elde edilen su bazlı poliüretan dispersiyonları sinerjik etkiye sahiptir. Bu sinerjik etki sayesinde küçük tanecik boyutlu, donmaya ve elektrolitlere karşı dirençli, mükemmel film oluşturma özelliklerine sahip ve çok iyi mekanik stabilite gösteren su bazlı poliüretan dispersiyonları elde edilebilmektedir [8].

Hem çevresel etmenler hem de anyonik ve noniyonik yapılı su bazlı poliüretan dispersiyonlarının göstermiş oldukları sinerjinin ürün özelliklerine olumlu etkisi

de göz önünde bulundurularak, bu tez çalışması kapsamında, daha iyi mekanik özellikler ve raf ömrüne sahip olabilecek anyonik ve noniyonik yapılı su bazlı poliüretan dispersiyonların hazırlanması amaçlanmıştır. Bu amaçla;

- i. Aynı molekül ağırlık ve OH sayısına sahip üç farklı yapıda poliol kullanılarak anyonik ve hem anyonik hem de noniyonik yapılı su bazlı poliüretan dispersiyonları sentezlenmesi,
- ii. Sentezlenen dispersiyonların stabilitesi, tanecik boyutu, viskozitesi gibi fiziksel özelliklerinin incelenmesi,
- iii. Bütün dispersiyonlardan oda sıcaklığında film oluşturularak GPC, TGA ve çekme-kopma dayanımı testleri yaptırılması ile mekanik özelliklerinin incelenmesi,
- iv. Dispersiyonlara TiO_2 ve kıvamlaştırıcı girilerek serigrafi de kullanmak için baskı patı hazırlanarak kumaş üzerine uygulanması ve oluşan baskıların yıkama performanslarının incelenmesi planlanmıştır.

1.3 Hipotez

Su bazlı poliüretan dispersiyonları ile ilgili birçok patent ve yayın bulunmaktadır. Ancak yapılan yayınlar ve patentler genellikle bir anyonik monomer DMPA ile yapılmıştır. Noniyonik monomer veya sinerjik etkinin araştırıldığı çalışma sayısı fazla değildir. Bu alana katkıda bulunulması;

- i. Anyonik monomer olan DMPA'nın yanında farklı sitokiyometrik oranlarda noniyonik monomer olan Y-mer N 120 kullanarak dispersiyon stabil dispersiyonlar sentezlenmesi,
- ii. Anyonik ve noniyonik monomerlerin sinerjisinin farklı türde polioller kullanılarak sentezlenen dispersiyonlar üzerindeki etkisi incelenmesi,
- iii. Oluşturulacak filmlerde sinerjik etkinin film özelliklerinde ne gibi değişiklikler oluşturacağı yapılacak olan testler ile belirlenmesi ile mümkün olacaktır.

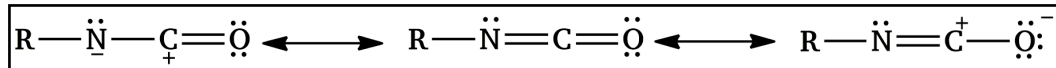
2.1 Giriş

Poliüretanların tarihçesi 1930 lu yıllarda Dr. Otto Bayer'in bir diizosiyanat ve bir diolden ilk makromolekülü sentezlemesi ile başlar. İlk ticari poliüretan günümüzde hala fırça lifi olarak kullanılmaktadır. Bu poliüretan hekzametilendiizosiyanat (HDI) ile bütandiolün (BDO) reaksiyonu ile elde edilmiş olup poliamitler ile benzer özelliklere sahiptir. Ancak poliüretan sektöründeki büyük sıçrama Almanya'da toluendiizosiyanat ve poliester poliolden esnek poliüretan üretiminin başlamasıyla gerçekleşmiştir. Daha sonra polieter poliollerin de uygulamalarda kullanılması ile poliüretan endüstrisi büyük gelişmeler göstermiştir. Poliüretan polimer zincirindeki üretan grupları hem molekül içi hidrojen bağları hem de farklı yüzeyler ile çok güçlü moleküller arası hidrojen bağları oluşturabilir. Bu bağlar sayesinde yapıştırıcı, kaplama, elastomer, esnek ve sert köpük uygulamalarında geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Poliüretanların bu kadar geniş bir kullanım alanına sahip olmasının en büyük nedeni izosiyanat fonksiyonel grubunun birçok farklı fonksiyonel grup (-OH, -NH vs) ile düşük sıcaklıklarda ve hızlı bir şekilde polimerizasyon reaksiyonu vermesidir [9].

2.2 Poliüretanların Bileşenleri

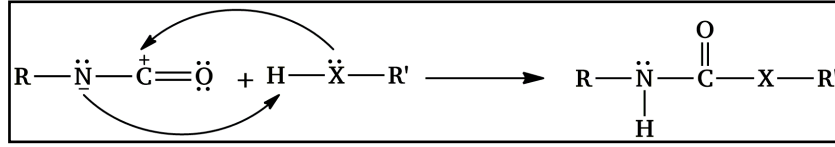
2.2.1 İzosiyanatlar

İzosiyanat gruplarının, aktif hidrojen bileşiklerine karşı göstermiş olduğu yüksek reaktivite Şekil 2.1'de verilen rezonans yapısı ile açıklanabilir [2].



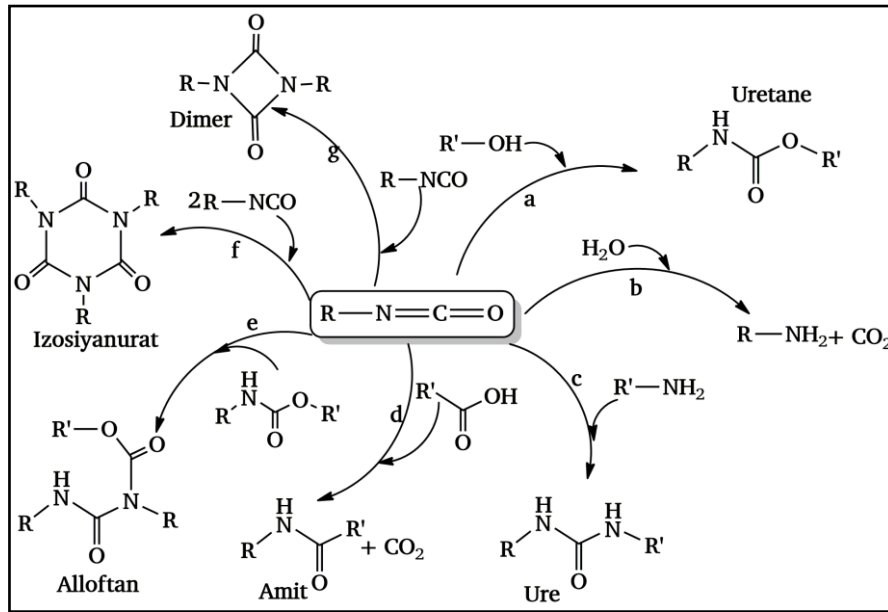
Şekil 2.1 İzosiyanat fonksiyonel grubunun rezonans yapıları

Aktif hidrojen bileşiklerinin, nükleofilik merkezi (hidroksil bileşiklerinde oksijen atomu, aminlerde ise azot atomu) elektrofilik karbon atomuna saldırır ve hidrojen, -NCO gruplarının azot atomuna eklenir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Aktif hidrojen bileşiğinin izosiyanat ile tepkimesi

Elektron çeken gruplar, -NCO gruplarının aktif hidrojen bileşiklerine karşı reaktivitesini arttırırken, elektron sağlayan gruplar, reaktiviteyi azaltır. Bu yüzden aromatik izosiyanatlar (R: Aril), alifatik izosiyanatlara (R: Alkil) göre daha reaktiftir [2].



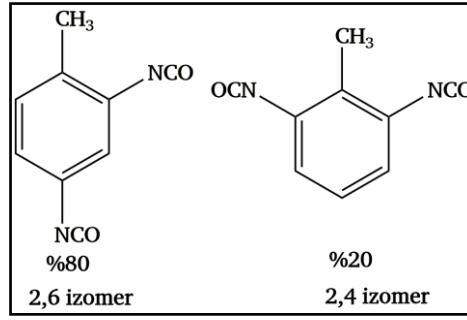
Şekil 2.3 İzosiyanatların farklı aktif hidrojen bileşikleriyle verdiği tepkimeler

İzosiyanatların alkoller ile olan reaksiyonu (a) poliüretan eldesinin en önemli reaksiyonu olup mol başına 24 kcal/mol ısı açığa çıkarır. Su ile izosiyanatların reaksiyonu (b) da ekzotermik olup 1 mol su kullanılması ile açığa 47 kcal/mol ısı açığa çıkar. Ayrıca burada oluşan CO₂ gazı mikro hücreli poliüretan köpük uygulamalarında (esnek ve sert köpük) şişirici ajan olarak kullanılmaktadır. Aminler ile izosiyanatların reaksiyonundan (c) ise disübstitüe üre bileşikleri oluşur. Karboksili asitlerin izosiyanatlar (d) ile tepkimesinden de CO₂ gazı oluşur ve bu reaksiyon su ve aminler ile olan reaksiyona göre daha yavaştır. Bir aktif hidrojen bileşiği olan üretanlar da izosiyanatlar (e) ile tepkime verebilir. Ancak üretan gruplarındaki karbonil gruplarının elektron çekme etkisinden ötürü alloftan oluşumu oldukça yavaş bir reaksiyondur ve 110 °C den daha yüksek

sıcaklık gerektirir. İzosiyanatların yalnızca aktif hidrojen bileşikleri ile önemli reaksiyonları yoktur. Potasyum asetat ($\text{CH}_3\text{COO}^-\text{K}^+$) katalizörlüğünde 3 mol izosiyanatın trimerleşmesi (f) ile izosiyanurat bileşiği oluşur. Bu reaksiyon yüksek indekste (izosiyanat indeks: 200-600) izosiyanat kullanılması ile oluşur ve poliüretana yanmazlık sağlar. Trialkil fosfin (PR_3) katalizörlüğünde 2 mol izosiyanat dimerleşme reaksiyonu (g) verirler (Şekil 2.3), [2,10].

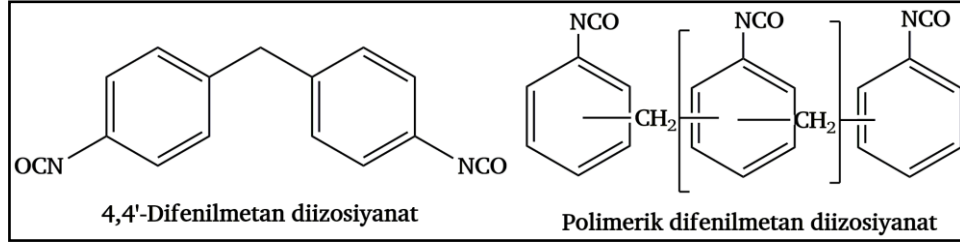
2.2.1.1 Aromatik İzosiyanatlar

Poliüretan endüstrisinde en çok kullanılan aromatik yapılı izosiyanatlar toluen diizosiyanat (TDI), 4,4'-difenilmetan diizosiyanat (MDI) ve polimerik difenilmetan diizosiyanat (PMDI) olarak verilebilir. TDI'nın en önemli uygulama alanı esnek köpük uygulamalarıdır ve ticari olarak 2,4 ve 2,6 izomerin sırasıyla %80 ve %20 karışımı şeklinde kullanılır (Şekil 2.4), [11].



Şekil 2.4 TDI'nın 2,6 ve 2,4 izomerleri

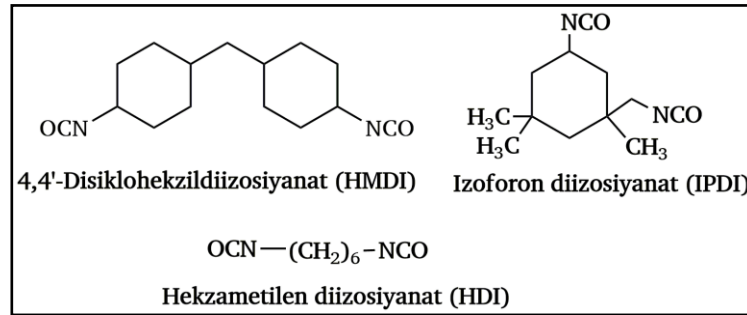
MDI'nın ise en çok saf MDI olarak 4,4' izomeri kullanılmaktadır (Şekil 2.5). Saf 4,4' MDI'nın erime noktası 38°C olup dimerleşmeye çok yatkın bir yapısı vardır. Bu yüzden saf MDI -4°C de depo edilir. Poliüretanların mikro hücreli, elastomer ve esnek köpük uygulamalarında MDI kullanılır. Saf olmayan MDI'da %48-50 oranında saf 4,4' MDI izomeri ve hem daha yüksek molekül ağırlıklı hem de ikiden fazla (üç, dört ve beş) NCO grubuna sahip MDI bulunur. PMDI ise ham MDI karışımından, saf MDI izomerinin destilasyonu ile elde edilir ve yüksek çapraz bağlanma içeren sert poliüretan köpük uygulamalarında kullanılır [11].



Şekil 2.5 MDI ve PMDI'nın yapısı

2.2.1.2 Alifatik İzosiyanatlar

Alifatik izosiyanatlarda; -NCO grubu bir alkil grubuna bağlıdır. Bu izosiyanatlar halkalı ya da düz zincirli yapıda olabilir (Şekil 2.6). Maliyetlerinin yüksek olmasından ötürü özel poliüretan uygulamalarında (CASE) kullanılırlar. Ayrıca aromatik yapıda bulunan çift bağlardan ötürü, aromatik yapıli izosiyanatların kullanıldığı poliüretanların UV direnci düşük olduğu için zamanla sararma gözlenir [11].



Şekil 2.6 Bazı alifatik yapıli diizosiyanatlar

2.2.2 Polioller

Poliüretan uygulamalarında izosiyanatların dışında bir diğer önemli bileşende poliollerdir. Uygun bir izosiyanat ve poliöl seçimi ile uygulamada sentezlenecek poliüretanın sertlik, camsı geçiş sıcaklığı, elastikiyeti, çözücü ve suya karşı olan aşınma direnci, hidroliz direnci ve maliyet gibi temel karakteristik özellikleri ayarlanabilir. Poliöl terimi, poliüretan molekülündeki yumuşak bölümü oluşturan, 2-8 arası hidroksil fonksiyonel grubu içeren ve 200-8000 arası ortalama molekül ağırlığına sahip bileşiklerdir. Fonksiyonalite; poliölün molekül başına içerdiği hidroksil grubunun sayısını ifade etmektedir. Hidroksil sayısı ise bir gram poliöldeki hidroksil gruplarının miligram cinsinden KOH' e cinsinden eşdeğeridir.

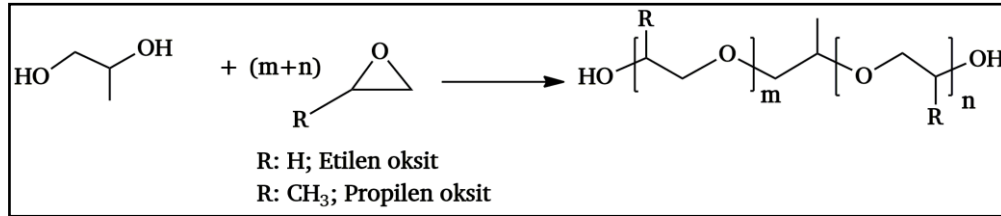
Birimi ise mg KOH/g dır. Poliollerin molekül ağırlığı, hidroksil sayısı ve fonksiyonaliteleri arasında Şekil 2.7'deki gibi bir eşitlik vardır [12, 13].

$$\text{Molekül Ağırlığı (MW)} = \frac{56100}{\text{Hidroksil Sayısı}} \times \text{Fonksiyonalite}$$

Şekil 2.7 Poliollerin molekül ağırlığı, hidroksil sayısı ve fonksiyonalite ilişkisi

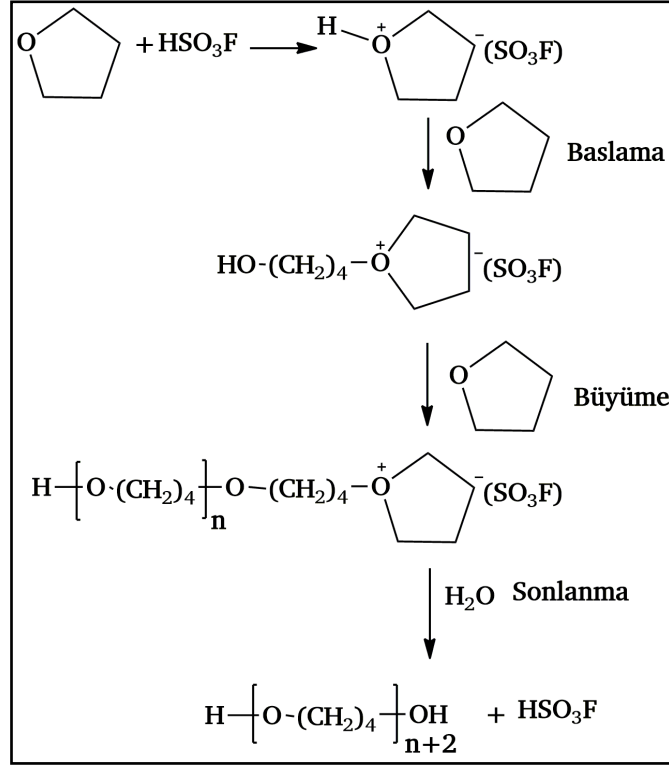
2.2.2.1 Polieter Polioller

Polieter polioller; etilen oksit (EO) veya propilen oksit (PO), etilen glikol, 1,2 propandiol, gliserin, trimetilol propan veya etilendiamin gibi çok fonksiyonlu başlatıcı bileşenlerin katılma reaksiyonları elde edilebilirler (Şekil 2.8). Katılma reaksiyonları genellikle bazik ortamda (KOH) gerçekleşir. Düşük viskozitelerinden ötürü genellikle polieter polioller çözücü içermeyen CASE uygulamalarında tercih edilir. Hidroliz dirençlerinin ve mekanik stabiliteilerinin yüksek olmasından ötürü inşaat sektöründe sıklıkla kullanılırlar. Ancak polieter zincirlerinin oksidatif bozulmalarından ötürü inşaat sektöründeki uygulamaları iç ortamlar için daha elverişlidir.



Şekil 2.8 1,2-Propandiol bazlı polieter poliölün genel reaksiyonu

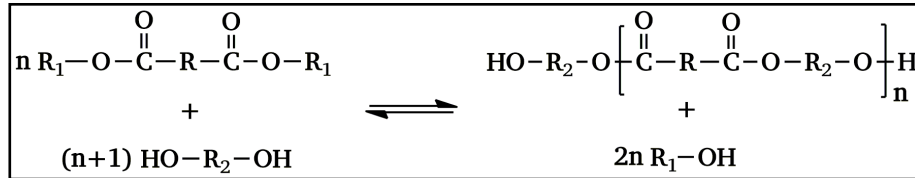
Politetrahydrofuran (PTHF) veya bir diğer adıyla politetrametilen eter glikol (PTMEG) de tetrahydrofuranın katyonik polimerizasyonu ile elde edilir (Şekil 2.9). PTHF maliyet olarak EO ve PO ya göre daha pahalı olmasına karşın hidroliz direnci ve mekanik dayanımı ve elastikiyeti oldukça yüksektir [13].



Şekil 2.9 Tetrahidrofuranın katyonik polimerizasyonu

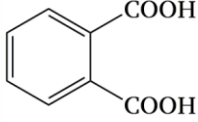
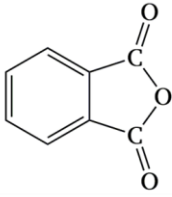
2.2.2.2 Poliester Polioller

Poliester polioller; dikarboksillik asitler, dikarboksillik asit esterleri veya dikarboksillik asit anhidritleri ile çok fonksiyonlu alkollerin (poliol) polikondenzasyon tepkimeleri ile elde edilirler. Ayrıca halkalı ester (lakton) ve karbonatların halka açılma polimerizasyon reaksiyonu ile de elde edilebilirler. Şekil 2.10’da verilen poliester poliöl üretimi reaksiyonu bir denge reaksiyonu olup, ortamdan H₂O veya alkolün uzaklaştırılması ile denge poliester poliölün oluşumunu artıracak yönde, ürünler yönüne doğru kayar. OH sonlu poliester poliöl elde etmek için kullanılacak olan diolün mol olarak asitten biraz fazla olması gerekmektedir [2,12].



Şekil 2.10 Poliester poliölün polikondenzasyon tepkimesi ile elde edilmesi

Poliester polioller dallanmış yapıda bulunabilir. Bunu sağlamak amacı ile trimetilol propan ve gliserin (Şekil 2.11) kullanılabilir. Dallanmış yapıli poliester poliollerin kullanımı poliüretanların elastomer uygulamalarında oldukça yaygındır. 1980'lerin başında aromatik yapıli poliseter poliollerin geliştirilmesiyle, (Şekil 2.11) bir tür sert poliüretan köpük uygulaması olan poliizosiyanurat (PIR) sistemlerinde düşük fonksiyonaliiteli aromatik yapıli poliester poliollerini kullanılmaktadır. Bu poliester poliollerin en büyük avantajı köpüğe yanmazlık artırıcı özellik vermeleridir [13].

$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ Etilen Glikol	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 1,6 Hekzandiol
$(\text{HO}-\text{CH}_2)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$ Trimetilol Propan	$(\text{HO}-\text{CH}_2)_2\text{CH}-\text{OH}$ Gliserin
$\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$ Süksinik Asit	$\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$ Adipik Asit
 Ftalik Asit	 Ftalik Anhidrit

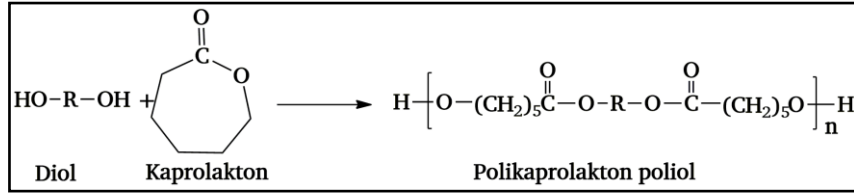
Şekil 2.11 Poliester poliölün sentezinde kullanılan bazı önemli hammaddeler

Poliester poliöl sentezinde en önemli parametrelerden birisi de oluşan ürünün asit değeridir. Asit değerinin en fazla 2 mg KOH/g olması istenmektedir. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki, asit değeri 0,1 mg KOH/g olan poliester poliolden elde edilen poliüretanların hidroliz direnci, bu asit değerinden daha yüksek poliester poliolden elde edilmiş poliüretanlara göre daha fazladır. Ancak düşük asit değeri ile poliester elde etmek için reaksiyon süresinin uzatılması gerekmektedir. Bu yüzden bazı özel kalay katalizörleri sayesinde reaksiyon süresini kısaltmak mümkündür [2].

2.2.2.3 Polikaprolakton Polioller

Polikaprolakton polioller (PCL), ϵ -kaprolaktonun katalizör varlığında etilen glükol, trimetilol propan, gliserin gibi uygun bir başlatıcı poli alkol ile halka açılma polimerizasyonu ile elde edilirler (Şekil 2.12). PCL poliollerin molekül ağırlığı

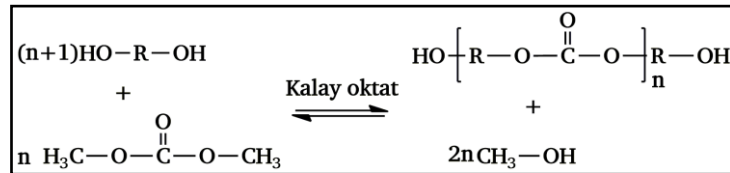
dağılımı, adipik asit ve türevlerinden elde edilen poliester poliollere göre daha dar aralıkta olduğundan daha düşük viskoziteye sahiptir. Ayrıca sahip oldukları düşük asit değeri sayesinde hidroliz dirençleri dikarboksilli asit ve türevlerinden elde edilen poliester poliollere göre daha yüksektir [12,13].



Şekil 2.12 Polikaprolakton poliols üretim tepkimesi

2.2.2.4 Polikarbonat Polioller

Polikarbonat polioller; tekrarlayan alifatik karbonik ester grupların içeren poliollerdir. Dialkil karbonatların veya halkalı karbonat bileşiklerinin kalay bazlı katalizörler varlığında uygun bir diol ile polimerleştirilmesi ile üretilirler (Şekil 2.13). Hidroliz dirençleri, poliester poliollere göre oldukça üstündür. Bu durum sayesinde polikarbonat poliollerden elde edilen poliüretan bileşikleri bir hayli uzun bir raf ömrüne sahiptir. Poliüretan içerikli baskı makineleri silindirleri, titreşim azaltıcı damperler, kablo kılıfları, kaplama ürünleri ve ayakkabı yapıştırıcısı üretiminde kullanılırlar [2].



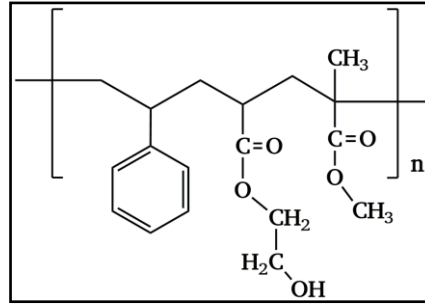
Şekil 2.13 Dimetil karbonattan polikarbonat poliols üretimi

Poliester poliols üretiminde olduğu gibi polikarbonat poliols üretiminde de kullanılacak olan diolün eş değer molünün, karbonat bileşiğe göre bir miktar fazlası ile reaksiyon başlatılır. Poliolsün molekül ağırlığı ve OH sayısı uygulama alanına göre optimize edilir [2].

2.2.2.5 Poliakrilat Polioller

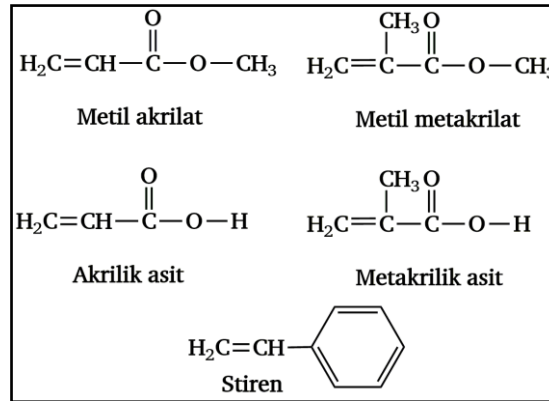
Hidroksil fonksiyonel grubu içeren hidroksi alkil akrilatların veya hidroksi alkil metakrilatların radikalik polimerizasyonu sonucu oluşan ve stiren, bütül akrilat,

metil akrilat gibi yardımcı monomerler içeren poliöl grubuna poliakrilat polioller denir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 Poliakrilat poliölün genel yapısı

Bu poliollerin özellikleri polimerizasyonda kullanılan akrilik monomerlerin yapısı ile doğrudan ilgilidir. Örneğin metil metakrilat; su direnci, ultraviyole (UV) dayanımı, sertlik ve aşınma direnci sağlar, stiren ise sertlik ve su dayanımı sağlarken UV dayanımı aromatik yapıdan ötürü zayıf kalır. Bütil akrilat esneklik sağlar, akrilik ve metakrilik asitler de metallere yapışma ve çözücü direncini artırmaya yardımcı olurlar (Şekil 2.15). Poliakrilat polioller, ahşap kaplama, yüzey kaplama, ofis ve yatak süngeri uygulamalarında kullanılırlar [2,12,13].



Şekil 2.15 Poliakrilat poliöl üretiminde kullanılan bazı önemli monomerler

2.2.3 Katalizörler

Poliüretanlardan oluşan esnek köpük, yarı sert köpük, sert köpük ve CASE uygulamalarında katalizörler kullanılmaktadır. Katalizörler poliüretan oluşumunda çok önemli bir yere sahiptir. Poliüretanların oluşum tepkimelerinde 3 çeşit temel reaksiyon bulunmaktadır. Bunlar poliöl ve izosiyanatın gerçekleştirdiği jelleşme (gelation reaction) reaksiyonu, su ve izosiyanatın

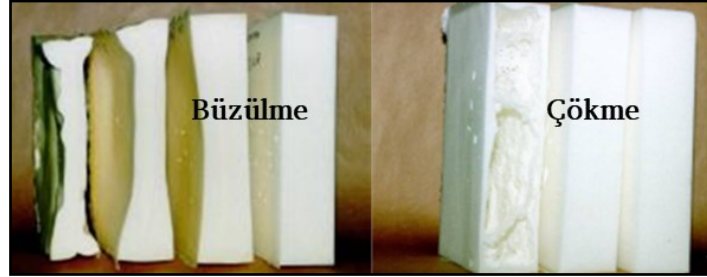
oluşturduğu şişme (blowing reaction) reaksiyonu ve izosiyanurat yapısının oluştuğu trimerleşme (trimerization reaction) reaksiyonudur. Esnek poliüretan köpük oluşumunda jelleşme ve şişme reaksiyonu temel reaksiyonlardır. Trimerleşme reaksiyonu genellikle sert poliüretan köpük oluşumunda gözlenir. Bu üç tür reaksiyon aynı anda gerçekleştiğinden katalizörlerin bu reaksiyonlarda seçici davranmaları gerekmektedir. Poliüretan polimer zincirinin nihai özellikleri, yapısında bulundurduğu üretan, üre, alloftan ve izosiyanurat gibi bileşiklerin miktarına bağlıdır. Bu bileşiklerin miktarı da kullanılan katalizör veya katalizör karışımlarının optimize edilmesi ile sağlanabilir. Tablo 2.1’de verilen katalizör türlerinin miktarlarında yapılacak değişiklikler ile NCO gruplarının hangi grup (OH, NCO veya H₂O) ile daha yüksek oranda reaksiyona girdirileceği ayarlanabilir.

Tablo 2.1 Poliüretan katalizörlerinin yapısı ve etki ettikleri reaksiyonlar

Reaksiyon	Katalizörsüz	Tersiyer Aminler	Alkali Metallerin Karboksilat Tuzları	Organometalik Bileşikler
NCO/H ₂ O	Çok yavaş	Hızlı	Hızlı	Yavaş
NCO/OH	Çok Yavaş	Hızlı	Hızlı	Çok Hızlı
NCO/NCO	Çok Yavaş	Hızlı	Çok Hızlı	Hızlı

Katalizörlerin bazik karakterinin artması ile poliüretan polimerdeki çapraz bağlanmayı sağlayan alloftan ve biüret oluşumunun da arttığı gözlenir. Ayrıca tersiyer amin yapıları katalizörlerin bazlık kuvvetleri moleküldeki sterik engelin azalması ile artar. [14-15] Organometalik yapıları katalizörlerin jelleşme reaksiyonundaki etkisinin amin türevli veya alkali metal karboksilat tuzlarına göre çok fazla olduğu Çizelge 2.6 da gözlenmektedir. Ancak bu katalizörlerin, şişme reaksiyonlarında etkilerinin çok fazla olduğu söylenemez. Tersiyer amin türevli katalizörler hem jelleşme hem de şişme reaksiyonlarında güçlü bir katalitik etki gösterirler. Kullanılacak olan katalizörlerin etkisinin iyi bilinmesi sayesinde poliüretan üretiminde hem jelleşmenin hem de şişme reaksiyonlarının kontrollü bir şekilde yapılması sağlanır. Örneğin jelleşme reaksiyonu, şişme reaksiyonundan daha hızlı olur ise jelleşmeden ötürü oluşan çapraz bağlar, oluşan hücrelerin gereğinden fazla küçük olmasına neden olur. Bu durumda açığa çıkan gaz hücrelerde hapsolarak oluşan köpüğün büzülmesine neden olur (Şekil 2.16).

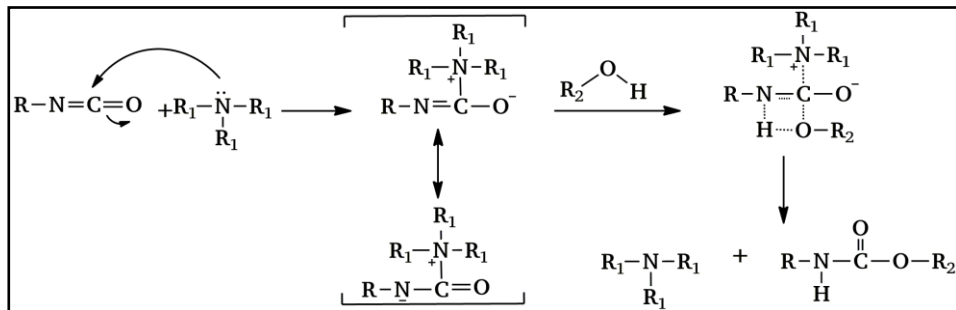
Şişme reaksiyonu, jelleşme reaksiyonundan çok hızlı olur ise, yeterli oranda jelleşme sağlanmadığı ve ürün viskozitesi düşük kaldığı için şişen hücreler gereğinden fazla açık gözenekli (Şekil 2.16) olur ve poliüretan köpük çöker [15, 16].



Şekil 2.16 Poliüretan ürünlerinde büzülme ve çökme

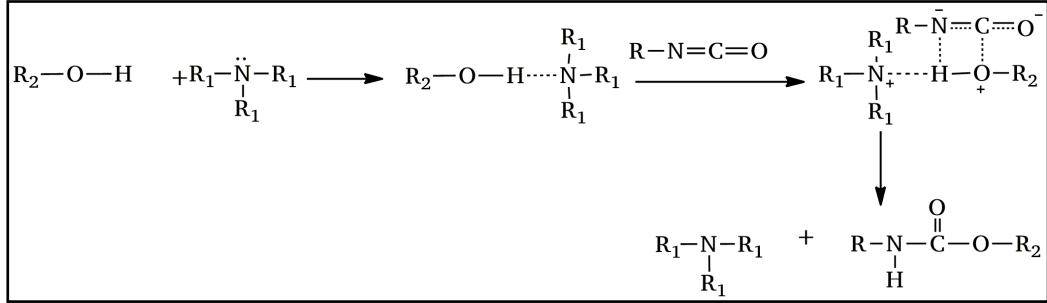
2.2.3.1 Tersiyer Amin Yapılı Katalizörler

Tersiyer amin yapılı katalizörler şişme ve jelleşme reaksiyonlarını kontrol ederek, oluşacak poliüretanın ürün özelliklerinde önemli rol oynarlar. Katalitik aktiviteleri azot atomunda bulunan serbest elektron çiftinin, oluşacak kompleksteki kullanılabilirliğine bağlıdır. Katalizörler, izosiyanat grubunu rezonans ile birlikte stabilize etmek (Baker mekanizması, Şekil 2.17) veya aktif hidrojen atomu içeren bileşiği etkinleştirmek için (Farka mekanizması, Şekil 2.18) yeterince nükleofilik güce sahip olmak zorundadır. İzosiyanatların su ve aktif hidrojen bileşiklerine karşı verdikleri tepkimelerin katalizlenmesi için kullanılan katalizörlerin reaksiyon içerisindeki etkilerini anlatmak için iki adet mekanizma önerilmiştir. Baker tarafından önerilen ilk mekanizmada tersiyer amin ve izosiyanat bileşiğinden oluşan bir kompleks ile aktif hidrojen bileşiğinin tepkimesinden üretan oluşur.



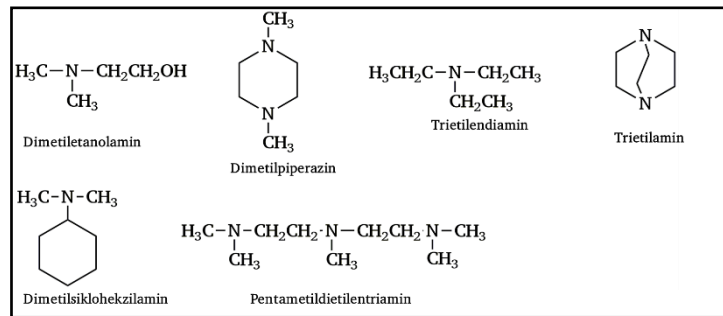
Şekil 2.17 Baker mekanizması

Farka'nın önerdiği mekanizmada ise tersiyer amin ilk olarak aktif hidrojen bileşiği ile etkileşerek bir kompleks oluşturur, daha sonra bu kompleks izosiyanat ile reaksiyona girerek üretan yapısını meydana getirir [16].



Şekil 2. 18 Farka Mekanizması

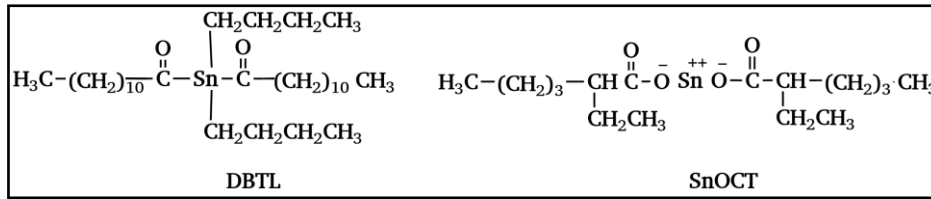
Azot atomunun çevresinde bulunan gruplarda sterik engel arttıkça elektron çiftlerinin reaksiyona girmesi zorlaşır. Ayrıca katalizörün yapısında bulunan azot atomuna bağlı gruplar, elektron sağlayan gruplar ise serbest elektron çiftinin kullanılabilirliği artacağından katalizörün aktivitesi de artar. Elektron çeken grupların varlığında da katalizör aktivitesi azalır. Genel olarak bazlık gücü, elektron çiftinin kullanılabilirliği ile doğru orantılı olup bazlık gücü artarsa tersiyer amin yapılı katalizörün katalitik etkisi de artar. Tersiyer amin yapılı katalizörlerin katalitik etkisi sadece elektron çiftinin kullanılabilirliğine bağlı olmayıp, bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri de etki eder. Örneğin; kaynama noktası 89 °C olan trietil aminin (Şekil 2.19) ekzotermik olan poliüretan oluşum reaksiyonlarında bir kısmı buharlaşır ve katalitik etkisi beklenenden daha az olurken, aktif hidrojen bileşiği olarak OH grupları içeren dimetiletanolamin de OH gruplarının izosiyanat ile reaksiyona girmesi sonucunda (Şekil 2.19) katalitik etkisini azaltır [6,15].



Şekil 2.19 Bazı tersiyer amin yapılı katalizörler

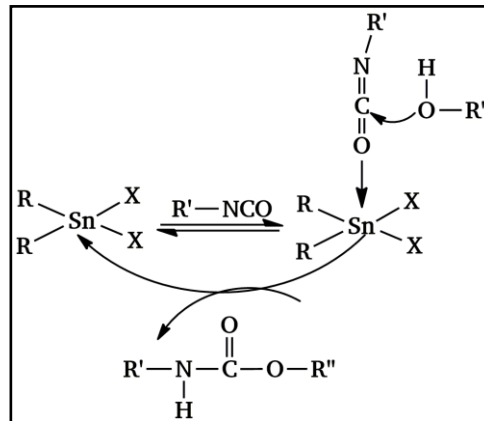
2.2.3.2 Organometalik Yapılı Katalizörler

Organometalik katalizörler izosiyanat ve poliöl arasındaki reaksiyonu katalizleyip polimer oluşumunda önemli rol oynar. Dibütilkalaydilaürat (DBTL) ve kalay (II)oktat (SnOCT) bilinen en önemli katalizörlerdir (Şekil 2.20). Esnek ve sert köpük uygulamaları ile CASE uygulamalarında sıklıkla tercih edilirler. Özellikle CASE uygulamalarında DBTL çok düşük miktarlarda kullanılarak NCO/OH reaksiyonun verimini artırır [15].

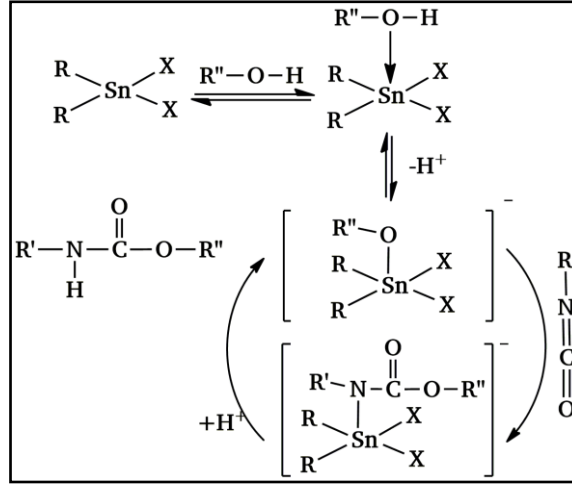


Şekil 2.20 DBTL ve SnOCT'in kimyasal yapıları

Organometal katalizli izosiyanat-hidroksil (üretan oluşum reaksiyonu) reaksiyonunun mekanizması birçok araştırmaya konu olmuştur. Bu katalizörlerin reaksiyonu nasıl katalizledikleri hakkında iki tane mekanizma kabul görmektedir. Her iki mekanizmada da katalizör Lewis asidi görevini üstlenir. Önerilen birinci mekanizmada (Şekil 2.21); izosiyanat bileşiği ilk önce kalay atomu ile oksijen atomu aracılığıyla bir koordinasyon kompleksi oluşturur ve ardından alkoldeki hidroksil grubunun nükleofilik saldırısı ile üretan bileşiğini oluşturur. Önerilen ikinci mekanizmada (Şekil 2.22) ise alkolün kalay katalizörü tarafından önceden aktif hale getirilmesi ve ardından izosiyanat bileşiği ile reaksiyonundan üretan bileşiğini oluşturmasıdır [17].



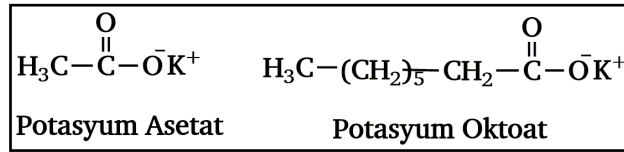
Şekil 2.21 İzosiyanat-katalizör etkileşimi ile oluşan üretan bileşiği mekanizması



Şekil 2.22 Alkol-katalizör etkileşimi ile oluşan üretan bileşiği mekanizması

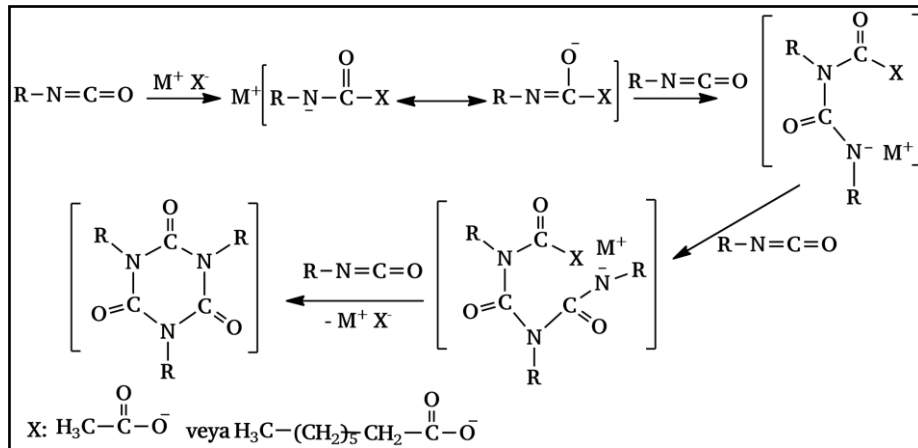
2.2.3.3 Alkali Metal Karboksilat Tuzları

Alkali metallerin karboksilat tuzları trimerizasyon (NCO/NCO) reaksiyonlarında sıklıkla kullanılırlar. Potasyum asetat, potasyum oktoat bilinen en önemli trimerizasyon katalizörleridir (Şekil 2.23), [13].



Şekil 2.23 Bazı önemli trimerizasyon katalizörleri

Trimerizasyon reaksiyonu sonrasında oluşan izosiyanurat yapısı sayesinde (Şekil 2.24), elde edilen poliüretan polimerinde yanmazlık değeri, kimyasal dayanım ve ısı dayanımında artış gözlenir [13].



Şekil 2.24 İzosiyanurat oluşum mekanizması

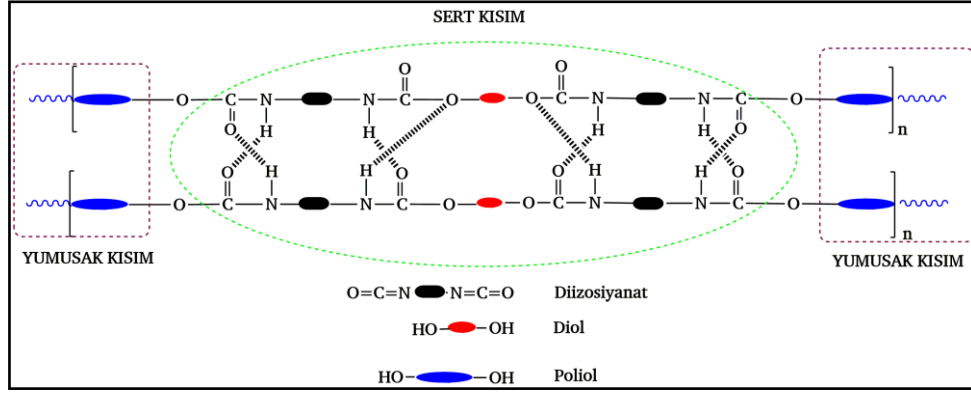
2.2.4 Zincir Büyütücüler

Zincir büyütücüler (chain extenders) poliüretan polimer üretiminde sıklıkla kullanılan düşük molekül ağırlıklı hidroksil (-OH) veya amin (NH₂) uçlu difonksiyonel bileşiklerdir. Bu bileşikler; etilen glikol, 1,4-bütandiol, 1,6-hekzandiol gibi -OH sonlu olabileceği gibi hidrazin, 1,2-etilendiamin ve 1,6-hekzametilendiamin gibi -NH₂ sonlu da olabilir (Tablo 2.2). -NH₂ Sonlu zincir büyütücüler poliüretan molekülüne bağlandığında üre yapısını oluştururlar. Gliserin, trimetilol propan gibi fonksiyonel grup sayısı molekül başına ikiden fazla olursa bu tarz zincir büyütücülere çapraz bağlayıcı da denilmektedir [6,18].

Tablo 2.2 Bazı önemli zincir büyütücüler

OH veya NH ₂ Sonlu Zincir Büyütücüler	Kimyasal Yapısı
Etilen Glikol	HO-CH ₂ CH ₂ -OH
1,4 Bütandiol	HO-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -OH
1,6 Hekzandiol	HO-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -OH
Hidrazin	NH ₂ NH ₂
1,2 Etilen diamin	H ₂ N-CH ₂ CH ₂ -NH ₂
1,6 Hekzametilen diamin	H ₂ N-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -NH ₂
Gliserin	(HO-CH ₂) ₂ CH-OH
Trimetilol Propan	(HO-CH ₂) ₃ CCH ₂ CH ₃

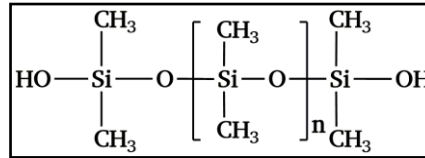
Poliüretan polimer zinciri sert ve yumuşak kısım adı verilen iki kısımdan oluşur (Şekil 2.25). Üretan ve/veya üre bağlarının yapmış olduğu moleküler arası hidrojen bağı etkileşimleri sayesinde poliüretan iskeletinin sert kısmı oluşurken, yüksek molekül ağırlıklı poliollerin oluşturduğu kısma da yumuşak kısım denir. Poliüretan polimerinin içerdiği zincir büyütücüler ve çapraz bağlayıcılar, polimerin mekanik ve hidroliz direnci gibi önemli özelliklerini belirleyen sert kısmı oluşturulmasında; yapmış oldukları kısa zincirli üretan ve/veya üre bağları sayesinde önemli bir yere sahiptir [2].



Şekil 2.25 Poliüretan polimerdeki sert ve yumuşak kısımlar

2.2.5 Yüzey Aktif Maddeler

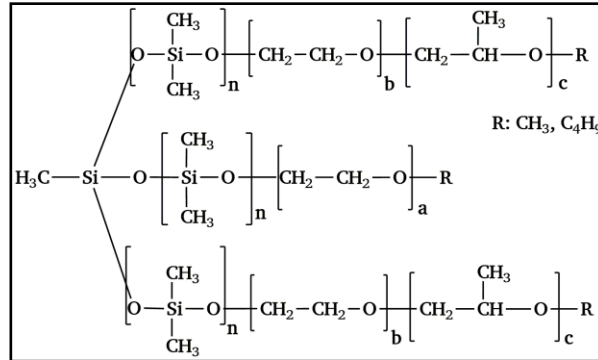
Poliüretan esnek ve sert köpük uygulamalarında yüzey aktif maddelerin önemi çok büyüktür. Bu yüzey aktif maddeler silikon yapılı olup ilk ticari uygulamaları sert ve esnek poliüretan köpüklerin üretimi ile birlikte başlamıştır. Silikon yapılı yüzey aktif maddelerin temel yapısını Si-O bağı oluşturur. Poliüretan endüstrisinde kullanılan silikon yapılı yüzey aktif maddeler genellikle polidimetilsiloksanın (PDMS) (Şekil 2.26) etilen oksit (EO) ve/veya propilen oksit (PO) ile aşırı polimerizasyonu sonucunda elde edilirler.



Şekil 2. 26 Polidimetilsiloksan (PDMS) yapısı

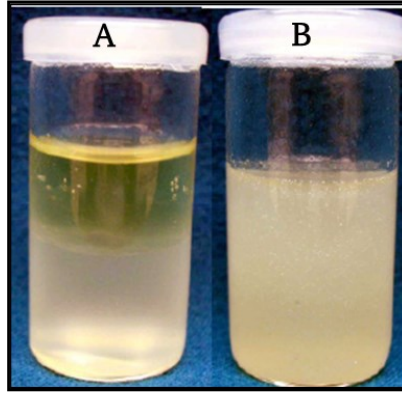
1950 li yıllarda Almanya’da, Union Carbide firması çalışanı olan Fritz Hostettler tarafından ilk kez poliüretan köpük üretimi ticari bir şekilde başlatılarak, bu çalışmada da silikon bazlı polieter kopolimeri kullanılmıştır. Sert poliüretan köpük uygulamaları inşaat sektöründe yalıtım malzemesi olarak ve boru izolasyonlarında kullanılırken, esnek poliüretan köpükler otomotiv sektörü ile ev ve ofis mobilya sektöründe kullanılır. Silikon yapılı yüzey aktif maddelerin kullanılacağı poliüretan grubunun seçiminde yüzey aktif maddenin yapısı önemli rol oynar. PDMS hidrofobik yapının uzunluğu, sayısı, içerdiği hidrofilik karakterdeki PO ve/veya EO miktarı uygulama alanının belirlenmesinde etkilidir. Yüzey aktif maddenin içerdiği EO oranı artarsa sudaki çözünürlüğü artarken PO oranı atarsa

köpük oluşumu azalır. PDMS yapısının artması da silikon yapıli yüzey aktif maddeye stabilite sağlar. Örneğın kalıplanan esnek poliüretan köpüklerde (ofis ve otomotiv koltuklarının sünger kısımları) kullanılan poliollerin reaktif olması ve içerisinde çapraz bağlayıcıların bulunmasından ötürü oluşan hücrelerin yapısı kararlıdır. Bu sistemlerde oluşan gazın dışarı atılması için hücre açıklığı önemlidir. Bu yüzden düşük molekül ağırlıklı PMDS tercih edilir. Molekül ağırlığı 300-1500 aralığındadır. Sert poliüretan köpük sistemlerinde ise daha büyük bir yüzey aktivitesine ihtiyaç vardır. Bu yüzden kullanılacak olan silikon bazlı yüzey aktif maddenin molekül ağırlığı 1500-15000 aralığında olup, hidrofobik PDMS yapısına asılı şekilde bağlanmış hidrofilik polioksietilen poliol zincirleri içermektedir. Şekil 2.27 de PDMS yapısından, EO ve/veya PO'ten aşılama tekniğı ile elde edilen silikon bazlı yüzey aktif maddelerin genel yapısı verilmiştir. R grupları reaksiyonun sonlanmasıyla sağlayan, polimer zincirinin büyümesini engelleyen bitirici gruplardır.



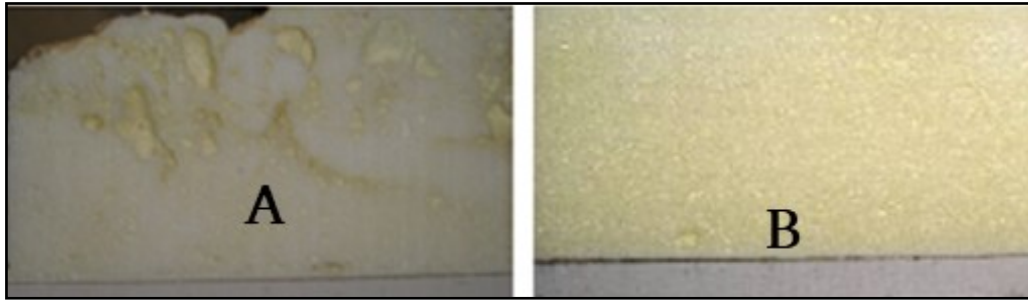
Şekil 2.27 PMDS yapıli silikon bazlı yüzey aktif madde genel yapısı

Silikon yapıli yüzey aktif maddeler yüzey gerilimini düşürerek birbiri ile karışması zor olan su, zincir büyütücü, şişirici ajan, katalizör ve poliol gibi poliüretanların temel bileşenlerinin karışmasını, izosiyanat ile poliolün karıştırma sırasında oluşturacağı köpüklerin giderilmesini ve oluşan hücrelerin hücre duvarlarında oluşan gerilmeyi azaltarak düzgün yapıli hücre oluşumunu sağlar. Şekil 2.28 de aynı miktarda poliol, şişirici ajan, katalizör ve zincir büyütücü içeren iki karışımın silikon yapıli yüzey aktif madde içermeyen (A) ve içeren (B) örnekleri verilmiştir. Silikon yüzey aktif madde içeren karışımda bileşenlerin faz ayrımı yapmadan kaldığı görülmektedir.



Şekil 2.28 Yüzey aktif madde içermeyen (A) ve içeren (B) poliüretan bileşenleri

Şekil 2.29 da faz ayrımı yapan (A) bileşeninin izosiyanat ile verdiği tepkime sonucu oluşan köpükte meydana gelen hücrelerin düzgün olmamasından ötürü köpüğün iç kısmında deformasyon oluşmaktadır. Faz ayrımı yapmayan (B) bileşenin oluşturduğu köpükte ise hücre yapısı daha düzgündür [15,19,20].



Şekil 2.29 Yüzey aktif madde içermeyen (A) ve içeren (B) poliüretan sert köpük

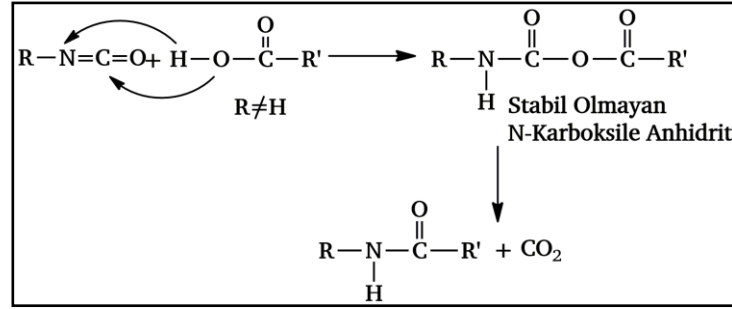
2.2.6 Şişirici Ajanlar

Şişirici ajanlar poliüretan polimerleri içerisinde, köpürerek hücresel yapılar meydana getiren maddelerdir. Polimer oluşum sırasında gaz açığa çıkararak poliüretan köpüğün şişmesini sağlarlar. Şişirici ajanlar fiziksel veya kimyasal şişirici ajanlar olmak üzere iki kısma ayrılır [21].

2.2.6.1 Kimyasal Şişirici Ajanlar

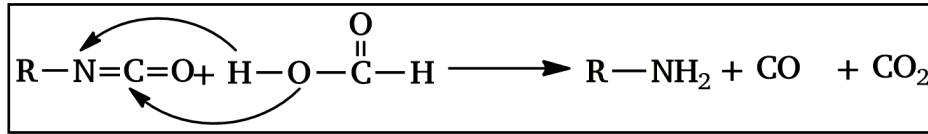
Kimyasal şişirici ajanlar, poliüretan formülasyonunun bazı bileşenleri ile kimyasal bir reaksiyona girerek gaz üretirler. 1950'li yılların sonuna kadar poliüretan köpüklerde şişme izosiyanat ve suyun reaksiyonundan açığa çıkan CO₂ gazı ile yapıliyordu. İzosiyanatların, karboksilli asitler ile olan reaksiyonundan açığa CO₂

gazının da poliüretan köpükler için şişirici gaz olarak kullanılması ile ilgili literatürde birçok çalışma mevcuttur (Şekil 2.30), [22].



Şekil 2.30 İzosiyanatlar ile karboksilli asitlerin tepkimesi

Daha sonraki yıllarda yapılan ve patentlenmiş çalışmalarda formik asidin (HCOOH), tersiyer amin katalizörlüğünde kimyasal şişirici ajan olarak kullanıldığı gözlenmiştir. Ancak formik asit ile izosiyanatların reaksiyonundan CO₂ ile birlikte toksik bir gaz olan CO gazı da oluştuğundan (Şekil 2.31) bu asidin kullanımı için ekstra güvenlik önlemlerinin alınması gerekmektedir [22].

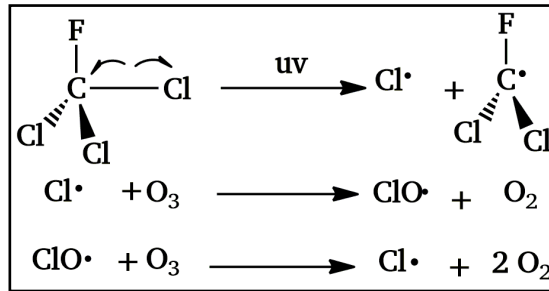


Şekil 2.31 İzosiyanatlar ile formik asidin tepkimesi

2.2.6.2 Fiziksel Şişirici Ajanlar

Fiziksel şişirici ajanlar, poliüretan oluşum aşamasındaki ekzotermik reaksiyonlar neticesinde kolayca buharlaşabilen, düşük kaynama noktalı inert sıvılardır. Köpüğü şişirme kimyasal bir reaksiyon ile olmayıp tamamıyla gazın fiziksel özelliklerine bağlıdır. Kimyasal şişirici ajanların aksine fiziksel şişirici ajanların ürün çeşidi fazladır. Kloroflorokarbonlar (CFCs), hidrokloroflorokarbonlar (HCFCs), hidroflorokarbonlar (HFCs), C₅-hidrokarbonlar (HCs) poliüretan sektöründe kullanılan ve kullanılmakta olan fiziksel şişirici ajanlara örnek olarak verilebilir. Poliüretan köpüklerde gerek fiziksel gerek ise kimyasal yöntemler ile sağlanan şişme esnasında açığa çıkan gaz, polimer oluşumu sırasında hücreler arasına hapis olduğundan köpüğe yalıtım özelliğe kazandırır. Özellikle sert poliüretan köpük ürünlerinin kullanıldığı inşaat, soğutma ve ısıtma sektöründe yalıtımın çok iyi olması ve köpüğün düşük ısı iletim katsayısına sahip olması

istenen en önemli özelliklerdendir. Fiziksel şişirici ajanlar bu özelliği, kimyasal şişirici ajanlara göre daha iyi sağlamaktadır. CFCs ve HCFCs içerikli şişirici ajanlar çok mükemmel yalıtım özelliği sağlamalarına rağmen ozon tabakasını inceltici (Ozone Depletion Potential, ODP) ve küresel ısınma potansiyeli (Global Warming Potential, GWP) özelliklerinden ötürü kullanımları kısıtlanmış ve/veya azaltılmıştır. ODP değeri bir kimyasalın ozon tabakası üzerindeki etkisinin bir ölçüsüdür. Şişirici gaz molekülünün içerdiği klor atomu atmosferde klor radikaline dönüşerek ozon molekülleri ile reaksiyona girer ve ozon tabakasının tahribatına yol açar (Şekil 2.32). CFC-11, R-11, CCl_3F ; trikloroflorometan gazının ODP değeri 1 olup, en yüksek değerdir. Diğer gazların ODP değeri bu değer baz alınarak hesaplanmaktadır. Şişirici gazın içerdiği klor atomu yüzdesi artarsa ODP değeri de artar [23,24].



Şekil 2.32 Klor radikalinin ozon molekülü ile tepkimesi

GWP ise sera gazı tesiri ile gezegen ısınma etkisinin bir göstergesidir ve küresel ısınma potansiyeli değerleri, Küresel Isınma Potansiyeli 1 olan karbondioksit (CO_2) referans alınarak hesaplanır. Şişirici gazın atmosferde yarattığı sera gazı etkisi artarsa GWP değeri de artar. Günümüzde kullanılmakta olan fiziksel şişirici ajanların (Tablo 2.3) ODP değeri 0 ve GWP değerinin de en düşük değerde olması istenmektedir.

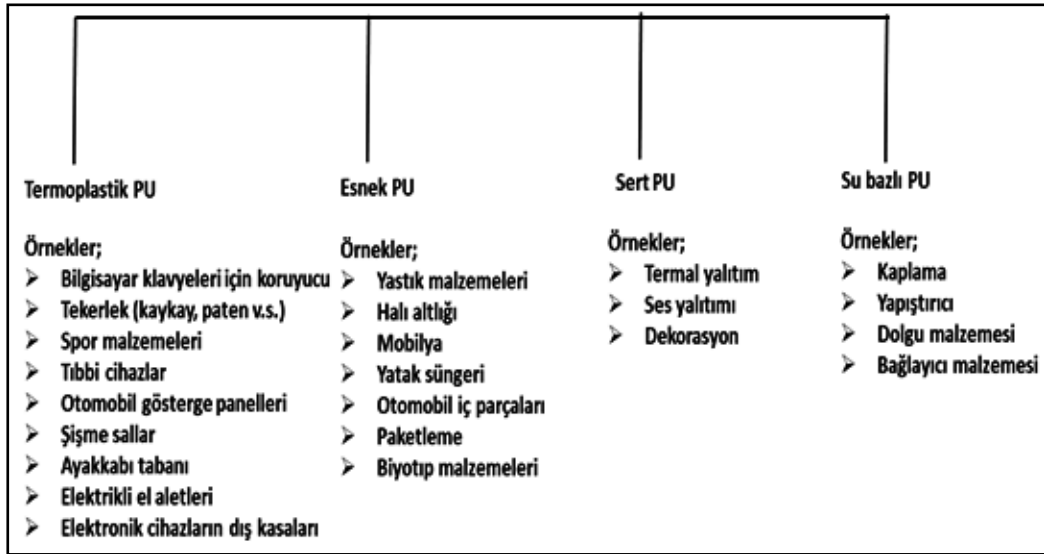
Tablo 2.3 Poliüretan endüstrisi için olan bazı fiziksel şişirici ajanlar

Ticari Adı	Bileşimi	Kimyasal Adı	ODP	GWP
CFC-11 (R-11)	CCl_3F	Trikloroflorometan	1	4000
HCFC-141b	CCl_2FCH_3	1,1-Dikloro-1-floroetan	0,11	630
HFC-365 mcf	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$	1,1,1,3,3-Pentaflorobütan	0	810
Pentan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	<i>n</i> -Pentan	0	11

Poliüretan endüstrisinde son yıllarda klor atomu içermeyen, florlu veya halojensiz fiziksel şişirici ajanlar kullanılmasının bir eğilim vardır. Bu yüzden Tablo 2.3'de verilen fiziksel şişirici ajanlarından CCl_3F ve CCl_2FCH_3 'in kullanımı yasaklanmıştır [23,24].

2.3 Poliüretanların Uygulama Alanları

Poliüretanlar (PU), üretim aşamalarında kullanılan hammaddelerinin yapı-özellik ilişkilerine dayanarak kullanım potansiyeli bir hayli geniş olan ürün çeşitliliğine sahiptir. PU'ların spesifik mekanik, fiziksel, biyolojik ve kimyasal özellikleri farklı niteliklerde kullanılmak üzere çok çeşitli PU ürün gruplarının oluşmasına olanak sağlamaktadır. Söz konusu malzemelerin özelliklerinin ve performanslarının iyileştirilmesi üretim aşamasında yapılan proses ve hammadde değişikliği ile sağlanabilir. Şekil 2.33 de bazı önemli PU ürünleri ve ait oldukları gruplar verilmiştir. Boya endüstrisi, inşaat endüstrisi, ısıtma-soğutma endüstrisi, kaplama endüstrisi, mobilya endüstrisi, otomotiv endüstrisi ve elastomerler gibi birçok önemli ürün grubunda PU'lar kullanılmaktadır [25].



Şekil 2.33 Bazı önemli PU ürünleri ve ait oldukları gruplar

2.3.1 Termoplastik Poliüretanlar

Termoplastik poliüretanlar (TPUs); hem fiziksel özellikleri hem de geniş uygulama seçeneklerinden ötürü yaygın bir ürün grubudur. TPUs genellikle esnek olup; darbeye, aşınmaya ve hava koşullarına karşı iyi direnç gösterirler. Diğer

termoplastik elastomerler gibi TPUs da eritilerek uygulanabilir. Ekstrüzyon, sıkıştırma ve enjeksiyon gibi yöntemler kullanılarak üretimleri mümkündür. İnert yapılarından ötürü TPUs medikal uygulamalarda, inşaat, spor, tekstil ve otomotiv sektöründe kullanılabilirler [26].

2.3.2 Esnek (Flexible) Poliüretan Köpükler

Esnek (flexible) poliüretan (FPU) köpükler; içerdiği yumuşak ve sert kısımlara bağlı olarak esneklik özelliği içeren bir PU grubudur. Söz konusu yumuşak ve sert kısımların oranlarının ayarlanması ile FPU'nın yırtılma, esneme, sertlik, yumuşaklık ve yoğunluk gibi bazı fiziksel özellikleri ihtiyaca göre optimize edilebilir. FPU köpüklerde çapraz bağlanma yoğunluğunun; NCO/OH oranı azaltılarak artırılabilirdiği, ayrıca daha esnek bir köpük elde etmek için sert kısma adapte edilen esnek bir zincir büyütücü yardımıyla camsı geçiş sıcaklığının (T_g) düşürüldüğü bilinen optimizasyon yöntemlerinden sayılabilir. FPU köpükler; halı altlıkları, mobilya ve yatak süngeri, otomotiv iç parçaları, ambalajlama, biyotıp ve nanokompozitler gibi geniş kullanım alanına sahiptirler [27].

2.3.3 Sert (Rigid) Poliüretan Köpükler

Sert (Rigid) poliüretan (RPU) köpüklerin kullanıldığı en yaygın kullanım alanı yalıtım sektörüdür. Özellikle ticari ve ev tipi ısıtıcılarda veya soğutucularda sağladıkları ısı yalıtımı ile bu köpükler hem enerji maliyetlerini önemli ölçüde azaltırken hem de bu cihazların daha verimli ve konforlu olmasına olanak sağlar. Gerek inşaatlarda gerekse ev tipi ve ticari amaçlı ısıtıcılarda ve soğutucularda hem ısı yalıtımı hem de ses yalıtımı için RPU köpüklerin kullanımı çok yaygındır [28].

2.3.4 Su Bazlı Poliüretanlar

Su bazlı poliüretan dispersiyonlar (WPUD'lar); çözücü olarak suyun kullanıldığı kaplama ve yapıştırıcı ürün grubunu içeren poliüretan türüdür. Uçucu organik bileşenlere ve organik çözücülerin kullanımına getirilen kısıtlamalar neticesinde birçok endüstriyel ürün kolu daha çevreci olduğu için WPUD'ları tercih etmektedir [29].

3.1 Giriş

Çevresel düzenlemeler neticesinde su bazlı poliüretan disperisyonların (WPUD) kullanımı 1970’lerde bir hayli artmıştır. Geleneksel solvent bazlı poliüretanlara (SPU) kıyasla su bazlı sistemler düşük toksisiteleri, alev almama özellikleri ve çevreye duyarlı ürün grubu olması açısından özellikle kaplama ve otomotiv sektöründe geniş bir kullanım alanına sahiptir. WPUD’ların, SPU’lara göre bu denli tercih edilmesinde en önemli etken üretim aşamalarının su ile gerçekleşmesidir. Bu sayede kullanım aşamasında solvent buharı (toluen, metil etil keton, bütıl asetat vs.) yerine ortamda su buharı emisyonu gerçekleşmektedir. Ayrıca WPUD’ların oluşturduğu filmlerin yüksek sürtünme dayanımları, düşük sıcaklıkta sergiledikleri elastikiyet, kimyasallara karşı gösterdikleri aşınma direnci ve mekanik dayanımları (çekme anındaki uzama, yırtılma direnci) bu polimerlerin tekstil, ahşap ve metal kaplama endüstrisinde tercih edilmelerine büyük katkı sağlamıştır [30].

3.2 WPUD’ların Üretim Yöntemleri

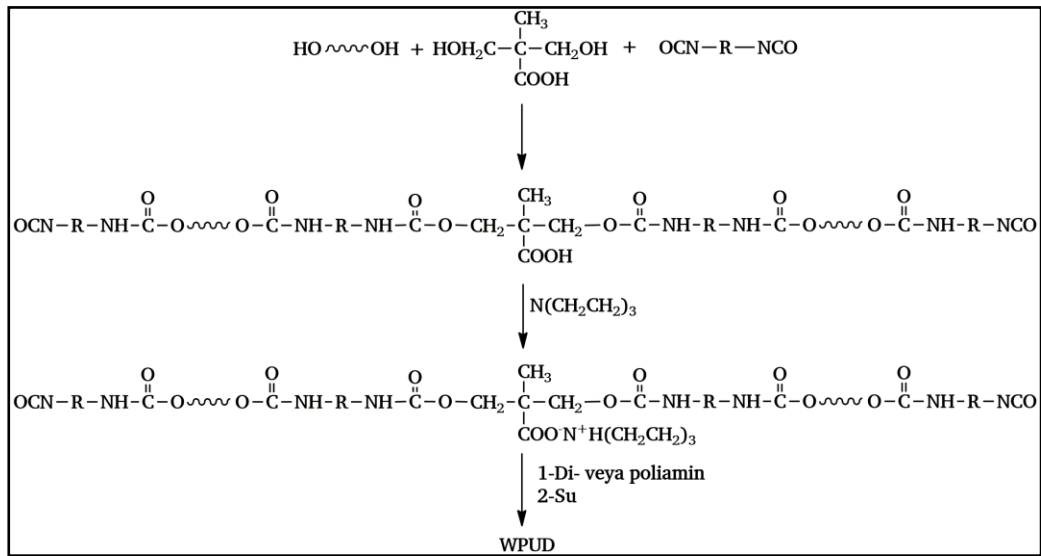
WPUD’ların hazırlanması üç temel basamak üzerinden gerçekleşir:

1. Poliöl ve diizosiyanat kullanarak düşük veya orta değerde molekül ağırlığına sahip NCO sonlu prepolimer sentezi.
2. NCO sonlu prepolimere suda disperse olmayı sağlayan hidrofilik grupların katılarak suda disperse edilmesi.
3. Suda dispersiyon aşamasından sonra zincir büyütücüler ile molekül ağırlığının artırılması.

Bu üç temel aşamayı oluşturan hammaddelerin reaksiyonda kullanılma sırası, gerektiğinde yardımcı çözücü kullanılması gibi bazı değişkenler WPUD’ların hazırlanması için birçok metodun geliştirilmesini sağlamıştır [5,6].

3.2.1 Prepolimer Metodu

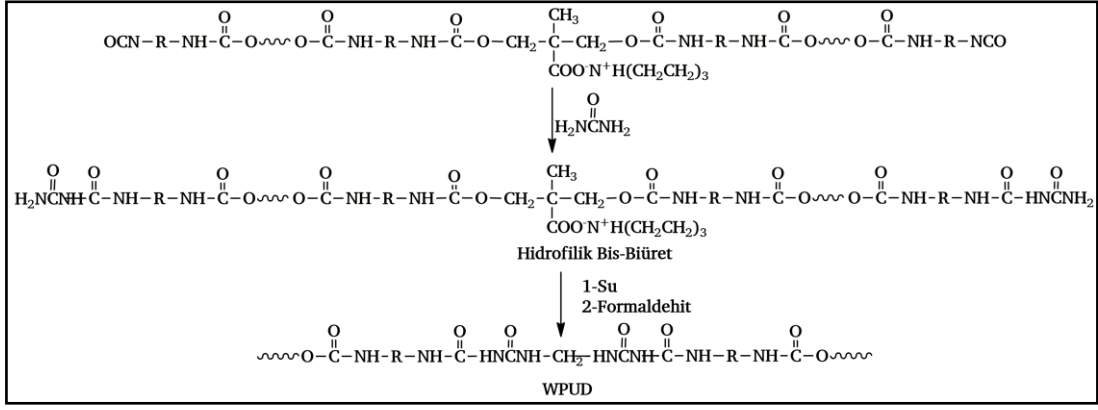
Prepolimer metodunun en önemli avantajı çözücü kullanımının az olmasıdır. Di-veya poliamin ile yapılan zincir sonlandırma basamağı heterojen fazda gerçekleşir. Şekil 3.1'te şematik gösterimi verilen prepolymer metodunda ilk olarak hidrofilik yapı NCO sonlu prepolymer elde edilir ve daha sonra suda dispersiyon basamağına geçilir. Prepolimerlerin üretiminde genellikle suya karşı düşük reaktivite gösteren sikloalifatik yapı izosiyanatlar tercih edilir. Bu metotta, dispersiyon basamağının kolay bir şekilde gerçekleşmesi için prepolymerin viskozitesinin düşük olması gereklidir. Aksi halde dispersiyon gerçekleşmez. Bazı durumlarda viskoziteyi düşürmek için N-metilprolidon kullanılabilir [5].



Şekil 3.1 Prepolimer metod ile WPUD hazırlanmasının şematik gösterimi

3.2.2 Eriyik Dispersiyon Metodu

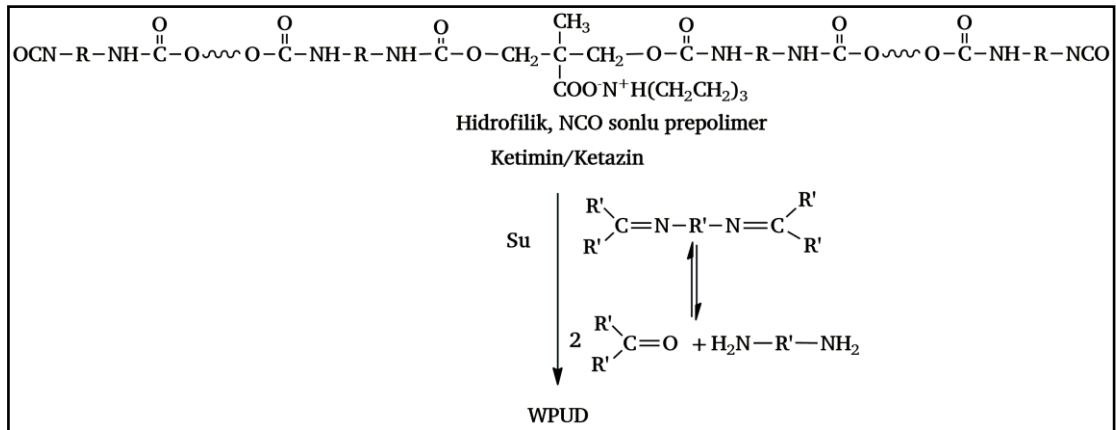
Eriyik dispersiyon veya diğer adıyla sıcak eriyik metodunda (Şekil 3.2) zincir büyütme basamağında meydana gelebilecek sorunlar gözlenmez. NCO sonlu prepolymer aşırı miktarda amonyak veya üre ile reaksiyona girerek biüret sonlu prepolymer oluşturur. Daha sonra bu prepolymer suda disperse edilir ve formaldehit ile kondenzasyon reaksiyonu neticesinde poliüretan-üre polimerini oluşturur. Üre ile olan reaksiyonun gerçekleşme sıcaklığı 130 °C den yüksek olup, dispersiyon basamağı da 100 °C den yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir. Bu sayede viskozite mümkün olduğun kadar düşürülmüş olur [6].



Şekil 3.2 Eriyik dispersiyon metodu ile WPUD hazırlanmasının şematik gösterimi

3.2.3 Ketimin-Ketazin Metodu

Ketimin/Ketazin metodu, prepolymer metodu ile benzerlikler gösterir. Şekil 3.3’de şematik gösterimi verilen ketimin/ketazin metodunda zincir büyütücü olarak bir keton ile bloke edilmiş bir diamin (ketamin) veya hidrazin (ketazin) kullanılır. Ketimin ve ketazin bileşikleri normal koşullarda izosiyanatlara karşı aktif değildirler. Bu gruplar NCO sonlu hidrofilik grup içeren prepolymerin suda dispersiyonu sırasında ortamdaki sudan ötürü hidroliz olup serbest halde diamin veya hidrazin formuna dönüşürler ve zincir büyütme basamağını gerçekleştirirler [1].

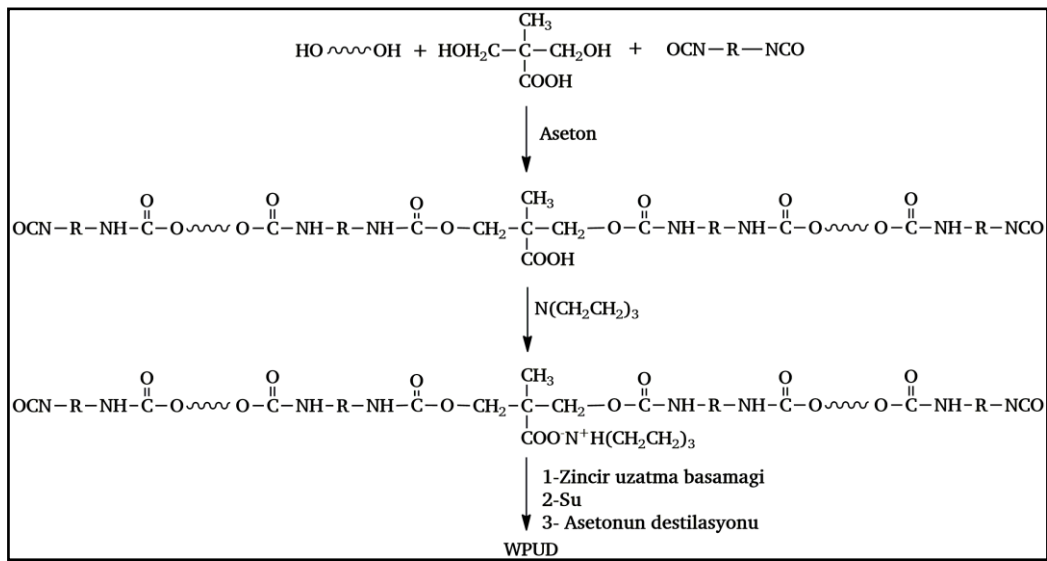


Şekil 3.3 Ketimin/Ketazin metodu ile WPUD hazırlanmasının şematik gösterimi

3.2.4 Aseton Metodu

Şekil 3.4’de şematik gösterimi verilen aseton metodunda WPUD oluşumu tamamıyla homojen fazda gerçekleşir. Aseton, WPUD üretimi için oldukça kullanışlı bir çözücüdür. Çünkü inert yapısı sayesinde izosiyanatlar ile reaksiyona

girmez, su ile karışır ve düşük kaynama noktası sayesinde reaksiyon sonunda ortamdan kolayca uzaklaştırılarak çözücü içermeyen WPUD elde edilmesine olanak sağlar. Ayrıca diamin yapılı zincir büyütücülerin yüksek reaksiyon aktifliğini vermiş olduğu ketimin reaksiyonu sayesinde düşürür. Asetonun bir başka kullanıma sebebi de zincir büyütme reaksiyonu sırasında artan viskoziteyi kontrol altında tutmaktır. Ancak aseton metodu ile yapılan WPUD'larda fazla miktarda asetonun destilasyon ile geri kazanımı fazladan bir basamak olduğundan enerji tüketimini artırır ve bu da ekonomik olarak ekstra maliyet getirmektedir [31].



Şekil 3.4 Aseton metodu ile WPUD hazırlanmasının şematik gösterimi

3.3 WPUD Sentezinde Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri

WPUD'lar genel olarak solvent bazlı poliüretanlar (SPU'lar) ile aynı bileşenlerden oluşur. Dizosiyanatlar, polioller, kısa zincirli polioller ve zincir büyütücüler SPU'larda olduğu gibi WPUD'ların sentezinde de kullanılır. WPUD üretiminde, su ile karışmayan poliüretan polimer zincirine suda çözünürlüğü sağlayan disperse edici ajanlar (hidrofilik monomerler) eklenir [1]. Gerek SPU'lar gerekse WPUD'lar sert ve yumuşak kısım içeren (A-B)n tipi polimerlerdir. Viskoz veya kavuçokumsu yapıda bulunan yumuşak kısımlar poliollerin oluşturduğu kısım olup poliüretan zincirinin elastomerik özelliklerini belirler. Camsı veya yarı kristal yapıda bulunan sert kısımlar ise poliüretan zincirinin diizosiyanat, zincir büyütücü ve kısa zincirli

poliollerden oluşmuş birimdir. Bu birim polimerin termal ve mekanik özelliklerini belirler [32].

3.3.1 Dizosiyanatlar

WPUD'ların sentezinde aromatik ve alifatik olmak üzere iki farklı diizosiyanat türü kullanılabilir. Alifatik diizosiyanatların (Şekil 2.6) kullanım miktarı aromatik yapıli diizosiyanatlara (Şekil 2.4 ve Şekil 2.5) göre daha fazladır [33]. Söz konusu kullanım miktarının fazla olmasının en önemli nedeni Tablo 3.1'de verilen diizosiyanat reaktiviteleri ile açıklanabilir. İzoforondiizosiyanat (IPDI) ve 4,4'-disikloheksametilen diizosiyanat (HMDI), heksametilen diizosiyanat (HDI) ve meta-tetra metilenksilendiizosiyanat (m-TMXDI) gibi alifatik izosiyanatların reaktivitelerinin, 4,4'-metan difenildiizosiyanat (MDI) ve toluen diizosiyanat (TDI) gibi aromatik yapıli diizosiyanatlara göre çok daha düşük olmasından ötürü WPUD üretimi sırasında NCO sonlu prepolimerin suda disperse basamağında ve bu basamaktan sonra gelen zincir büyütme basamağında alifatik yapıli diizosiyanatlar su ile daha az oranda reaksiyona girerek poliüre oluşumunu azaltır [34].

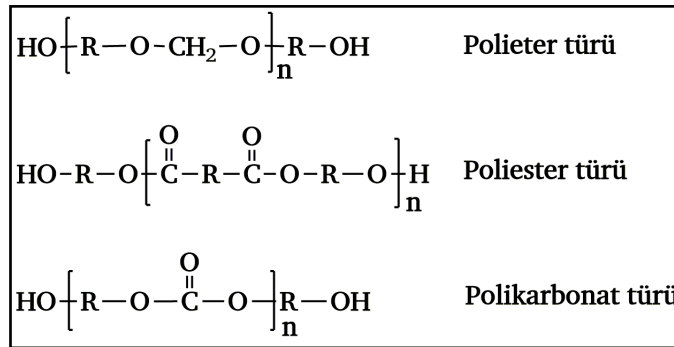
Tablo 3.1 Bazı diizosiyanatların reaktiviteleri

Diizosiyanat	Reaktivite (k)
m-TMXDI	1
HMDI	6
IPDI	7
HDI	10
MDI	3000
TDI	4000

Aromatik yapıli diizosiyanatlar, alifatik yapıli diizosiyanatlara göre UV ışınlarını daha fazla ve daha kolay absorbe ederler. Bu yüzden aromatik yapıli diizosiyanatlardan elde edilmiş WPUD'larda özellikle dış ortamda güneş ışınlarına maruz kalınan bölgelerde zamanla sarama gözlenir. Alifatik yapıli diizosiyanatlar ile elde edilen WPUD kaplama malzemelerinin mekanik dayanımları ve esneklikleri de aromatik yapıli ürünlere göre çok daha iyi olduğu belirlenmiştir [35].

3.3.2 Polioller

Polioller; WPUD'ların yumuşak kısmını oluşturan polieter, poliester ve polikarbonat yapılı, lineer ve iki fonksiyonlu makro diollerdir (Şekil 3.5). Politetrametilen eter glikol (PTMG), polipropilen glikol (PPG) ve polietilen glikol (PEG), eter yapılı poliollerdir. Poli(tetrametilen adipat)glikol (PTAd), poli(hekzametilen adipat)glikol (PHAd) ve poli(kaprolakton)glikol (PCL) poliester yapılı poliollerini oluştur. Poli(karbonat)diol de (PCD) WPUD sentezinde sıklıkla kullanılan karbonat yapılı polioldür. Poliester poliollerden elde edilen WPUD filmler, yumuşak kısımdaki güçlü hidrojen bağlarından ötürü, diğer poliollerden elde edilen WPUD filmlere nazaran daha yüksek mekanik mukavemete sahiptirler. Fakat poliester poliollerin diğer poliollere göre daha zayıf hidroliz direnci gösterdikleri bilinmektedir. Polieter yapılı polioller ise daha yüksek hidroliz direncine sahip olmakla birlikte, bu poliollerin de mekanik mukavemeti poliester poliollere göre daha düşüktür. Polikarbonat yapılı polioller ise hem mekanik mukavemeti hem de hidroliz dirençleri göz önünde bulundurulduğunda poliester ve polieter poliollerin bir karışımıymış gibi performans sergiler [36].



Şekil 3.5 WPUD sentezinde kullanılan bazı poliollerin genel yapısı

WPUD sentezinde kullanılan poliollerin yapısı sadece elde edilen polimer filmin mekanik özelliklerini etkilemez. Diğer değişkenler (diizosiyanat, zincir büyütücü, NCO/OH oranı vs.) aynı olmak şartı ile farklı yapıya sahip poliollerin kullanılan WPUD'lardan elde edilen filmlerin ısısal kararlılıkları, camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), su absorpsiyonları, temas açıları, yüzey morforlojileri kullanılan poliollerin yapısına göre farklılık gösterebilir. Dispersiyonun stabilitesi, tanecik boyutu dağılımı ve viskozite gibi parametreler de poliollerin yapısına göre değişkenlik gösterebilir.

Ayrıca aynı yapıya sahip (eter yapılı, ester yapılı vs.) farklı molekül ağırlıkta poliol kullanımı da bahsi geçen özelliklerin değişimine neden olur [37,39]. Poliolün hidrofilik özelliği artarsa elde edilen WPUD'un tanecik boyutu dağılımı azalır ve azalan tanecik boyu dağılımına bağlı olarak birim hacimdeki etkin yüzey alanın genişlemesi sonucunda WPUD'un viskozitesi artar. Aynı molekül ağırlığa sahip (2000 mw) PPG ve PTMG poliol ile yapılan bir çalışmada WPUD'ların ortalama tanecik boyutu sırasıyla 145 nanometre (nm) ve 158 nm olarak ölçülmüştür. Viskoziteleri ise PPG ile yapılan WPUD için 215 cp, PTMG ile yapılan WPUD için 143 cp olarak bulunmuştur [40,41]. WPUD'ların kolloidal stabiliteleri, poliolün hidrofilik karakterinin artmasıyla birlikte azalır. Hidrofilik karakteri yüksek olan polietilen glikol (PEG) yapılı poliol ile PTMG poliolün karışımı yapılarak sentezlenen WPUD'larda PEG oranı arttıkça ortalama tanecik boyutunun azaldığı ve kolloidal stabilitenin düştüğü gözlenmiştir. PEG oranı % 0 iken yaklaşık 300 nm olan ortalama tanecik boyutu, PEG oranının kademeli olarak % 20'ye çıkarılması ile 100 nm ye kadar düşmüştür [42].

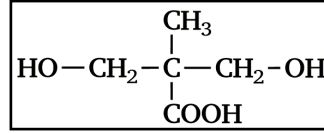
3.3.3 Disperse Edici Ajanlar

PU polimerleri hidrofobik yapıya sahip olduğundan su ile karışmaları mümkün değildir. Bu yüzden bu polimerlerin yapılarına bağlanan bazı özel gruplar sayesinde su ile karışmaları sağlanır. Bu tarz özel gruplara disperse edici ajan denilmektedir. Bu disperse edici ajanlar sayesinde PU polimeri hidrofilik bir merkeze sahip olur. Bu hidrofilik merkezler noniyonik, anyonik ve katyonik olmak üzere üç bölümde incelenebilir. WPUD'lar elde edildikleri hidrofilik grupların yapısına göre anyonik, katyonik ve noniyonik WPUD'lar diye adlandırılırlar. Hidrofilik monomerlerin türü ve oranı, WPUD'ların viskozitesini, tanecik boyutunu, kolloidal stabilitesini, donmaya karşı olan direncini ve WPUD'lardan elde edilen filmlerin aşınma ve çözücüye karşı direnç, sertlik, çekme-germe dayanımı, elastikiyet gibi mekaniksel özelliklerini etkilediği bilinmektedir [6].

3.3.3.1 Anyonik Yapılı Disperse Edici Ajanlar

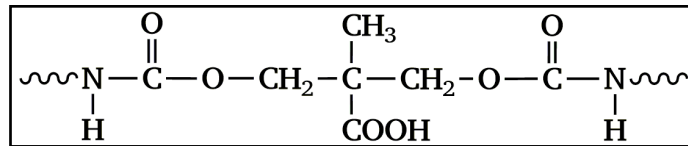
Anyonik yapılı disperse edici ajanlar genellikle karboksilik asit grupları içeren diol yapılı bileşiklerin kullanılması ile elde edilirler. Anyonik yapılı disperse ajanların kullanıldığı WPUD'lara anyonik WPUD'lar da denilmektedir. Endüstriyel WPUD

üretiminde en çok kullanılan disperse edici ajan Şekil 3.6 da gösterilen dimetilol propiyonik (DMPA) asittir. DMPA'nın yapısında bulunan -COOH grubu, CH₂-OH gruplarının yapmış olduğu sterik engelden ötürü izosiyanat (NCO) grupları ile reaksiyona girmez [5].



Şekil 3.6 Dimetilol propiyonik asit (DMPA) yapısı

DMPA ile sentezlenen WPUD'ların sudaki çözünürlüğü, dispersiyon stabilitesi, tanecik boyutu dağılımı, pH değeri ve viskozitesi hem kullanılan DMPA oranından hem de DMPA'nın nötrleştirilme yüzdesinden etkilenir. Nötrleştirmek için genellikle trietilamin (TEA) kullanılmaktadır. DMPA oranının artırılıp, nötrleştirilme yüzdesinin sabit tutulması ile tanecik boyutu azalır, viskozite artar. DMPA oranı sabit tutulup, nötrleştirilme oranının azaltılması amonyum karboksilat $[-\text{COO}^-\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ iyonlarının sayısını azaltacağından tanecik boyutunun artmasına ve viskozitenin azalmasına neden olur [43]. DMPA oranı WPUD'lardan elde edilen filmlerin mekanik, fiziksel, kimyasal ve termal özelliklerini de etkiler. DMPA oranı arttığında WPUD'un sert kısmı oluşturan ve izosiyanat ile DMPA reaksiyonundan elde edilen Şekil 3.7'deki yapının oranının artması ile König sertliği, aşınma direnci, mekanik direnç ve yapışma gibi özelliklerin arttığı bilinmektedir.



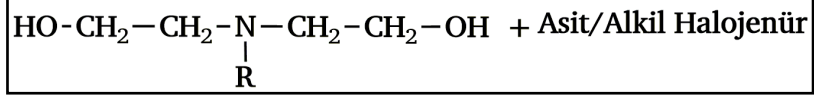
Şekil 3.7 DMPA ile izosiyanatın reaksiyonu sonucu oluşan sert kısım

Bu özelliklerdeki artış poliüretan iyonomerdeki molekül içi fiziksel etkileşimlere bağlı olarak artmaktadır. Üretan ve üre grupları arasındaki hidrojen bağları ve iyonik gruplar arasındaki kolombik kuvvetler molekül içi fiziksel etkileşimleri oluşturmaktadır. DMPA oranının artması sert kısım oranını arttırdığından yumuşak kısım ile olan faz ayrımı daha da belirginleşmektedir. Bu belirginleşmenin sonucu olarak da yumuşak kısım hareketleri sert kısım tarafından baskılandığından T_g

değerinin artışı gözlenmektedir. DMPA oranındaki artışının sert kısım oranını arttırması neticesinde azalan yumuşak kısım oranı termal kararlığı azaltmaktadır [44,45].

3.3.3.2 Katyonik Yapılı Disperse Edici Ajanlar

Çok fazla kullanım alanına sahip olmayan katyonik yapılı WPUD'lar tersiyer amin içeren diollerin (Şekil 3.8) protonlanması veya alkillenmesi ile elde edilir.

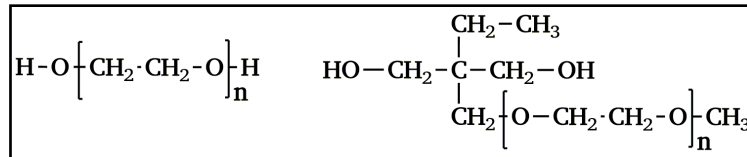


Şekil 3.8 Katyonik yapılı hidrofilik grup

Katyonik yapılı WPUD'ların anyonik ve noniyonik WPUD'lara nazaran daha iyi kristallenme özelliğine sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca katyonik grupların artışıyla kolombik etkileşimlerin sert kısım özelliklerini arttırdığı da gözlenmiştir [1-5].

3.3.3.3 Noniyonik Yapılı Disperse Edici Ajanlar

Noniyonik yapılı WPUD'ların sentezinde ise etilen oksit zinciri içeren, suda çözünebilen dioller (Şekil 3.9) kullanılır. Noniyonik yapılı WPUD'lar anyonik yapılı WPUD'lara göre elektrolitlere ve donmaya karşı daha dirençlidirler.



Şekil 3.9 Noniyonik yapılı bazı disperje edici gruplar

Ancak noniyonik yapılı WPUD'ların stabilitelerinin düşük olması nedeni ile raf ömürleri kısadır. Ayrıca bu WPUD'lardan elde edilen filmlerin etilen oksit gruplarının yüksek hidrofilitesinden ötürü suya karşı dirençleri düşüktür. Noniyonik WPUD'lar ısıya karşı da hassastır ve yüksek sıcaklıkta stabiliteleri düşüktür. Her ne kadar noniyonik hidrofilik grupların tek başına kullanılması ile edilen WPUD'ların birçok dezavantajı olsa da anyonik hidrofilik gruplar ile aynı anda kullanılması ile elde edilen sinerjik etki sayesinde raf ömrü uzun, düşük

tanecik boyutuna sahip, donma ve elektroliz direnci yüksek, suya karşı dirençli WPUD'lar elde edilebilmektedir [5,7,8].

3.3.4 Kısa Zincirli Polioller

Sert kısım oranını artırmak için 1,4-bütandiol, 1,6-hekzandiol gibi kısa zincirli dioller de kullanılır. Trimetilolpropan (TMP) da üç adet fonksiyonel grup içermesinden ötürü çapraz bağlayıcı olarak tercih edilebilmektedir. Kısa zincirli poliollerin kullanılması sert kısım oranını arttırdığından elde edilen WPUD'ların sertlik, çekme dayanımı ve modülüs gibi mekanik özelliklerinde artış gözlenir [46].

3.3.5 Zincir Büyütücüler

Poliol ve fazla miktarda diizosiyanat kullanılarak elde edilen -NCO sonlu prepolimerlerin suda dispersiyon basamağından sonra -OH veya NH_2 grupları ile verdiği reaksiyona zincir büyütme (chain extension) reaksiyonu denir. Bu reaksiyon neticesinde polimer zincirinin uzunluğu artışı için molekül ağırlığı da artar. Zincir büyütücüler (Tablo 2.2) genellikle; hidrazin hidrat, 1,2-etilendiamin ve 1,6-hekzametilendiamin gibi -NH_2 fonksiyonel uçlu primer aminler veya etilenglikol, 1,4-bütandiol ve 1,6-Hekzandiol gibi -OH fonksiyonel grupları içeren dioller olabilir. Zincir büyütme basamağında -NCO sonlu prepolimer (Şekil 2.3). bir diol ile yapılırsa ürethan yapısı oluşurken, bir amin ile yapılırsa üre yapısı elde edilir Bu basamakta izosiyanatlara karşı hem sudan hem de diollerden daha yüksek reaktivite göstermesi nedeni ile genellikle aminler tercih edilir. Zincir büyütme basamağı WPUD'ların sert kısmına oluşturur. Zincir büyütücünün amin veya diol yapılı olmasına göre sert kısım davranışlarının oluşumunda rol oynayan molekül içi ve moleküller arası H bağı etkileşimlerinde farklılıklar gözlenir. Bu durumda elde poliüretan filmlerin mekanik, termal ve yapışma gibi özellikleri etkilenir. Örneğin diol kullanıldığında aminlere göre daha esnek ve daha zayıf mekanik direnç gösteren filmler elde edilirken kullanılan diolün molekül ağırlığı artışına bağlı olarak da yapışma özelliklerinin arttığı gözlenmiştir. Amin yapılı zincir büyütücülerin molekül artışına bağlı olarak elde edilen WPUD'larda tanecik boyutunda ve molekül ağırlığında artış tespit edilmiştir. WPUD'lardaki molekül ağırlığı artışı mekanik özelliklerin artmasına neden olmuştur. Ancak amin yapılı

zincir büyütücünün molekül ağırlığının artışı reaksiyon hızlarını azaltmıştır [47-49].

3.3.6 Sert-Yumuşak Kısımlar ve NCO/OH Mol Oranı

Solvent bazlı PU'lar gibi WPUD'lar da yumuşak ve sert kısımdan meydana gelir. Söz konusu kısımların faz ayrımlarından kaynaklanan etkileşimler WPUD'ların mekanik ve termal özelliklerinin oluşmasında rol oynar. Sert kısımlar diizosiyanatların; zincir büyütücü, disperse edici ajan ve kısa zincirli polioller ile olan reaksiyonundan elde edilirken, yumuşak kısımlar diizosiyanatların polioller ile reaksiyonundan elde edilir. Sert ve yumuşak kısım özellikleri WPUD'ların uygulama alanına göre belirlenir ve buna göre sentezlenecek WPUD'lar dizayn edilir. Örneğin polieter türevi polioller kullanarak hidroliz direnci yüksek WPUD'lar sentezlenebilirken, polikarbonat türevi poliollerin kullanılması ile aşınma direnci yüksek WPUD'lar sentezlenebilir. Ayrıca kullanılacak diizosiyanat türünün de uygulama alanına göre belirlenmesi mümkündür. Örneğin izoforondiizosiyanat kullanılarak daha sert WPUD'lar elde edilirken hekzametildiizosiyanat kullanılarak daha elastik WPUD'lar sentezlenebilir ya da aromatik diizosiyanatlar kullanılarak yanma direnci yüksek WPUD'lar elde edilebilir [50,51].

WPUD'lar NCO sonlu prepolimerin suda disperse edilmesinden sonra zincir büyütücüler ile NCO gruplarının reaksiyonu ile elde edilir. NCO sonlu prepolimerin içerdiği serbest NCO mol oranı WPUD'ların stabilitesi, tanecik boyutu, viskozite, molekül ağırlığı, Tg değeri, mekanik ve termal özellikleri gibi birçok özelliklerin belirlenmesinde etkili olan faktörlerden biridir. Serbest NCO mol oranı hesaplanırken izosiyanat(lar)dan gelen toplam NCO mol sayısının; polioller, disperse edici ajan, kısa zincirli diol vs. gibi OH fonksiyonel grubu içeren toplam bileşiklerin toplam OH mol sayısına bölünmesi ile elde edilir. Stabil bir WPUD sentezlemek için optimum bir disperse edici ajan ve NCO/OH mol oranına ihtiyaç vardır. NCO/OH mol oranı azaldığında disperse edici ajan oranının artırılması gerekmektedir. DMPA oranı %2 de sabit tutularak sırası ile 1.3, 1.5 ve 1.8 NCO/OH mol oranında sentezlenen WPUD'lardan 1.3 oranda stabil bir dispersiyon elde edilememiştir. 1.5 ve 1.8 NCO/OH mol oranında sentezlenen

WPUD'ların tanecik boyutu sırası ile 88 ve 46 nm olarak ölçülmüştür. Aynı zamanda sabit DMPA miktarına karşın artırılan NCO/OH oranında WPUD'ların molekül ağırlığının arttığı buna bağlı olarak da mekanik özelliklerin de arttığı gözlenmiştir [52,53].

4.1 Giriş

Deneysel çalışmalarda sentez, karakterizasyon ve uygulama basamakları sırasıyla uygulandı. Sentez basamağında elde edilen 9 adet WPUD için hem sıvı fazda hem de katı (film oluşumundan sonra) fazda bazı testler yapılarak tezin amacına yönelik disperse edici ajan oranı ve türünün farklı polioller ile etkileşiminin WPUD'lara etkisi incelendi. Uygulama basamağında sentezlenen WPUD'lar ile beyaz baskı patı boyaları (BBP) hazırlanıp pamuklu kumaşa serigrafi yöntemi ile baskı yapıldı. Bu baskılarında yıkama sonrası ve öncesi kumaş üzerindeki deformasyonları incelendi.

4.2 Sentez Çalışmaları

4.2.1 Sentez Çalışmalarında Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sentez çalışmaları kapsamında kullanılan kimyasal maddelerin bir kısmı satın alma yoluyla bir kısmı da üretici ile direk irtibata geçilerek numune ölçekli talep şeklinde tedarik edildi.

Tablo 4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Madde Adı	Kısa Yazılışı	Tedarikçi
Polipropilen glikol (Mw= 2000 g/mol)	PPG-2000	BASF
Politetrametilen eter glikol (Mw= 2000 g/mol)	PTMG-2000	BASF
Poliheksametilen adipat (Mw= 2000 g/mol)	PHA-2000	COIM
İzoforondiizosiyanat	IPDI	BAYER
Dimetilol propiyonik asit	DMPA	Perstorp
Y-mer N 120 (noniyonik diol)	NID	Perstorp
1,6-Hekzandiol	HDO	Perstorp
Trimetilol propan	TMP	Perstorp
Trietil amin	TEA	Merck
% 64'lük Hidrazin hidrat çözeltisi	HYD	Merck
Dibütildindilaurat	DBTL	Evonik
Aseton	*****	Merck
Saf su	*****	Tekkim

Tablo 4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler (Devam)

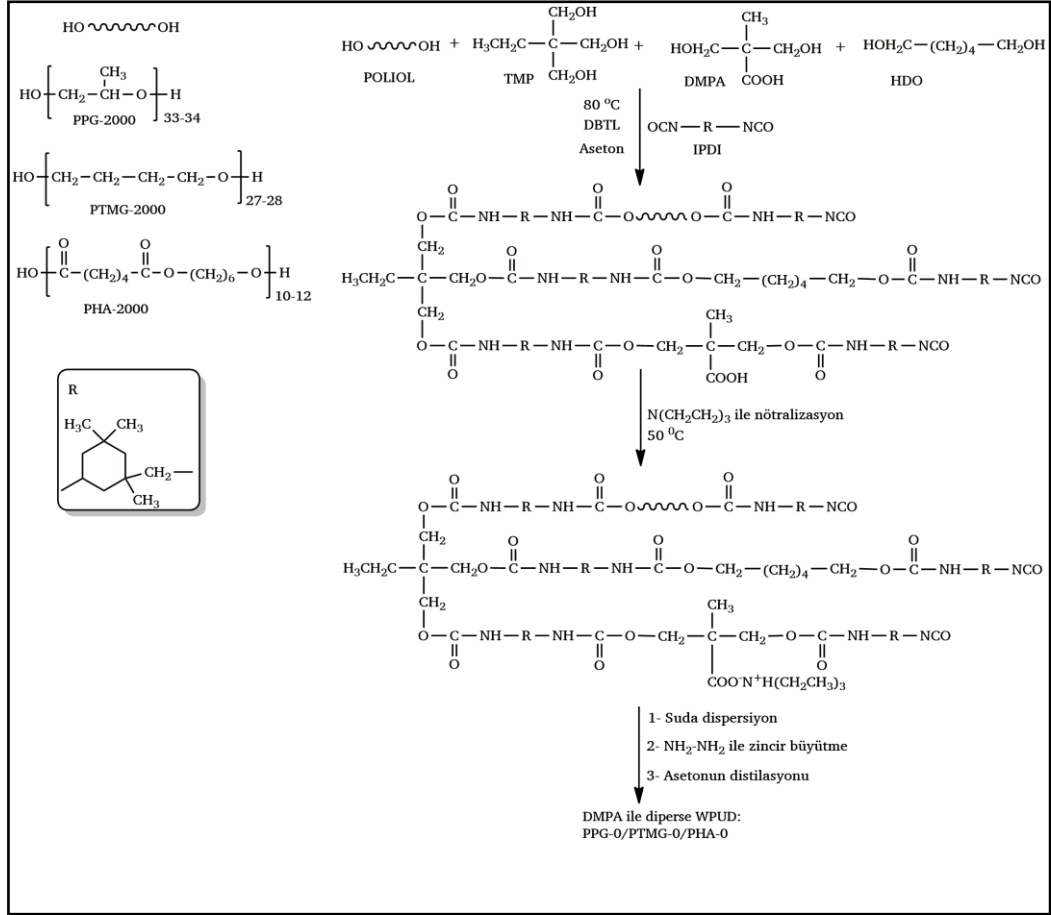
Dibütilamin	*****	Merck
Toluen	*****	Merck
2-propanol	IPA	Merck
0,1 N Hidroklorik asit	HCl	Merck
Bromofenol blue indikatörü	*****	Merck

4.2.2 Sentez Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddelerin Kurutulması

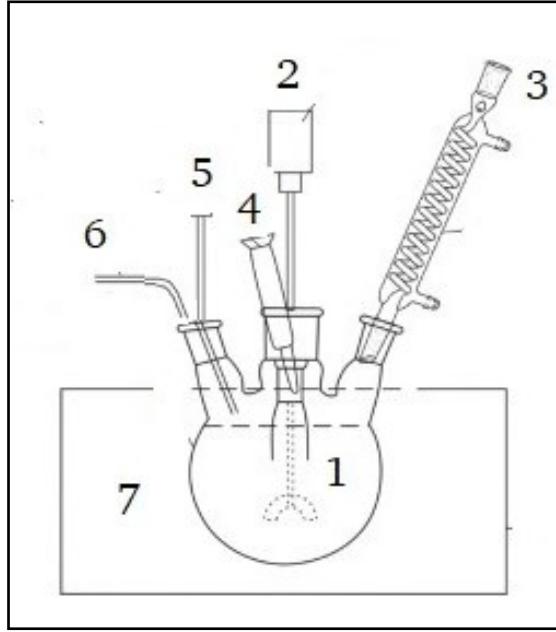
IPDI ile reaksiyona girecek olan hidroksil kaynakları olan PPG-2000, PTMG-2000, PHA-2000, DMPA, NID, HDO ve TMP maddeleri kullanılmadan önce 4 saat boyunca 120 °C vakum etüvünde kurutuldu. IPDI, TEA, HYD, DBTL ve aseton herhangi bir ön saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı. Serbest NCO değeri hesaplaması için kullanılan dibütilamin geri titrasyon metodunun kimyasalları olan toluen ve 2-propanol 4Å molecular sieve ile kurutuldu.

4.2.3 WPUD'ların Sentezi

Tez çalışması kapsamında iki farklı türde WPUD sentezlendi. İlk tür olarak sadece DMPA kullanılarak anyonik yapılı WPUD'lar, ikinci tür olarakda NID ve DMPA kullanılarak hem anyonik (Şekil 4.1) hemde anyonik/noniyonik yapılı WPUD'lar (Şekil 4.2) elde edildi.



Şekil 4.1 DMPA ile sentezlenen WPUD'lar



Şekil 4.3 Reaksiyon düzeneği temsili gösterimi

WPUD'ların sentezinde Şekil 4.3'deki gibi bir düzenek kullanıldı. 500 ml'lik 4 boyunlu cam balona (1); mekanik karıştırıcı (2), geri soğutucu (3), damlatma hunusu (4), termometre (5) ve reaksiyonun azot gazı altında ilerlemesi için azot gazı sağlayacak bir cam boru (6) takıldı. Düzenek su banyosu (7) içerisine yerleştirildi. Sentez aşamasında kullanılan hammaddelerin oranları izosiyanat/hidroksil (NCO/OH) oranı 1,8 olacak şekilde hesaplandı. Sentelenen WPUD'lara verilen kodlar içerdikleri poliol grubunun adı ve NID %'si baz alınarak yapıldı. TEA miktarı nötralizasyon oranı %100 olacak şekilde sitokiyometrik olarak hesaplandı. (Tablo 4.2)

Tablo 4.2 Sentezlenen WPUD'ların hammadde oranları

WPUD	Poliol	Hammaddeler (g)							
		DMPA	NID	Poliol	IPDI	TMP	HDO	TEA	HYD
PPG-0	PPG-2000	3,00	0,00	69,30	26,70	0,50	0,50	2,26	2,70
PPG-5	PPG-2000	2,5,0	5,00	65,00	26,40	0,50	0,50	1,88	2,70
PPG-10	PPG-2000	2,00	10,00	60,90	26,10	0,50	0,50	1,50	2,70
PTMG-0	PTMG-2000	3,00	0,00	69,30	26,70	0,50	0,50	2,26	2,70
PTMG-5	PTMG-2000	2,5,0	5,00	65,00	26,40	0,50	0,50	1,88	2,70
PTMG-10	PTMG-2000	2,00	10,00	60,90	26,10	0,50	0,50	1,50	2,70
PHA-0	PHA-2000	3,00	0,00	69,30	26,70	0,50	0,50	2,26	2,70
PHA-5	PHA-2000	2,50	5,00	65,00	26,40	0,50	0,50	1,88	2,70
PHA-10	PHA-2000	2,00	10,00	60,90	26,10	0,50	0,50	1,50	2,70

İlk olarak OH kaynakları olan poliol, DMPA (ve NID), HDO ve TMP miktarları tartılarak cam balona azot gazı atmosferinde eklendi. Su banyosu yardımıyla balondaki hammaddelerin sıcaklığı 80 °C ye çıkarıldı. Mekanik karıştırıcı hızı 500 rpm/dk'ya sabitlenerek OH kaynaklarının tamamının homojen bir görünüm alması için beklendi. Daha sonra her bir WPUD için gerekli IPDI damlatma hunusu yardımıyla 20 dakikada eklendi. IPDI ilavesi bittikten sonra reaksiyon karışımının ağırlıkça %0,02 si kadar DBTL ilave edildi. 300 mL aseton ilave edilerek polimer sentezi başlatıldı. Reaksiyon ilerleyişi dibütilamin geri titrasyon metodu ile takip edildi. [54] Bu metot ile ölçülen serbest NCO değeri hesaplanan teorik NCO değerine ulaştığında reaksiyon sıcaklığı 50 °C ye düşürüldü. Reaksiyon süresi sentezlenen 9 adet WPUD için ortalama 3 saat olarak gözlemlendi. Nötralizasyon basamağı için 50 °C ye soğuyan karışıma TEA eklenerek 30 dakika boyunca karıştırma işlemine devam edildi. Daha sonra nötrleştirilmiş karışım, içerisine 100 mL saf su konmuş 1 kg lık plastik bir kapta 3000 rpm/dk dönme hızında 30 °C de 30 dakika boyunca disperse edildi. Mekanik karıştırıcı hızı 500 rpm/dk ya düşürülerek serbest NCO'ların zincir büyütme basamağına geçildi. Bu basamak için HYD çözeltisi disperse edilmiş polimere damla damla eklenerek 1 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımında çözücü olarak kullanılan aseton vakum distilasyonu yardımıyla reaksiyon ortamından tamamıyla uzaklaştırıldı. Asetonun ortamdan uzaklaştırılmasından sonra WPUD'ların katı oranı ölçüldü. Katı oranı %40 olacak şekilde saf su ilavesi yapıldı.

4.2.3.1 Serbest NCO Ölçümü

Polimer sentezinin teorik NCO değerine gelip gelmediğinin kontrolü için dibütilamin geri titrasyon yöntemi kullanıldı. Bu yöntem ile ölçülen serbest NCO değerine göre zincir büyütme basamağına geçildi. Bunun için 2,00-5,00 g $\pm$ 0,1 reaksiyon karışımı 250 mL lik erlen içerisine alındı. Daha sonra bu karışıma 25 ml kuru tolüen eklenerek manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen bir görüntü olması sağlandı. Homojen görüntü oluştuktan sonra daha önceden tolüen ile hazırlanmış 0,2 N dibütilamin çözeltisinden 25 mL eklenerek 15 dakika karıştırmaya devam edildi. En son olarak erlendeki karışıma 100 ml kuru IPA ve 4-5 damla bromofenol

indikatörü damlatılarak 1 dakika daha karıştırıldı. Karışım 0,1 N HCl ile sarı dönüm noktasına kadar titre edildi. Sarf edilen HCl miktarı tespit edilerek reaksiyon karışımının serbest NCO değeri (4.1) eşitliği yardımıyla hesaplandı.

$$\% \text{ NCO} = \frac{42,02 \times N_{\text{HCl}} \times (B-A) \times 100}{W \times 1000} \quad (4.1)$$

42,02: NCO değerinin eş değer g sayısı

N: HCl in Normalitesi

B: HCl in başlangıç hacmi (mL)

A: HCl in kullanılan hacmi (mL)

W: Tartılan reaksiyon karışımı miktarı (g)

4.3 Karakterizasyon Çalışmaları

4.3.1 WPUD Filmlerin Hazırlanması

Tez çalışması kapsamında sentezlenen 9 adet WPUD'ların bazı mekanik, fiziksel ve termal özelliklerinin incelenmesi için filmleri oluşturuldu. Bu aşamada her bir WPUD'dan 10 g alınarak 10 x 3 cm ölçülerindeki teflon kalıplara köpük oluşmayacak şekilde yayıldı. Teflon kalıplar oda sıcaklığında 7 gün boyunca bekletildi. Daha sonra 60 °C de 12 saat kurutuldu [55].

4.3.2 Karakterizasyon Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler

WPUD'ların hem sıvı fazlarının hem de film oluşturduktan sonraki katı fazlarının karakterizasyonu için birçok farklı enstrumental analiz cihazı kullanıldı.

4.3.2.1 WPUD'ların Sıvı Fazlarında Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler

➤ Viskozite

Viskozite ölçümleri Brookfield DV 1 marka viskozitemetre ile yapıldı. 16 g WPUD UL adaptör içerisine tartılarak, 20 rpm dönme hızında 25 °C de ölçüldü.

➤ pH değeri

pH ölçümleri KCl ile refere edilmiş Sentix 81 model elektrodlu WTW 7110 marka cihaz ile 25 °C ölçüldü.

➤ **Katı Değeri**

Aliminyum kaplara her bir WPUD'dan yaklaşık 3 g tartılarak 110 °C deki etüvde kapların ağırlığı sabitlenene kadar bekletildi. Başlangıç ağırlığı ve son ağırlık arasındaki fark yardımıyla katı değeri belirlendi. Bu test her bir WPUD için 3 kez tekrarlanarak ortalama değer kullanıldı. Çıkan değer sonucuna göre katı oranını %40'a düşürmek için distile su ilave edildi.

➤ **Ortalama Tanecik Boyutu**

Kütlece %0,5 lik hazırlanan 1 g hazırlanan WPUD çözeltilerinin ortalama tanecik boyutları Malvern Zeta Size Nano-S cihazı ile 3 kez ard arda ölçüldü. Nihai sonuç olarak 3 ölçümün ortalaması alındı.

➤ **Kolloidal Stabilite**

Sentezlenen WPUD'larda herhangi bir faz ayrımı oluşup oluşmadığına bakıldı. Bunun için 50 g WPUD şeffaf bir kaba alınarak 18 ay boyunca oda sıcaklığında bekletilip haftalık peryotlarda gözlemlendi.

➤ **Uzun Dönem Dispersiyon Stabilitesi**

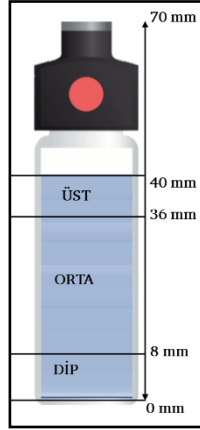
Turbiscan^{Lab} Expert cihazı (Şekil 4.4) ile WPUD'ların 149 gün boyunca 50 °C de stabiliteleri ölçüldü.



Şekil 4.4 Turbiscan^{Lab} Expert cihazı

WPUD'ların içerdiği katı taneciklere gönderilen 880 nm dalga boyundaki LED ışık, cihaz tarafından geçirgenlik (transmission) ve geri saçılım (back-scattering) olmak

üzere iki farklı türde sinyal olarak kayıt edildi. WPUD'lar, 70 mm uzunluğunda silindirik bir cam hücreye (Şekil 4.5) 40 mm olacak şekilde dikkatlice eklenip, cihaza dik olarak yerleştirildi.



Şekil 4.5 Turbiscan^{Lab} Expert ölçüm hücresi

Geri saçılımdaki değişim her ölçümde Turbiscan Stability Index (TSI) olarak bilgisayar tarafından denklem 4.2'ye göre hesaplandı.

$$TSI = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{BS})^2}{n-1}} \quad (4.2)$$

n; ölçüm sayısı, x_i ; ortalama geri saçılım değeri, x_{BS} ; x_i 'nin ortalama değeri.

4.3.2.2 WPUD Filmlerin Analizi İçin Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler

➤ FTIR

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analizleri; Thermo Scientific Nicolet IS5 cihazı ile $500-4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki dalga boyunda ve 4 cm^{-1} çözünürlük ayarında 16 kez tarama yapılarak gerçekleştirildi.

➤ Moleküler Ağırlık Ölçümleri

Ölçümü yapılacak olan WPUD filmlerin tetrahidrofuran (THF) ile ağırlıkça %0,1'lik çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin moleküler ağırlık dağılımları 2114 reaktif indeks detektörlü Waters marka gel permeation chromatography (GPC) cihazı 1 ml/dk sabit akış hızı ile ölçüldü.

➤ Termogravimetrik Analiz

Exstar TG/DTA 6300 marka cihaz ile azot gazı altında ölçümler yapıldı. WPUD filmler $10 \text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtıldı.

➤ **Differansiyel Taramalı Kalorimetre**

WPUD filmlerin camısı geçiş sıcaklıkları (T_g) değeri Mettler-Toledo DSC 1 marka cihaz ile ölçüldü. Ölçüm sırasında bütün numuneler ilk önce yapılarındaki su moleküllerinden tamamiyle kurtulmak için 25 °C'den 120 °C'ye ısıtıldı. Daha sonra hızlıca -150 °C'ye soğutuldu. Son olarak da -150 °C'den 400 °C'ye 10 °C/dk ısıtma hızı ıstılarak ölçümler yapıldı.

➤ **Yüzey Morfolojisi**

Shimadzu SPM 9600 marka Atomic Force Microscope (AFM) cihazı ile temassız modda yüzey morfolojisi gözlenmiştir. Yüzey incelemeleri 20 x 20 µm² ölçülerinde 0,5 Hz tarama hızında incelenmiştir.

➤ **Su Absorbsiyonu**

WPUD filmler 2 x 2 cm ölçülerinde kesilip tartılarak (W₀) oda sıcaklığında 24 saat suya daldırıldı. 24 saatin sonunda sudan çıkarılarak dikkatlice bir peçete ile kurutulan filmler tartıldı (W₁) ve su absorbsiyon (SA) değeri denklem 4.3' e göre hesaplanmıştır.

$$SA (\%) = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100 \quad (4.3)$$

➤ **Çekme ve Kopma Testleri**

WPUD filmlerin gerilme direnci ve kopma anındaki uzama değeri oda sıcaklığında Devotrans UCK marka test cihazı ile 50 mm/dk çekme hızında ölçüldü.

➤ **Temas Açısı Değeri**

Temas açısı değeri 5 µL deiyonize su damlasının WPUD filmlerin üzerine damlatılması yöntemi ile SEO-Phoenix 300 marka cihaz ile oda sıcaklığında yapıldı. Nihai sonuç olarak 4 ölçümün ortalaması alındı.

➤ **Shore A Sertlik**

WPUD filmlerin sertlikleri Shore A Sertlik cihazı ile yapıldı. Her bir numune için ölçümler 5 kez tekrarlandı. % ölçümün ortalaması nihai sonuç olarak kabul edildi.

4.4 Uygulama Çalışmaları

4.4.1 WPUD'lar ile Beyaz Baskı Patı Karışımları Hazırlanması

Tez çalışması kapsamında sentezlenen 9 adet WPUD ve Tablo 4.3'deki kimyasal maddeler kullanılarak beyaz baskı patı (BBP) karışımları hazırlandı.

Tablo 4.3 BBP Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasallar

Kimyasal Madde Adı	Kısa Yazılışı	Tedarikçi
Titan dioksit	TiO ₂	Dupont
Dietilen glikol	DEG	Merck
Tego dipers 755 w	755 W	Evonik
BYK 024	24	BYK
Tego Rheo 8600	R-8600	Evonik
Baybond XL 825	XL-825	Bayer

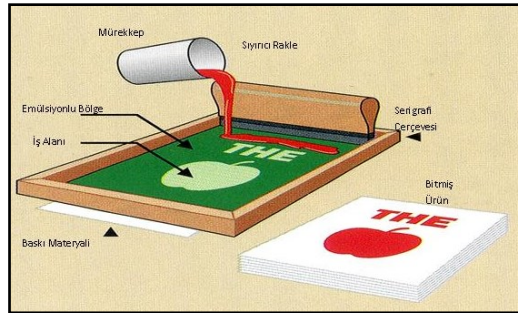
Beyaz baskı patlarına isimlendirme yapılırken (Tablo 4.4); patın hazırlanmasında kullanılan WPUD'nun kodunun önüne BBP harfleri eklendi. 1 kg lık plastik kaba sırası ile WPUD, 755 W, 24, ve XL-825 eklenerek 5 dakika süre ile 500 rpm/dk hızla mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Homojen bir görünüm sağlandıktan sonra karıştırıcı hızı 3000 rpm/dk ya çıkarılarak TiO₂ (renklendirici) 10 dakikada eklendi. Her bir ekleme arasında TiO₂'nin karışım içerisinde iyice dağıldığına dikkat edildi. Eğer dağılma henüz gerçekleşmemişse ilave yapılmadı. 755 W (su bazlı dispersiyon ajanı), TiO₂'nin karışım içerisinde iyice dağılmasına yardımcı oldu. Karıştıma sırasında açığa çıkan ısının WPUD ve XL-825 (su bazlı, bloke izosiyanat içeren çapraz bağlayıcı) kuruyup film yapmasını önlemek için DEG kullanıldı. Ayrıca karıştırma sırasında oluşan mikro köpükler 24 (köpük kesici ajan) ile minumuma indirildi. Son olarak R-8600 (su bazlı poliüretan kıvamlaştırıcı) yavaş yavaş 5 dakika içerisinde eklenerek elde edilen karışım 10 dakika daha 3000 rpm/dk hızda karıştırıldı. BBP'ları hazırlandıktan sonra mikro köpüklerin tamamıyla ortamdan uzaklaştığından emin olmak için 1 gün dinlendirilerek, serigrafi yöntemi ile siyah pamuklu kumaşa uygulandı.

Tablo 4.4 Hazırlanan BBP'lerin hammadde oranları

Beyaz Baskı Patı	Hammaddeler (g)						
	WPUD	DEG	755 W	TiO ₂	24	R-8600	XL-825
BBP-PPG-0	150,00	75,00	52,50	175,00	2,50	30,00	15,00
BBP-PPG-5	150,00	75,00	52,50	175,00	2,50	30,00	15,00
BBP-PPG-10	150,00	75,00	52,50	175,00	2,50	30,00	15,00
BBP-PTMG-0	150,00	75,00	52,50	175,00	2,50	30,00	15,00
BBP-PTMG-5	150,00	75,00	52,50	175,00	2,50	30,00	15,00
BBP-PTMG-10	150,00	75,00	52,50	175,00	2,50	30,00	15,00
BBP-PHA-0	150,00	75,00	52,50	175,00	2,50	30,00	15,00
BBP-PHA-5	150,00	75,00	52,50	175,00	2,50	30,00	15,00
BBP-PHA-10	150,00	75,00	52,50	175,00	2,50	30,00	15,00

4.4.2 Hazırlanan BBP Karışımlarının Serigrafi Yöntemi ile Uygulanması

20 x 20 cm ölçülerinde siyah pamuklu kumaşlara hazırlanan her bir BBP sıyrıcı iki adet olacak şekilde sıyrıcı rakle (Şekil 4.6) yardımıyla uygulandı. Her bir BBP için iki adet baskı yapıldı. Baskı yapılan kumaşlar 150 °C de etüvde 3 dakika boyunca bekletilerek hem çapraz bağlayıcının debloke olması hem de WPUD'ın film oluşturup kumaşa bağlanması sağlandı.



Şekil 4.6 Serigrafi tekniğinin temsili gösterimi [56]

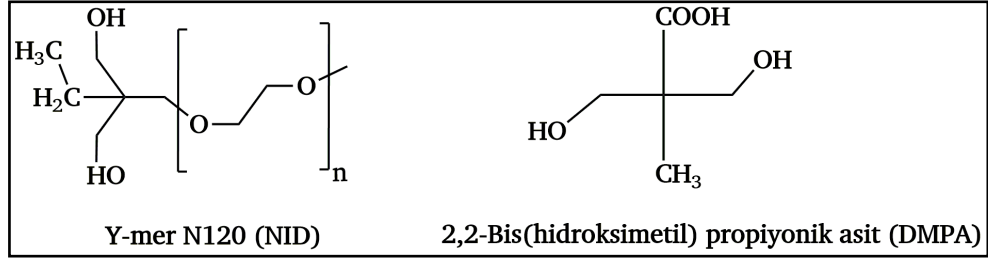
4.4.3 Serigrafi Yöntemi ile Uygulanan Kumaşların Deformasyon Testleri

Siyah pamuklu kumaşa ikişer tane basılan 9 adet BBP fixe sonrası 60 °C de 60 mL deterjan ile 1 saat yıkandı.

5.1 Giriş

Artan çevre sorunları ve yasal düzenlemeler nedeniyle çevre dostu ürünlere talep gün geçtikçe artmaktadır. Çevre kirleticisi uçucu solventlerin yerine suyun kullanıldığı su bazlı ürünler endüstride geniş kullanım alanı bulmaktadır. Bu ürünler arasında su bazlı poliüretan dispersiyonların (WPUD) pek çok alanda kullanımı da özellikle son yıllarda giderek artmaktadır. Çevresel faktörlerin yanı sıra çeşitli modifikasyonlarla su bazlı poliüretanların özelliklerinin iyileştirilebilmesi de onları cazip hale getirmektedir. Anyonik ve noniyonik içerikli WPUD'lar ayrı ayrı çeşitli avantaj ve dezavantajlara sahiptirler. Ancak hem noniyonik hem de anyonik içerikli elde edilen WPUD'lar sinerjik etkiye sahiptir. Bu sinerjik etki sayesinde küçük tanecik boyutlu, donmaya ve elektrolitlere karşı dirençli, mükemmel film oluşturma özelliklerine sahip ve çok iyi mekanik stabilite gösteren WPUD'lar elde edilebilmektedir [8]. Hem çevresel etmenler hem de anyonik ve noniyonik yapılı WPUD'ların göstermiş oldukları sinerjinin ürün özelliklerine olumlu etkisi göz önünde bulundurularak, bu tez çalışması kapsamında, daha iyi mekanik özellikler ve raf ömrüne sahip olabilecek anyonik ve noniyonik yapılı WPUD'ların hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla, tez çalışması kapsamında 9 adet, %40 katı içerikli, 3 farklı türde yumuşak kısım (PPG-2000, PTMG-2000 ve PHA-2000) içeren hem anyonik hem de anyonik/noniyonik karakterde WPUD'lar başarı ile sentezlendi. Sentezlenen WPUD'ların hammadde oranları ve karşılık gelen kodları Tablo 4.2'de verilmiştir. Disperse edici monomer olarak kullanılan anyonik ve noniyonik (Şekil 5.1) monomerlerin sinerjistik etkisini incelemek için, ilk olarak WPUD'ların sıvı hallerine dispersiyon stabilitesi, pH, viskozite ve ortalama tanecik boyutu analizleri yapıldı.



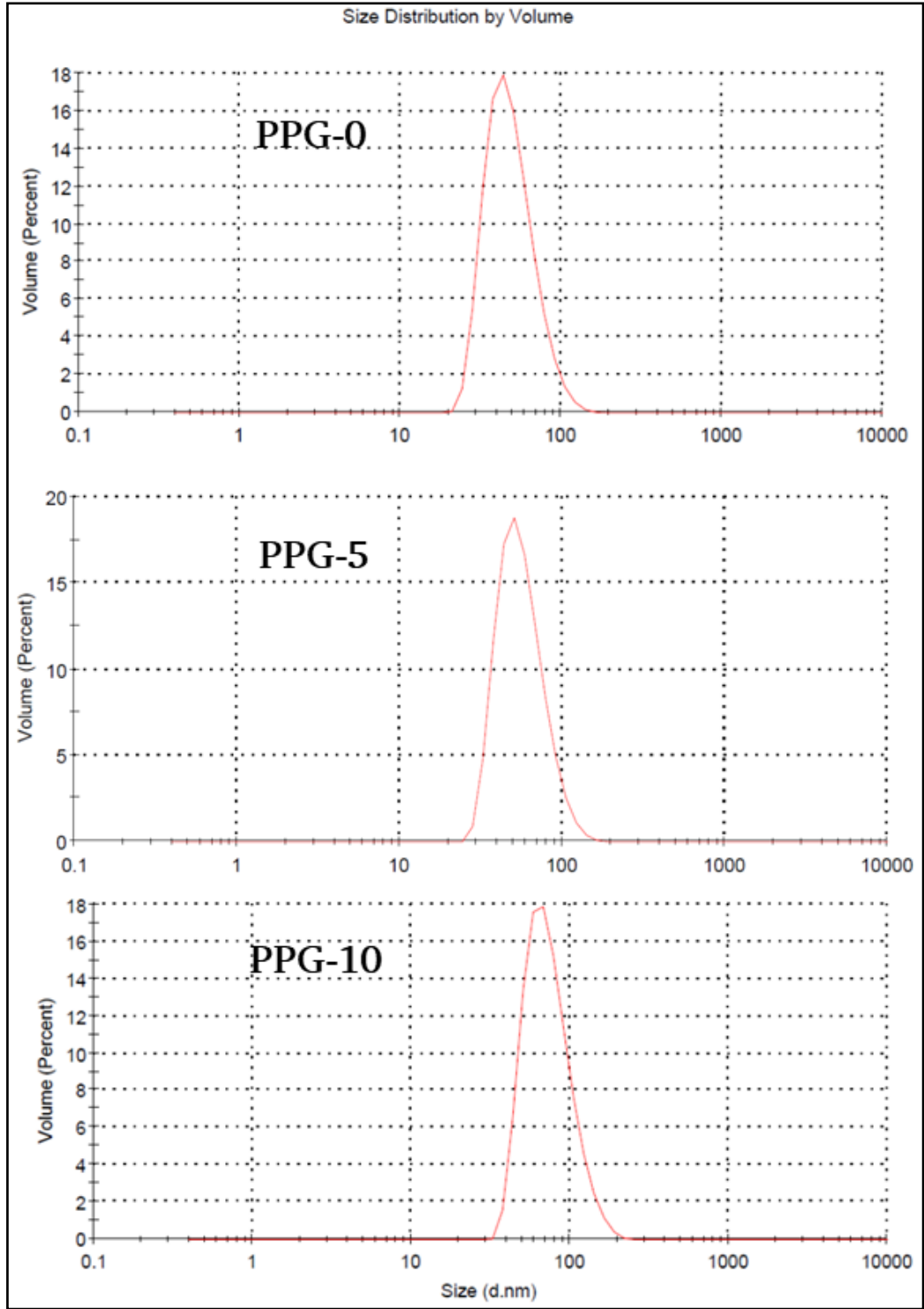
Şekil 5.1 Sentezlerde kullanılan noniyonik ve anyonik disperse edici monomerler

İkinci olarak WPUD’lardan elde edilen filmlerin termal ve mekanik özellikleri yüzey morfolojileri, moleküler ağırlık dağılımları ve fonksiyonel grupları incelendi. Tez çalışmasının son aşamasında WPUD’ların uygulama aşamasına geçildi.

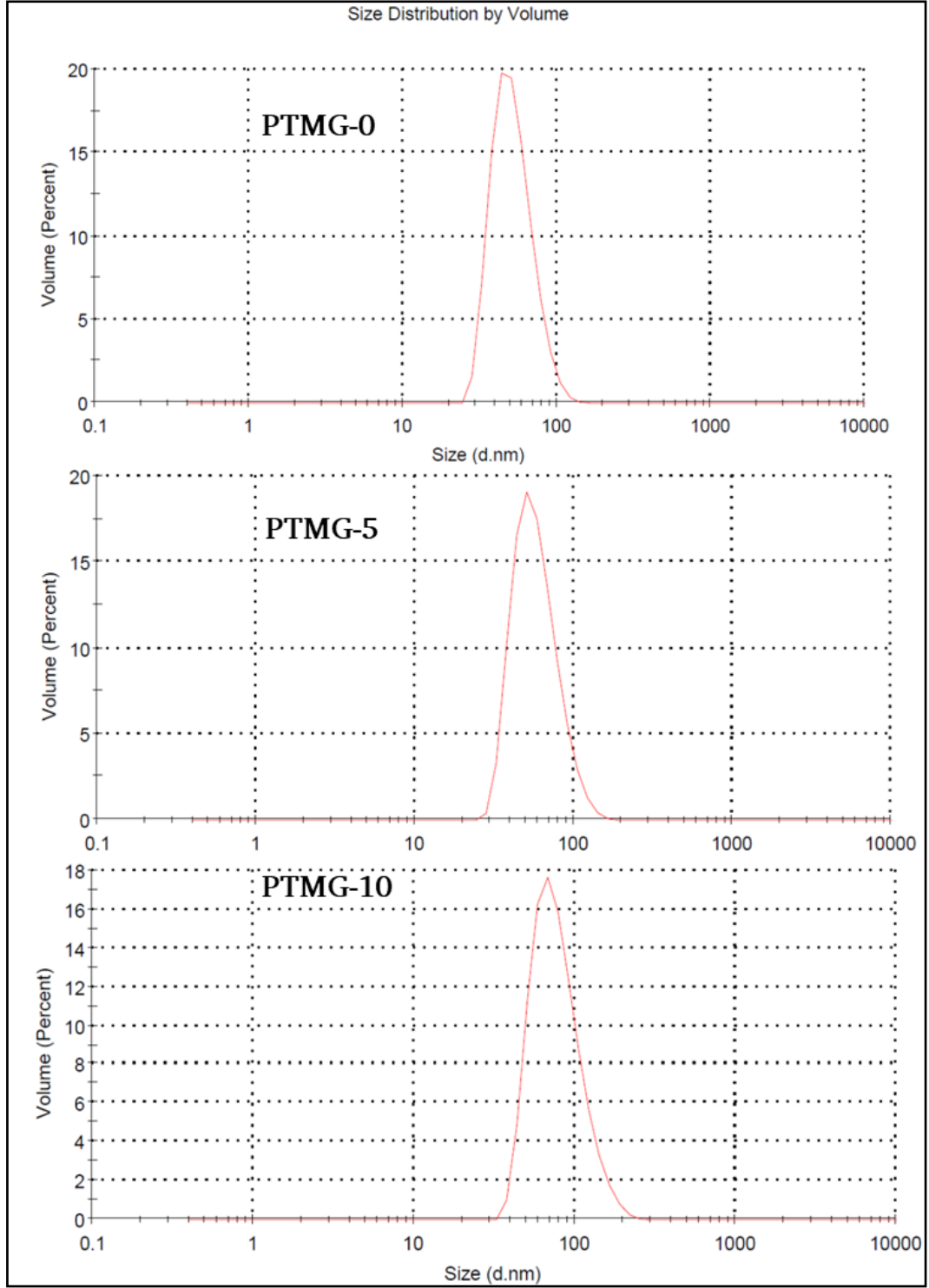
5.2 WPUD’ların Sıvı Hallerine Yapılan Testler

5.2.1 Viskozite ve Ortalama Tanecik Boyutu Ölçümleri

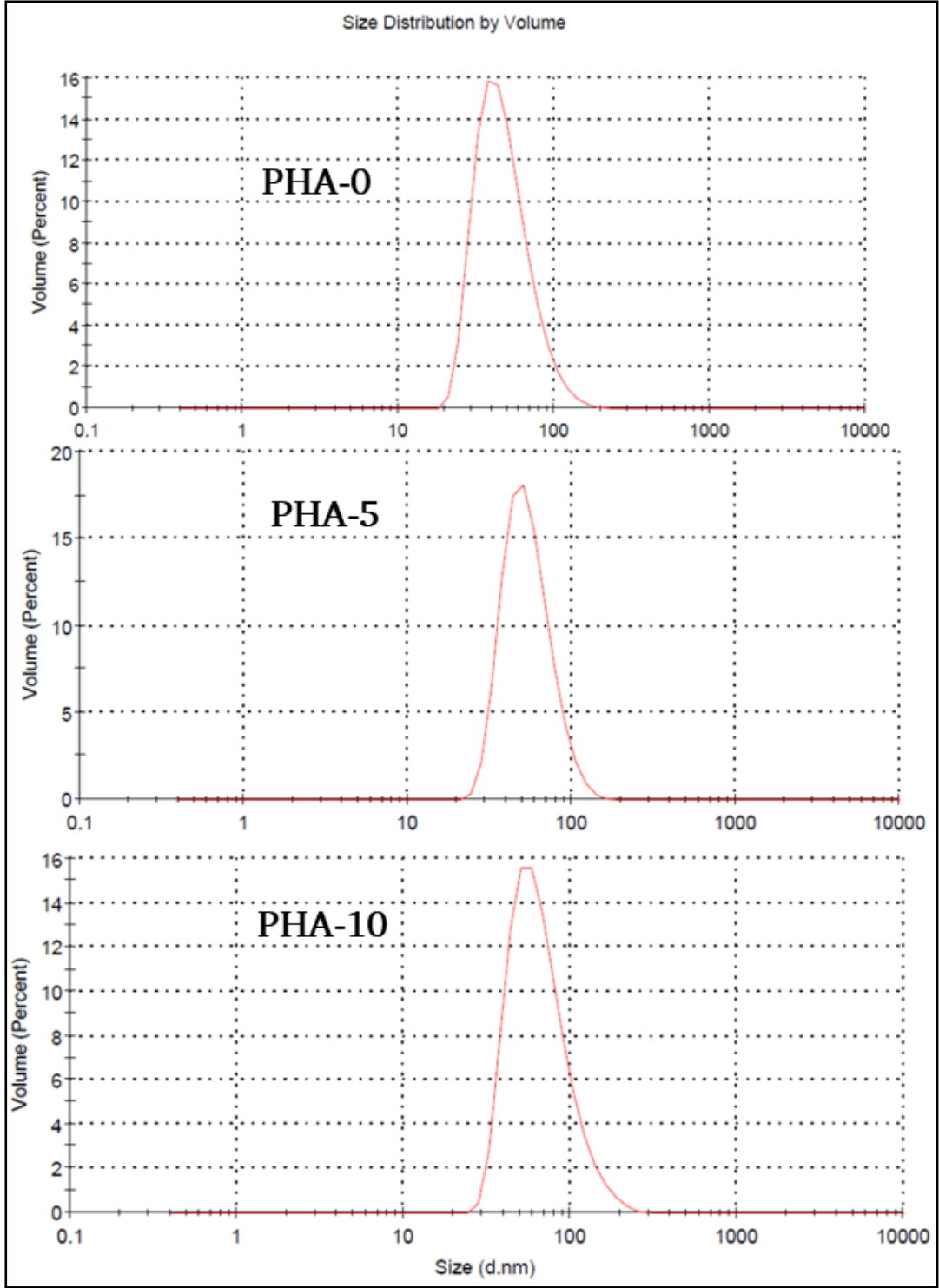
Viskozite ve ortalama tanecik boyutu ölçümleri Bölüm 4.3.2.1’de verilen prosedürlere göre yapıldı. WPUD’ların ortalama tanecik boyutu ölçümlerinden elde tanecik boyutu dağılım grafikleri (Şekil 5.2, 5.3 ve 5.4) dar ve tek pik olarak görüldü.



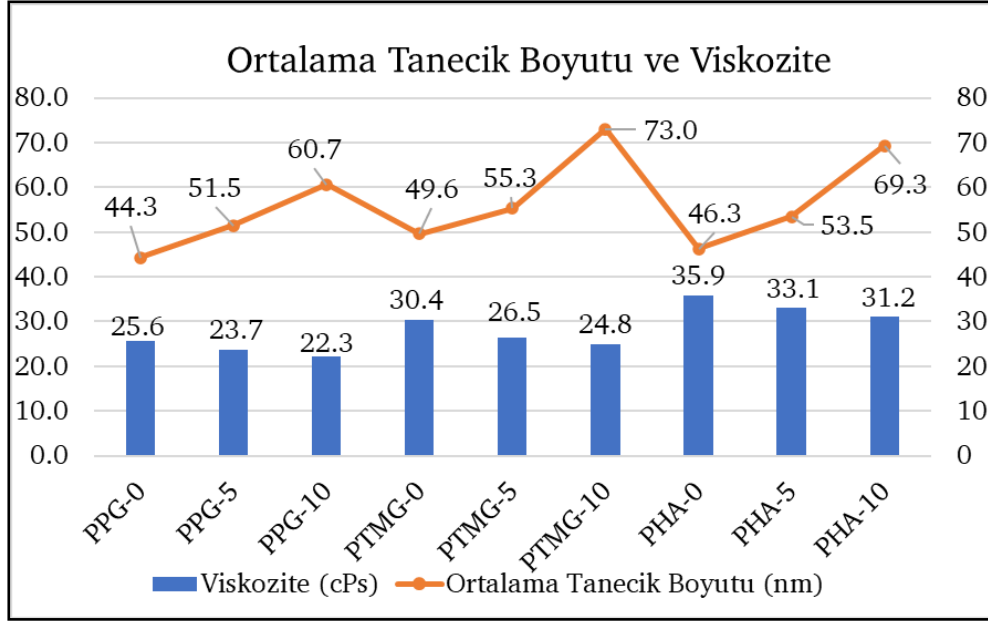
Şekil 5.2 PPG-2000 ile yapılan WPUD'ların ortalama tanecik boyutu dağılımları



Şekil 5.3 PTMG-2000 ile yapılan WPUD'ların ortalama tanecik boyutu dağılımları



Şekil 5.4 PHA-2000 ile yapılan WPUD'ların ortalama tanecik boyutları dağılımı

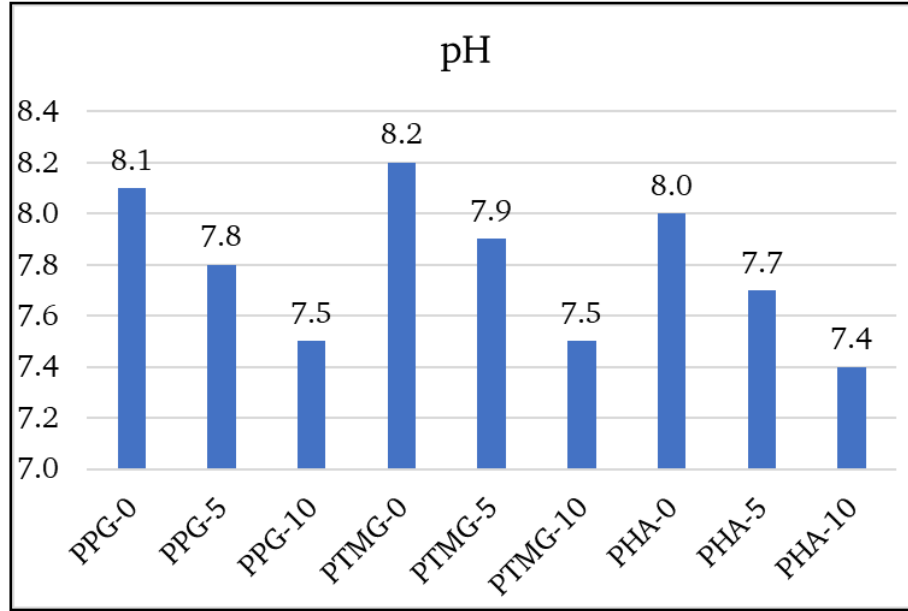


Şekil 5.5 WPUD'ların ortalama tanecik boyutu ve viskozite değerleri

Şekil 5.5'deki grafikte verilen WPUD'ların ortalama tanecik boyutu ve viskozite değerleri incelendiğinde, DMPA oranındaki azalışın WPUD'ların ortalama tanecik boyutunda çok küçük bir artışa neden olduğu görüldü. Ağırlıkça %2,5 oranında DMPA ve %5 oranında NID içeren WPUD'ların (PPG-5, PTMG-5, PHA-5) ortalama tanecik boyutlarının %2,0 DMPA ve %10 NID içeren (PPG-10, PTMG-10, PHA-10) seriye göre biraz daha küçük olduğu, %3,0 DMPA ve %0,0 NID içeren seriye göre de biraz daha büyük olduğu gözlemlendi. DMPA oranının %3'ten az olduğu WPUD'ların ortalama tanecik boyutu değerlerinin, DMPA orandaki azalışa küçük bir artış ile tepki vermeyip, aksine katlanarak büyüyen, hızlı bir artış ile tepki verdiği bilinmektedir. DMPA oranının azalması ile azalan anyonik ($-\text{COO}^- \text{N}^+\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$) çözdürücü grubun yol açacağı asimtotik ortalama tanecik boyutu artışı, noniyonik ($[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]_{13-14}$) çözdürücü grubunun yardımıyla PPG-5, PTMG-5, PHA-5, PPG-10, PTMG-10, PHA-10 serilerinde gözlenmedi. Ortalama tanecik boyutu arttığında birim hacimdeki taneciklerin de boyutu artar. Bu durumda da disperse edilmiş fazın etkin hidrodinamik hacmi azalıp viskozitede düşüşe neden olur. Tez kapsamında sentezlenen WPUD'ların viskozite sonuçlarında (Şekil 5.5) gözlenen azalışların, ortalama tanecik boyutunda gözlenen artışlar gibi düşük olduğu gözlemlendi [40,44,57-59].

5.2.2 pH

Sıvı WPUD'ların pH'ları bölüm 4.3.2.1'de verilen yöntemle ölçüldü. DMPA oranının azalması ile nötralleştirme basamağında kullanılan TEA oranı da azaldı. Bu durumun neticesinde pH değerlerinde ufak bir azalma gözlemlendi (Şekil 5.6).



Şekil 5.6 WPUD'ların pH değerleri

5.2.3 Katı Değeri

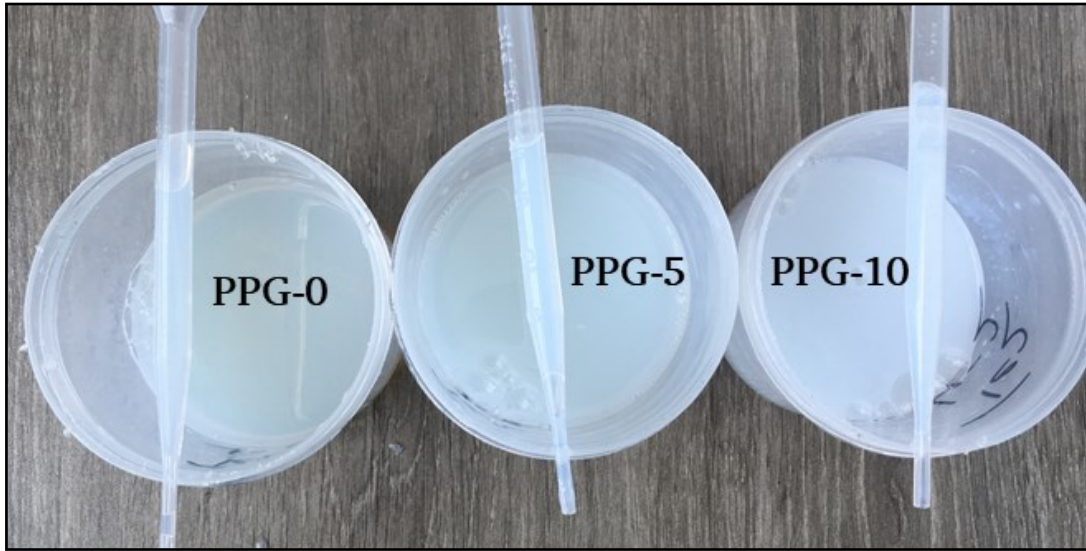
Katı değerleri Bölüm 4.3.2.1'deki katı ölçüm prosedürüne göre belirlenerek %40 değerine ayarlandı. Sentez aşamasında (Bölüm 4.2.3) asetonun destilasyonundan sonra ölçülen değerler ve katı değerini %40'a düşürmek için eklenmesi gereken su miktarı Tablo 5.1 de verilmiştir.

Tablo 5.1 Katı değerini %40'a ayarlamak için gerekli su miktarı

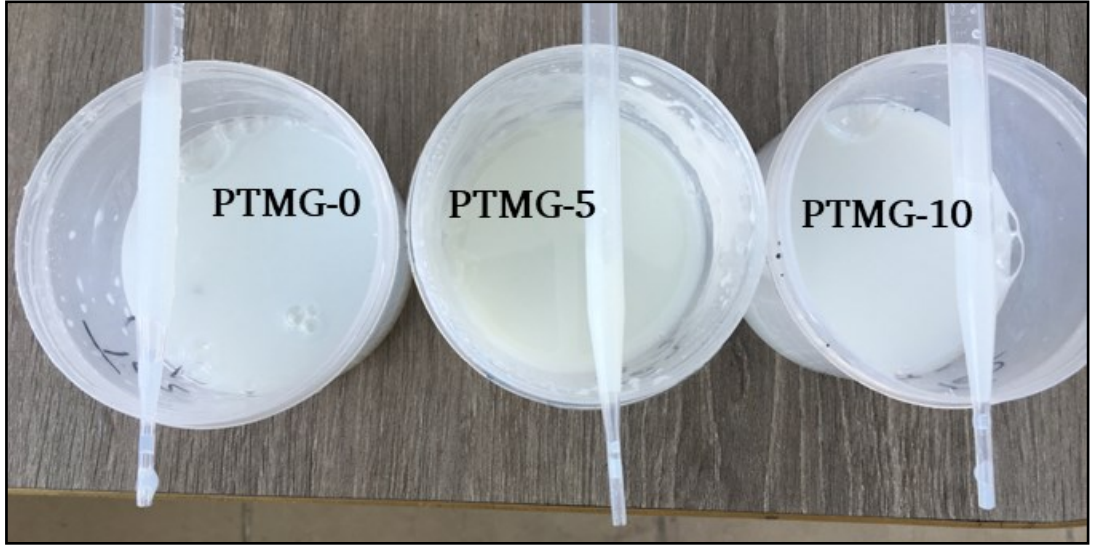
WPUD	Teorik Katı (%)	Destilasyon Sonrası Katı (%)	Toplam WPUD Ağırlığı (g)	Eklenen Su (g)
PPG-0	51,20	51,15	204,80	57,08
PPG-5	51,09	51,01	204,38	56,25
PPG-10	51,02	51,03	204,18	56,30
PTMG-0	51,20	51,13	204,76	56,97
PTMG-5	51,09	51,04	204,40	56,41
PTMG-10	51,02	51,02	204,14	56,24
PHA-0	51,20	51,17	204,90	56,21
PHA-5	51,09	51,07	204,45	56,58
PHA-10	51,02	51,01	204,10	56,17

5.2.4 Kolloidal Stabilite

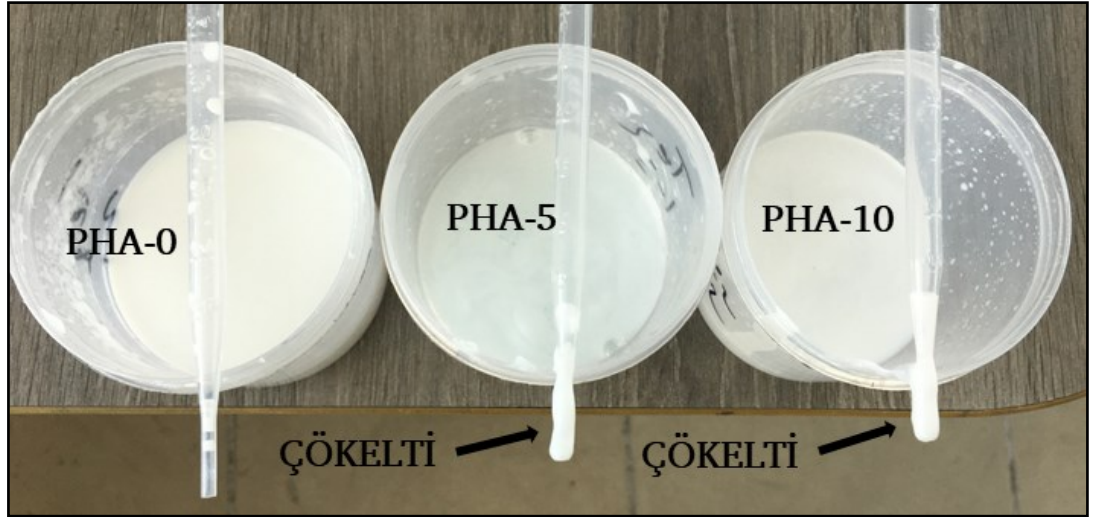
Kolloidal stabilite için yapılan gözlemler Bölüm 4.3.2.1'deki prosedüre göre yapıldı. WPUD'ların oda sıcaklığında kolloidal stabiliteleri haftalık peryotlarda 18 ay boyunca gözlemlendi. PPG-2000 (Şekil 5.7) ve PTMG-2000 (Şekil 5.8) ile yapılan serilerde 18 ay boyunca herhangi bir çökeltme veya faz ayrımı gözlenmedi. PHA-2000 ile yapılan her üç WPUD'da 12. aya kadar herhangi değişim gözlenmezken, PHA-10 ve PHA-5 de 12. aydan sonra çökeltme gözlendi (Şekil 5.9). PHA-0'da ise 18. ay sonunda bile herhangi bir çökeltme veya faz ayrımı gözlenmedi. Bu duruma, polipropilen ve politetrametilen glikol yapılı polillere göre poliester poliollerin daha yüksek olan hidrofilik karakterlerinin NID ilavesiyle artmasının neden olduğu düşünüldü [60].



Şekil 5.7 PPG-2000 ile yapılan WPUD'ların 18 ay sonraki görünüşleri



Şekil 5.8 PTMG-2000 ile yapılan WPUD'ların 18 ay sonraki görünüşleri



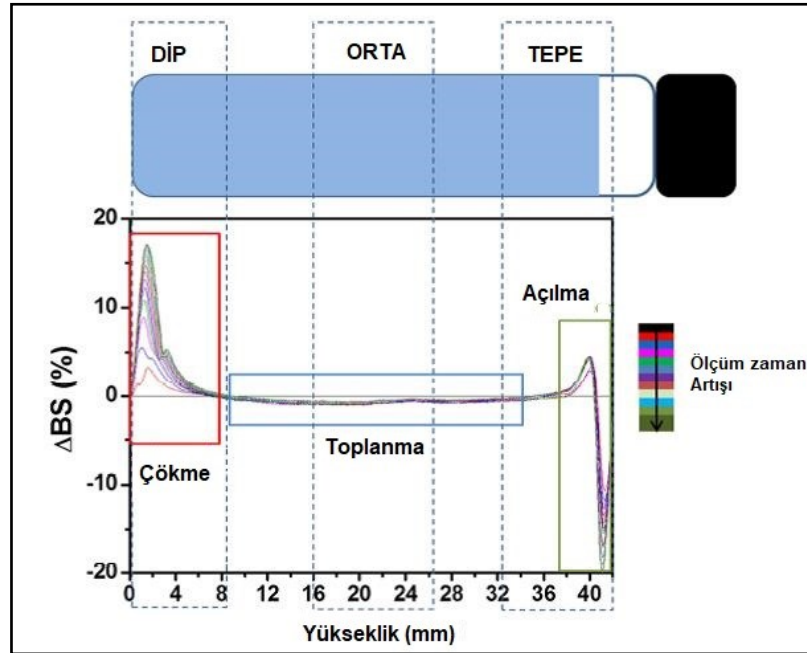
Şekil 5.9 PHA-2000 ile yapılan WPUD'ların 18 ay sonraki görünüşleri

DMPA oranının %2 olarak kullanıldığı ve stabil olmayan (<1 gün) WPUD'lar daha önceki araştırmacılar tarafından raporlanmıştır. [8, 40, 41] %2 oranında DMPA içeren PPG-10 ve PTMG-10'da 18. ay sonunda bile herhangi bir faz ayrımı veya çökeltme gözlenmemesi, PHA-10 da ise 12. aydan sonra bir değişim gözlenmesi, NID ilavesinin %2 DMPA ile stabil WPUD'lar elde etmeye imkan verdiği tespit edildi. Yapılan literatür araştırmalarında %3 ve %2,5 DMPA ile stabil WPUD'lar sentezlenmiştir. Ancak bunların stabilite çalışmaları kapsamlı olarak yapılmamıştır. %5 NID ilavesinin WPUD'ların kolloidal stabilitesinde gözlenen sürelerle (PPG-5 ve PTMG-5 için 18 ay ve PHA-5 için 12 ay) etkisinin olup

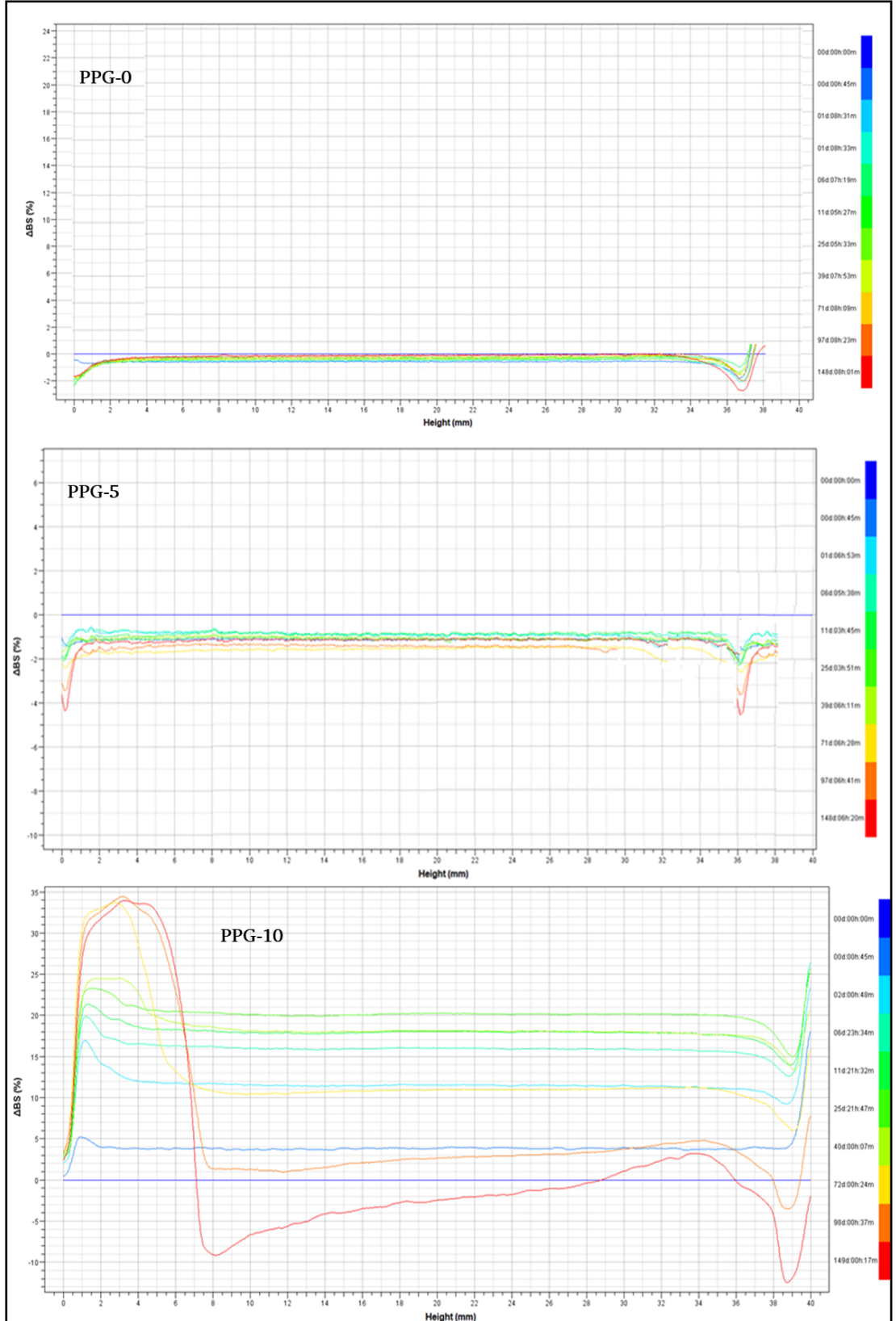
olmadığının belirlenebilmesi amacıyla, Turbiscan^{Lab} Expert (Bölüm 4.3.2.1) kullanılarak daha kapsamlı bir analiz yapıldı [8,24,40,57].

5.2.5 Uzun Dönem Dispersiyon Stabilitesi

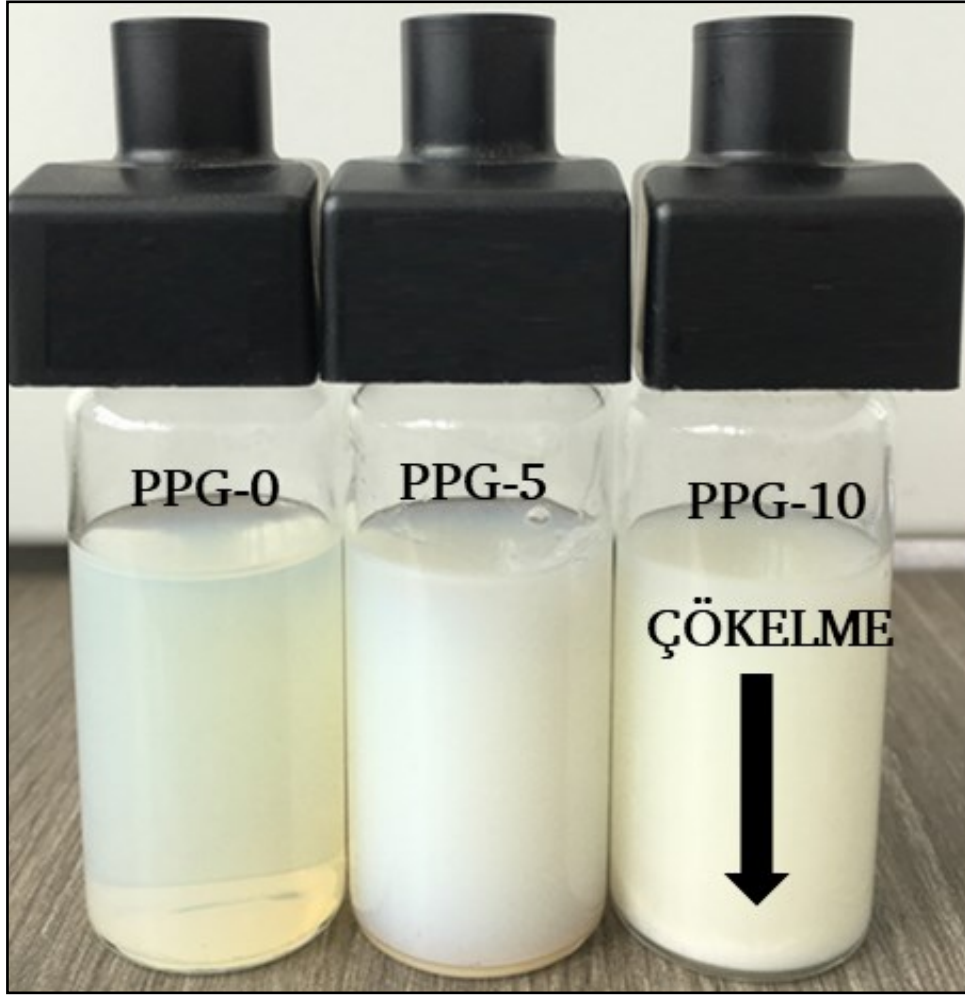
Uzun dönem dispersiyon stabiliteleri Bölüm 4.3.2.1'deki prosedüre göre yapıldı. Turbiscan^{Lab} Expert cihazının uyguladığı ışık geri saçılımındaki (BS) değişimler sayesinde uzun dönem dispersiyon stabilitesi çıplak gözle yapılan gözleme göre hem daha hızlı hem de daha kolay yapılabilmektedir. BS'deki değişim değeri (ΔBS), pozitif veya negatif bölgede ± 10 'dan daha büyük ise (Şekil 5.10) bu durumun zayıf bir uzun dönem dispersiyon stabilitesine işaret ettiği, ayrıca yüksek TSI (Turbiscan Stability Index) değerinin de aynı şekilde zayıf bir uzun dönem dispersiyon stabilitesine karşılık geldiği yapılan çalışmalarda raporlanmıştır [60, 61]. ΔBS değeri, TSI hesaplamak için (Denklem 4.2) bilgisayar yazılımı tarafından kullanıldı. Gerek ΔBS değeri gerekse TSI değeri, uzun dönem dispersiyon stabilitesini öngörmek ve tahmin etmek açısından kullanılan, birini destekleyen parametrelerdir.



Şekil 5.10 BS'deki değişimin (ΔBS) temsili gösterimi

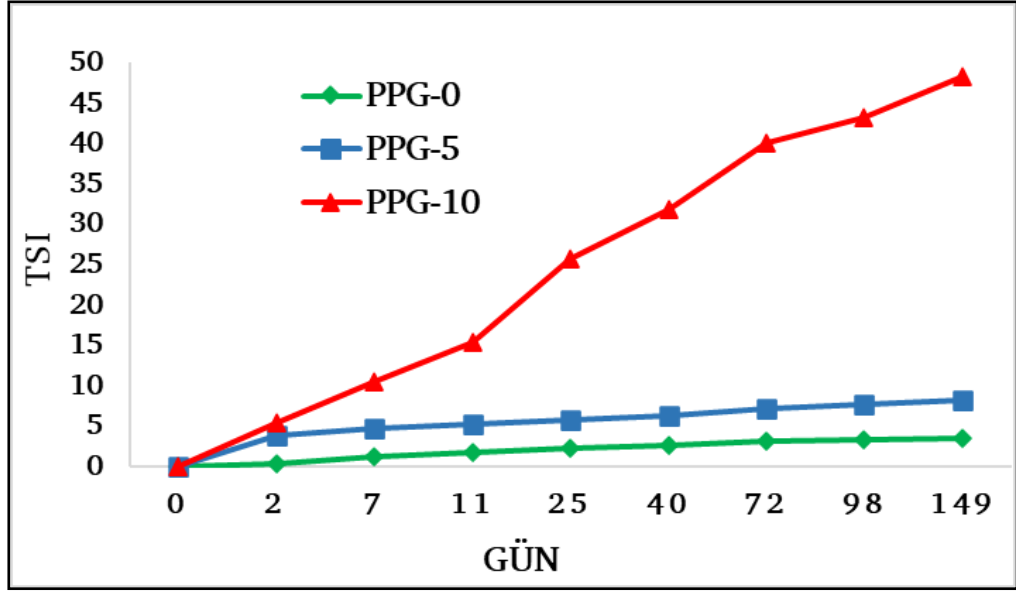


Şekil 5.11 PPG-2000 ile yapılan WPUD'ların 50°C'de 149 günlük ΔBS değerleri



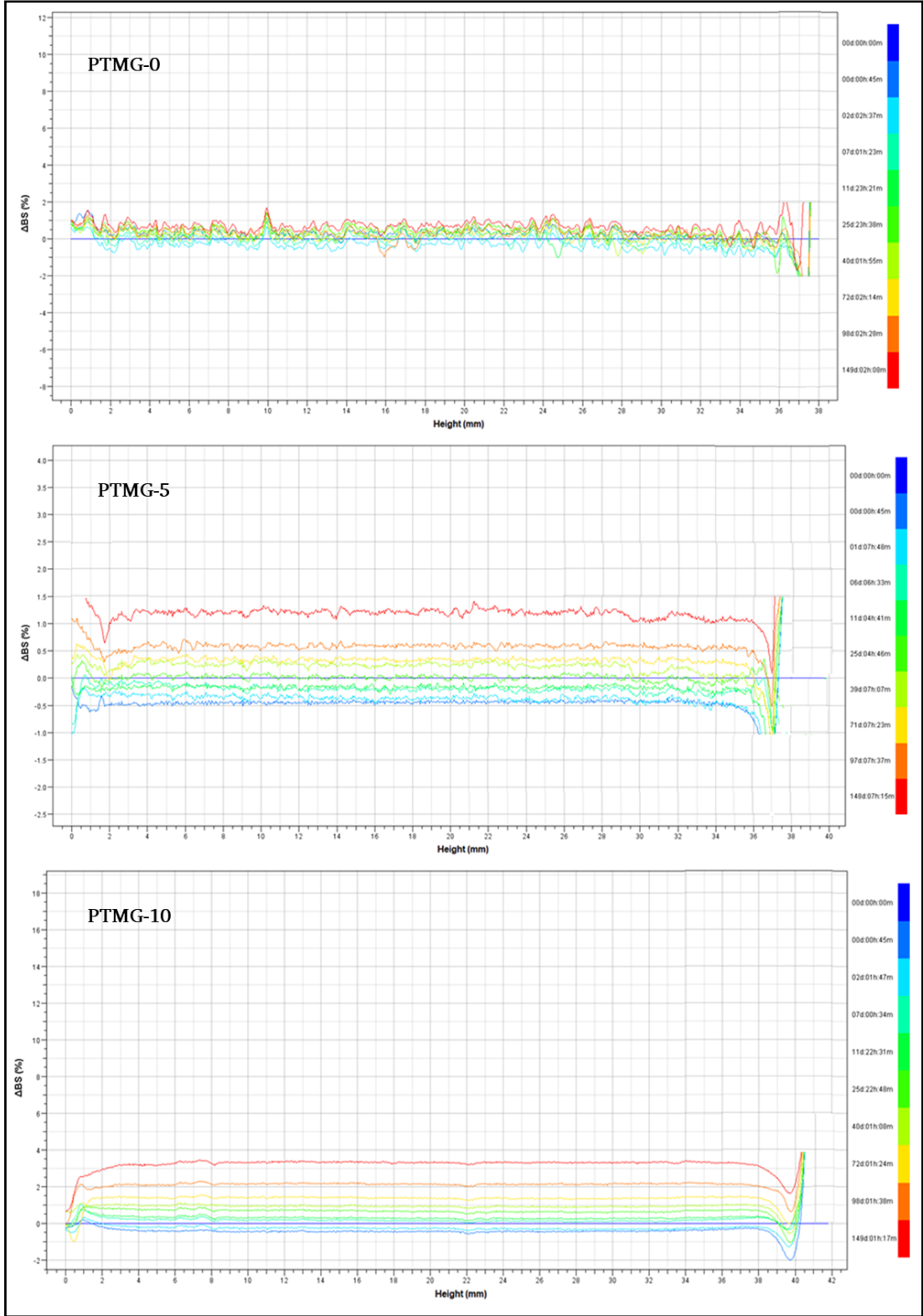
Şekil 5.12 50°C'de 149 gün sonundaki PPG-2000 içeren WPUD'lar

Şekil 5.11'de verilen 50°C'deki 149 günlük Δ BS değerlerine göre, PPG-2000 ile yapılan WPUD'lardan %10 NID ve %2,5 DMPA içeren PPG-10'un Δ BS değeri %10'dan büyük çıktı. İlk günlük tarama ile 149. günlük son tarama arasındaki fark %35 civarında gözlemlendi. PPG-0 ve PPG-5 için söz konusu değerler sırasıyla %2 ve %4 civarında ölçüldü. Δ BS değerinin %10'dan büyük çıkması PPG-10'un ölçüm hücresinde gözlenen çökelmeyi (Şekil 5.12) açıklamaya yardımcı oldu. Ayrıca PPG-2000 ile yapılan WPUD'ların TSI değerleri (Şekil 5.13) karşılaştırıldığında PPG-10'un en yüksek değere sahip olduğu görüldü.



Şekil 5.13 PPG-2000 içeren WPUD'ların 50°C'de 149 günlük TSI değerleri

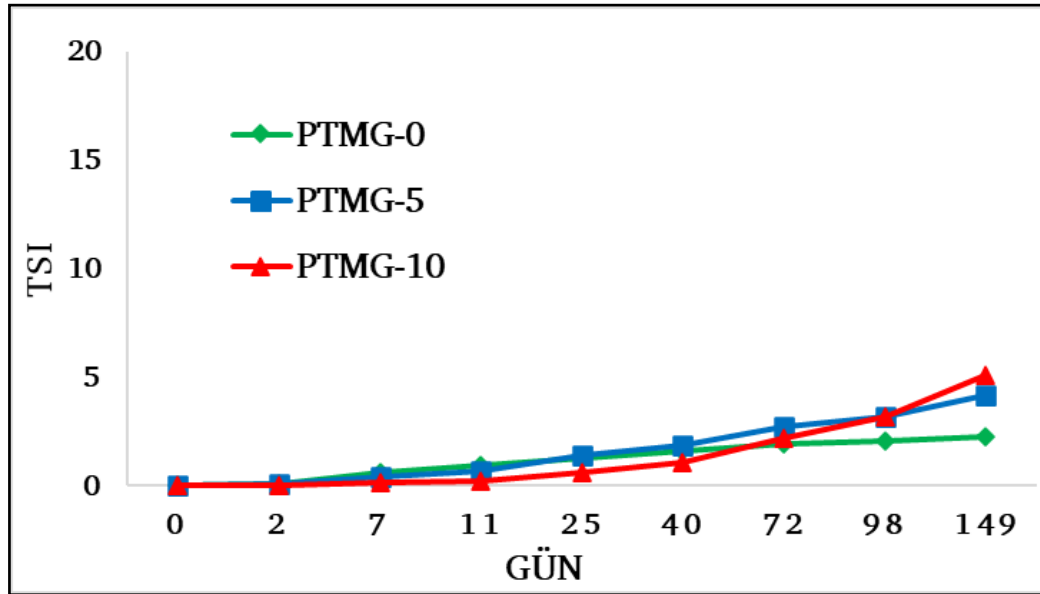
PTMG-2000 ile yapılan WPUD'ların ilk günlük taramaları ile 149. günlük son taramaları arasındaki en büyük Δ BS değerinin %4 ile PTMG-10'a ait olduğu görüldü (Şekil 5.14). PTMG-0 ve PTMG-5 için söz konusu değerler sırasıyla %1 ve %1,5 civarında ölçüldü. PTMG-2000 ile yapılan WPUD'larda Δ BS değerlerinin %10'dan küçük çıkması söz konusu serilerin ölçüm hücrelerinde gözlenmeyen çökelmeyi (Şekil 5.15) açıklamaya yardımcı oldu. Ayrıca PTMG-2000 ile yapılan WPUD'ların TSI değerleri (Şekil 5.16) incelendiğinde de PPG-2000 ile yapılan serideki gibi bir artış gözlenmedi.



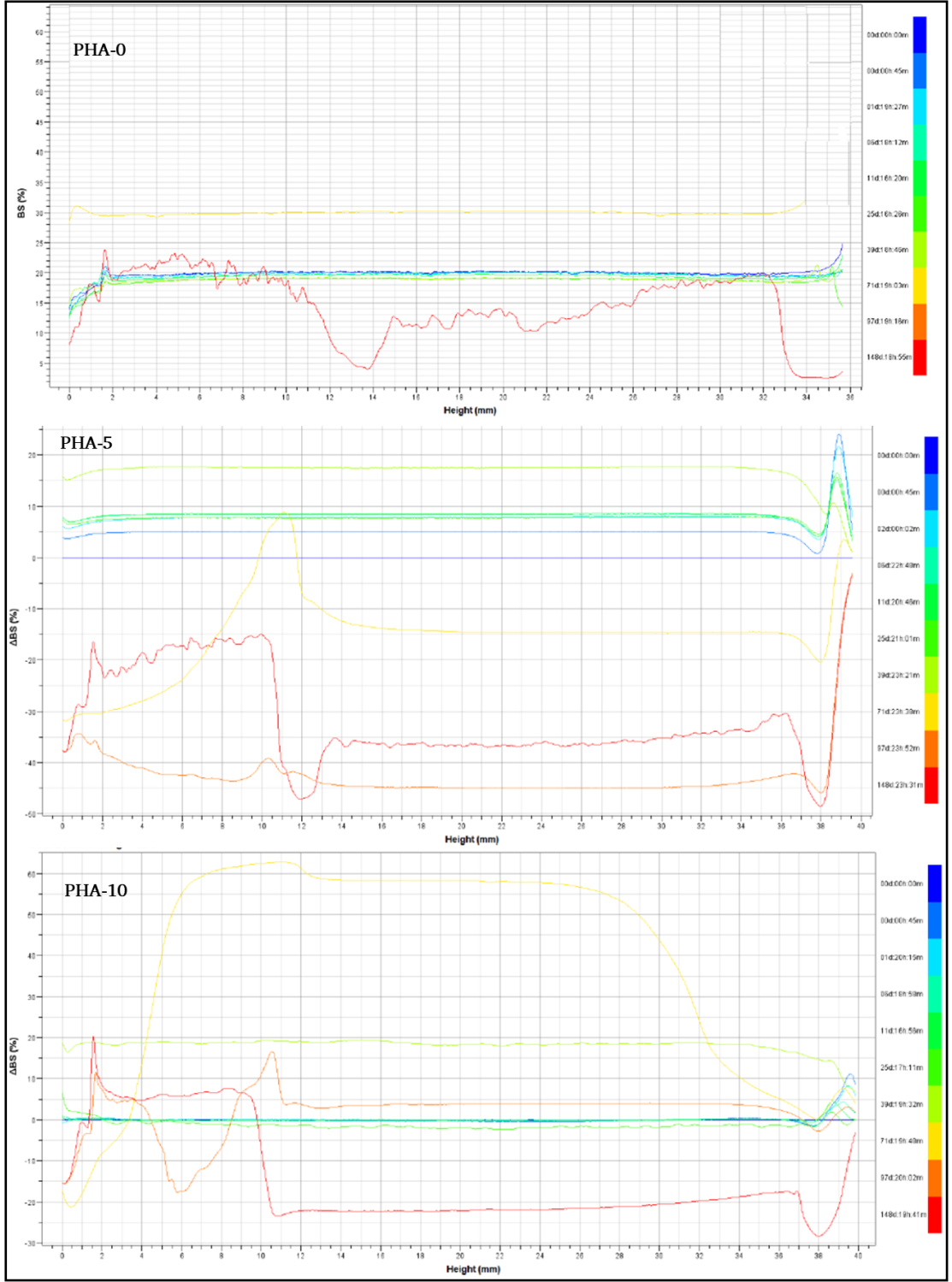
Şekil 5.14 PTMG-2000 ile yapılan WPUD'ların 50°C'de 149 günlük ΔBS değerleri



Şekil 5.15 50°C'de 149 gün sonundaki PTMG-2000 içeren WPUD'lar



Şekil 5.16 PTMG-2000 içeren WPUD'ların 50°C'de 149 günlük TSI değerleri



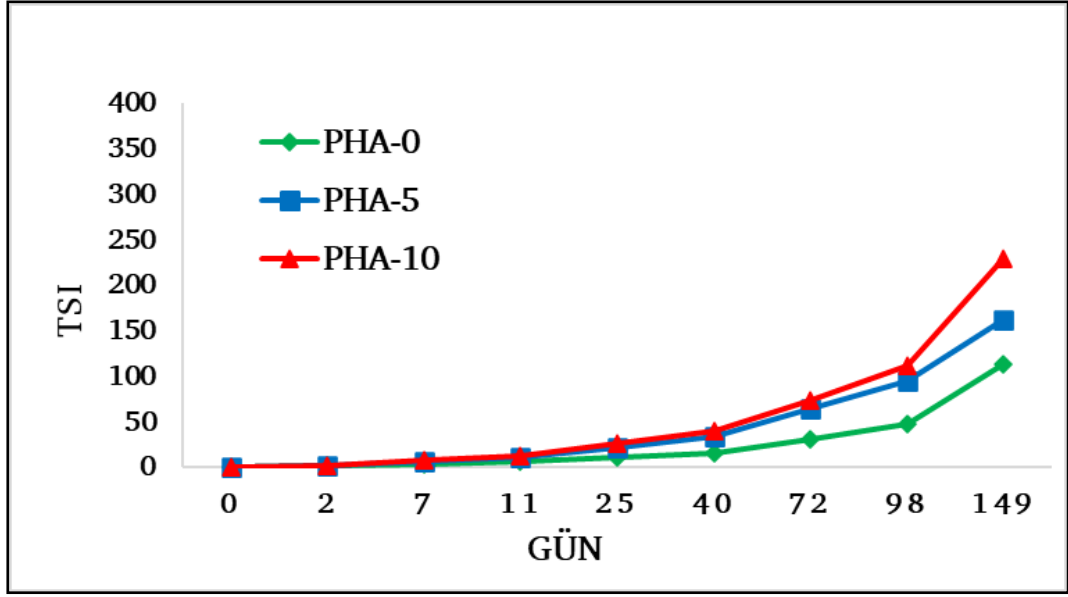
Şekil 5.17 PHA-2000 ile yapılan WPUD'ların 50°C'de 149 günlük Δ BS değerleri

PHA-2000 ile yapılan WPUD'ların ilk günkü taramaları ile 149. günkü son taramaları arasındaki Δ BS değerleri (Şekil 5.17) %10'dan çok çok fazla bir değerde ölçüldü. PHA-0 için bile söz konusu değerler %30 civarında gözlemlendi. PHA-2000 ile yapılan WPUD'larda Δ BS değerlerinin %10'dan büyük çıkması söz

konusu serilerin ölçüm hücrelerinde (Şekil 5.18) hidrolizden kaynaklı faz ayrımı olarak meydana geldiği düşünülmüştür. Ayrıca bu serinin WPUD'ların TSI değerleri (Şekil 5.19) incelendiğinde PPG-2000 ve PTMG-2000 ile yapılan serilerden çok yüksek değerlerde olduğu görüldü.



Şekil 5.18 50°C'de 149 gün sonundaki PHA-2000 içeren WPUD'lar



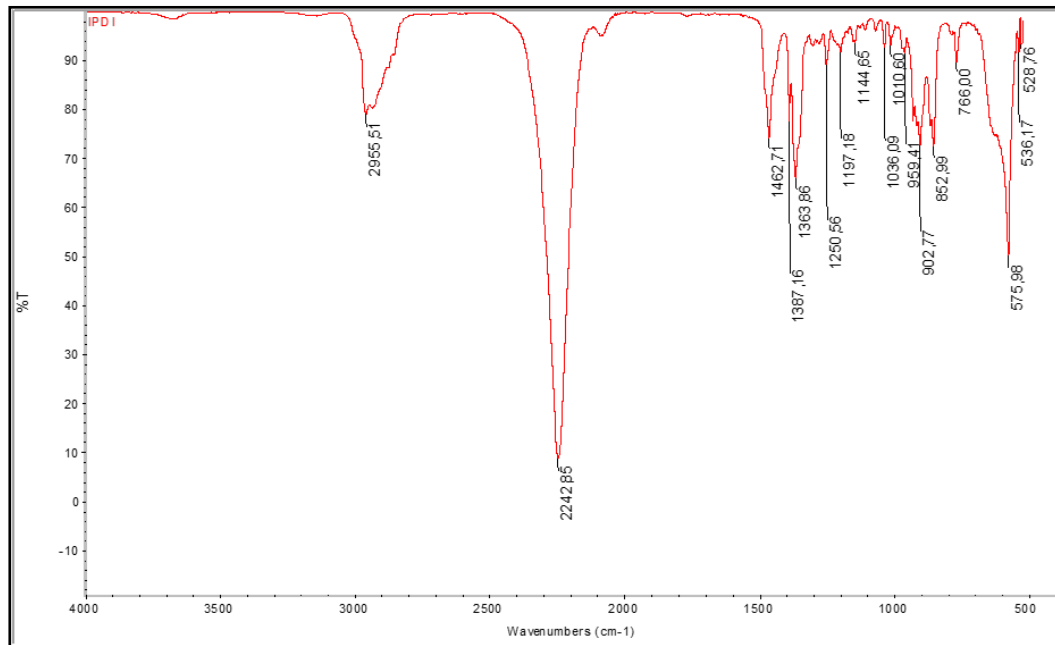
Şekil 5.19 PHA-2000 içeren WPUD’ların 50°C’de 149 günlük TSI değerleri

WPUD’ların uzun dönem dispersiyon stabiliteleri ile kolloidal stabiliteleri karşılaştırıldığında stabiliteyi etkileyen en önemli faktör olan sıcaklığın etkisi özellikle PHA-2000 ile yapılan seride gözlemlendi. Poliester poliollerin hidroliz direncinin düşük olması, artan sıcaklık ile birlikte WPUD’ların uzun dönem stabilitelerinin PPG-2000 ve PTMG-2000’e göre daha düşük gözlenmesine neden olduğu düşünülmektedir. Ancak PHA-2000 serisinde sıcaklık faktörü olmadığı zaman WPUD’ların (%2 DMPA oranlı PHA-10) azımsanmayacak bir stabiliteleri olduğu da göz ardı edilmemelidir. Bu sonuçlar NID varlığında %2 ve %2,5 DMPA ile stabil WPUD’ların başarı ile sentezlenebileceğini göstermektedir. PPG-10’da 50°C’de çökelme gözlenip PTMG-10’da gözlenmemesi de %10 oranındaki NID’ün yarattığı hidrofilik etkinin, PPG-2000’in PTMG-2000’den daha yüksek olan hidrofilik karakteri ile etkileşerek söz konusu WPUD’da yarattığı aşırı hidrofilisite olduğu düşünülmüştür. Ayrıca PPG-10’un ve PTMG-10’un TSI değerleri de bu sonucu desteklemektedir. PPG-5 ve PTMG-5 için 50°C’de 149 günlük Δ BS değerleri her iki WPUD için de %5 den küçük ölçüldü. Bu değerler iyi bir uzun dönem dispersiyon stabilitesine işaret etmektedir. PPG-5’in Δ BS değerinin (%2) PTMG-5’in Δ BS değerinden (%1) çok az büyük olması da PPG-2000’in poliollerin hidrofilisitesinin PTMG-2000’den daha yüksek olması ile ilişkilendirilebilir. PPG-5 için gözlenen 4,70 TSI değeri de PTMG-5 için gözlenen 4,16 TSI değerinden çok az farkla büyük olarak hesaplanması da hidrofilisite etkisini desteklemektedir.

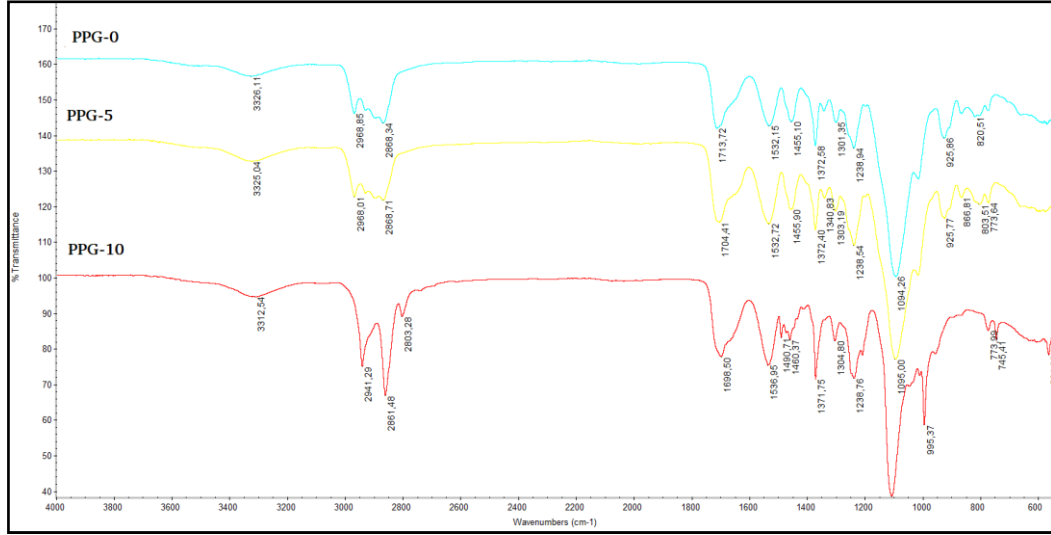
Ayrıca hidrofilisite etkisi PPG-0 ve PTMG-0 serilerinde gözlenen sırasıyla 3,44 ve 2,30 seviyelerindeki TSI değerlerinin PHA-0'a göre (yaklaşık 90 seviyesinde) oldukça düşük gelmesi ve PTMG-0'ın PPG-0'dan daha düşük ölçülmesi yine aynı şekilde poliol hidrofilisitesinin artışı ile doğru orantılı değişim gösterdi. Turbiscan test sonuçları poliol hidrofilisitesinin uzun dönem dispersiyon stabilitelerini etkileyen önemli faktörlerden biri olduğunun anlaşılmasında ve açıklanmasında yardımcı olmuştur [37,59-61].

5.3 Film Halindeki WPUD'lara Yapılan Testler FTIR Analizleri

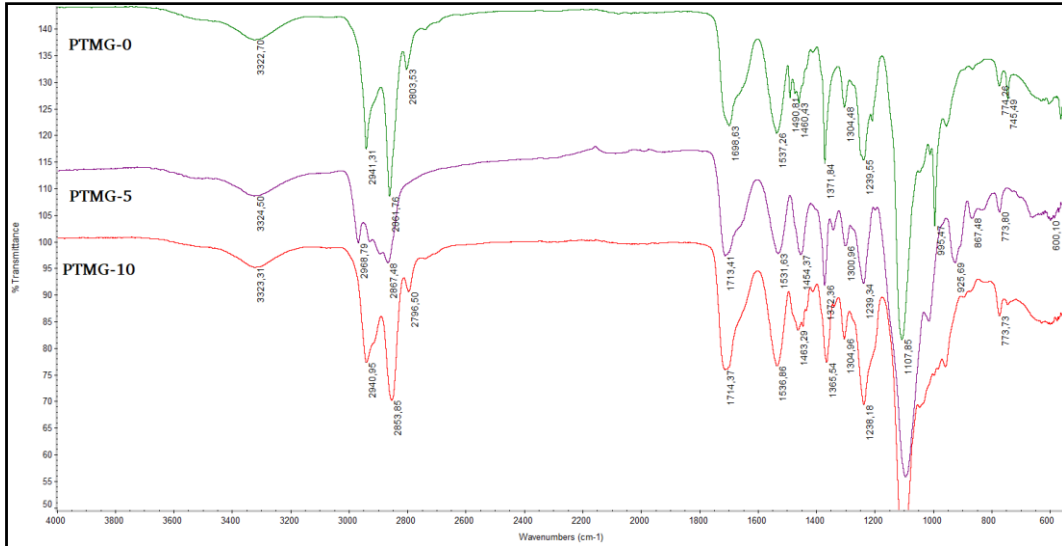
Zincir büyüme basamağının sorunsuz bir şekilde ilerlediğinin en büyük kanıtı, IR spektrumunda, IPDI'nın NCO grubuna ait olan ve 2242 cm^{-1} de gözlenen pikin (Şekil 5.20) HYD ile yapılan zincir büyütme başmağından sonra kaybolmasıdır. Şekil 5.21-23'deki FTIR spektrumları incelendiğinde, WPUD filmlerin içerisinde serbest NCO bulunmadığı ve zincir büyütme basamağının sorunsuz bir şekilde gerçekleştiği gözlemlendi.



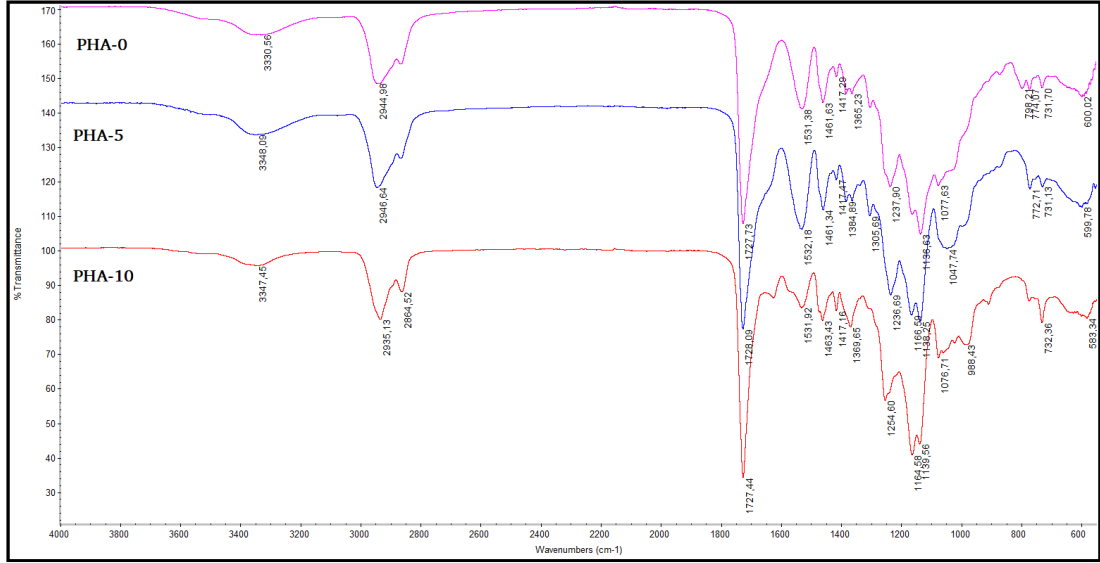
Şekil 5.20 IPDI'nın FTIR spektrumu



Şekil 5.21 PPG-2000 ile yapılan WPUD'ların FTIR spektrumları



Şekil 5.22 PTMG-2000 ile yapılan WPUD'ların FTIR spektrumları



Şekil 5.23 PHA-2000 ile yapılan WPUD’ların FTIR spektrumları

Aynı zamanda 9 adet WPUD filmin FTIR spektrumlarında N-H gerilme titreşimlerinin $3320\text{--}3340\text{ cm}^{-1}$, CH_3 ve CH_2 gruplarına ait C-H asimetric gerilme titreşimlerinin $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ bandında gözlenmesi ve son olarak da ürethan bağlarına ait C=O gerilme titreşimlerinin $1690\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ bandında gözlenmesi poliürethan oluşumunun gerçekleştiğini gösterdi. FTIR Spektrumunda poliürethan oluşumuna bir diğer gösterge olan C-N eğilme ve N-H germe titreşimlerinden kaynaklanan karakteristik bantlar da $1530\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlendi. PHA-2000’e ait C=O grubu pikleri de Şekil 5.23’de belirgin bir şekilde görüldü.

5.3.2 Moleküler Ağırlık Ölçümleri

Molekül ağırlık ölçümleri GPC ile Bölüm 4.3.2.2’de verilen yöntemle yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.2’de verilmiştir.

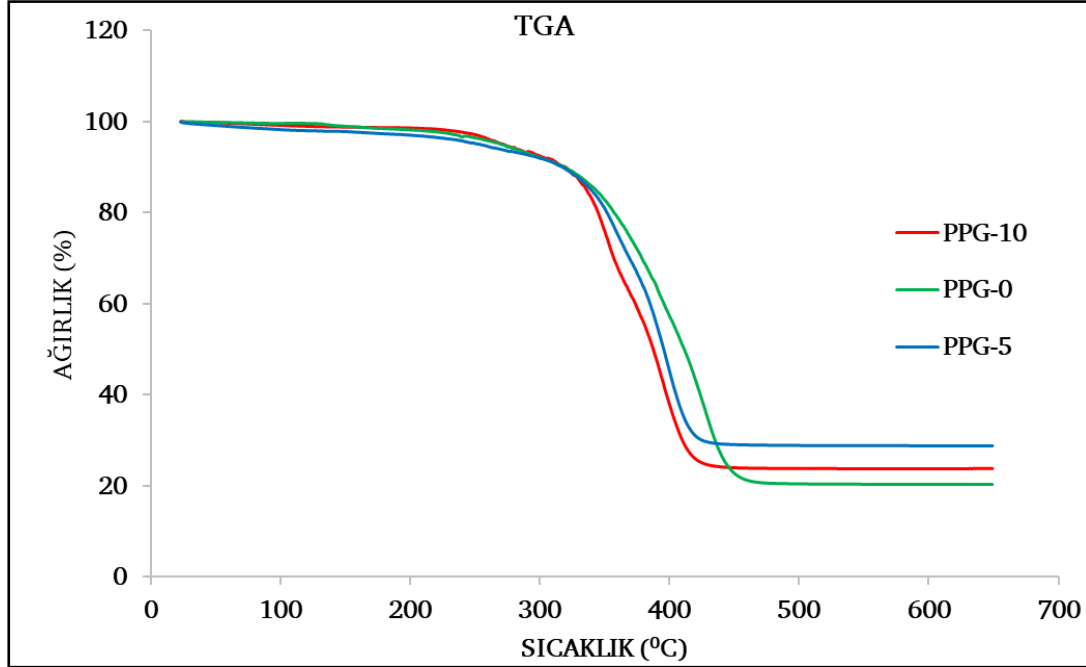
Tablo 5.2 WPUD’ların Mw ve PDI değerleri

WPUD	Molekül Ağırlığı (Mw)	Polidispersite İndeksi (PDI)
PPG-0	10459	1,86
PPG-5	12445	1,48
PPG-10	15349	1,19
PTMG-0	12032	1,81
PTMG-5	13252	1,34
PTMG-10	16272	1,10
PHA-0	10299	1,94
PHA-5	12792	1,44
PHA-10	17205	1,06

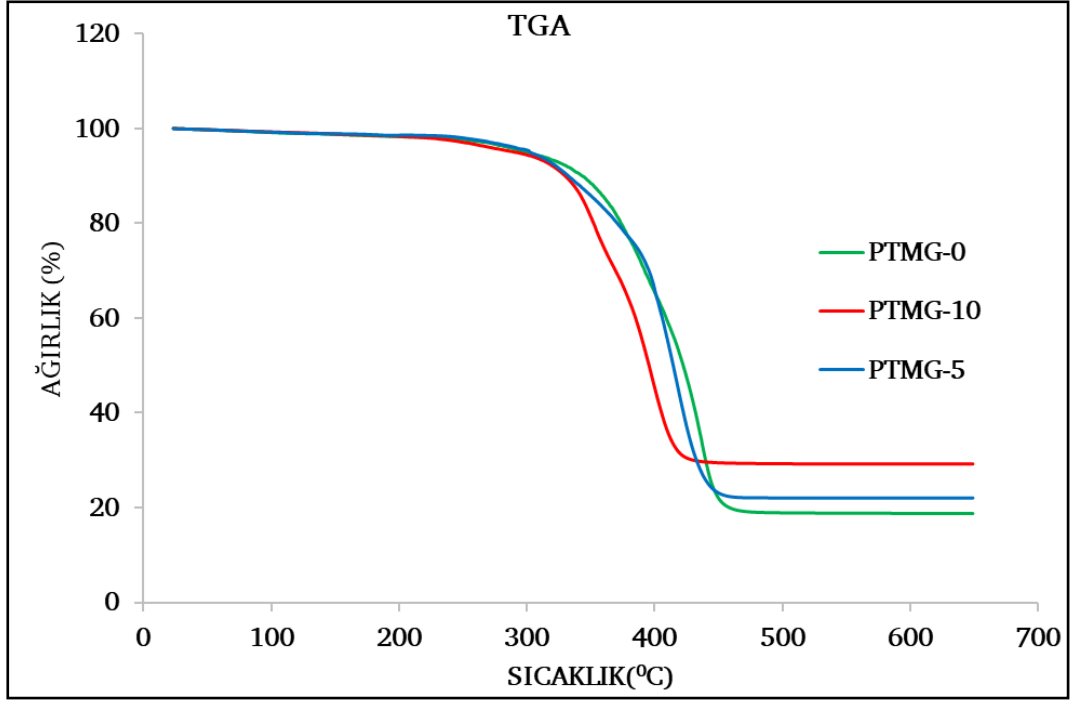
Mw değeri 1000 olan NID molekülünün, Mw değeri 134 olan DMPA'ya göre anyonik yapılı WPUD'lara (PPG-0, PTMG-0 ve PHA-0) ilavesi ile birlikte Mw değerlerinde ufak bir artış beklenmektedir. Yapılan GPC ölçüm sonuçları, her üç seride de artan NID oranının Mw değerlerini arttırdığı gözlenmektedir. Sabit NCO/OH oranında (1,8) daha büyük molekül olan NID yapısının prepolimere katılması ile Mw ağırlıklarının artmasına neden oldu [52, 62].

5.3.3 Termogravimetrik Analiz Ölçümleri

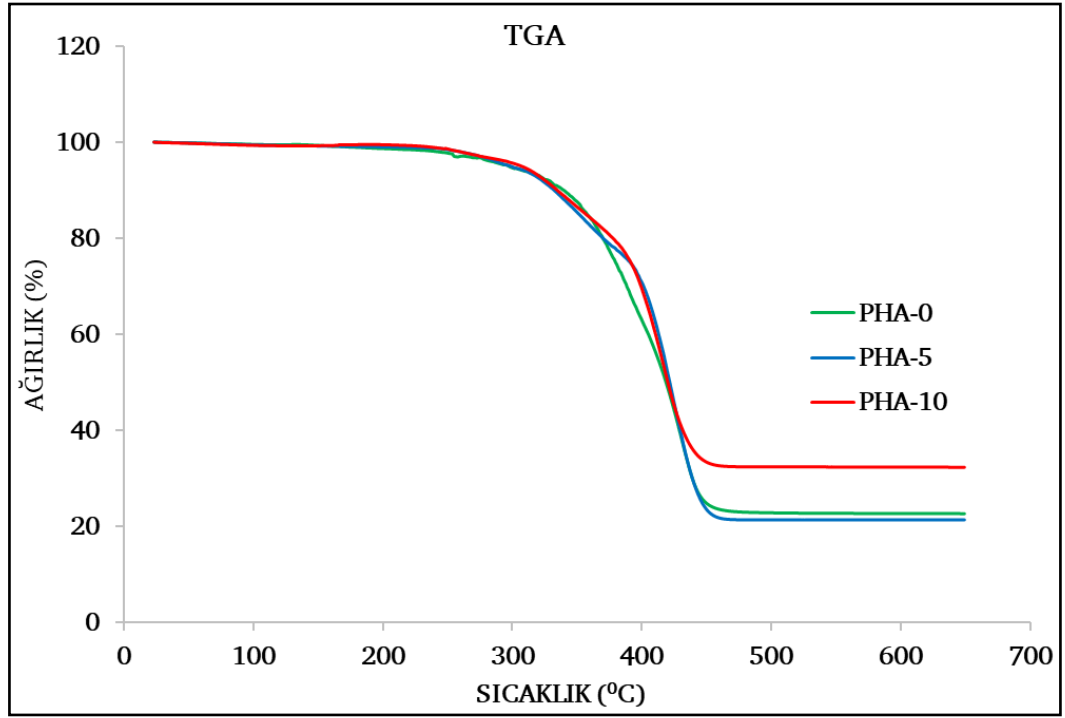
Termogravimetrik analiz (TGA) ölçümleri Bölüm 4.3.2.2'deki TGA ölçüm yöntemine göre yapıldı. TGA grafikleri incelendiğinde PPG-2000 ile yapılan WPUD'ların (Şekil 5.24), PTMG-2000 ile yapılan WPUD'lara (Şekil 5.25), göre daha düşük termal kararlılık gösterdiği görüldü. PHA-2000 ile yapılan WPUD'larda ise (Şekil 5.26) en yüksek termal kararlılık görüldü. Sıcaklığa karşı ağırlıkça bozunma miktarlarının da (Tablo 5.3) PHA-2000 ile yapılan seride en yüksek, PPG-2000'li seride en düşük olduğu gözlemlendi.



Şekil 5.24 PPG-2000 ile yapılan WPUD'ların TGA grafiği



Şekil 5.25 PTMG-2000 ile yapılan WPUD'larınTGA grafiği



Şekil 5.26 PHA-2000 ile yapılan WPUD'larınTGA grafiği

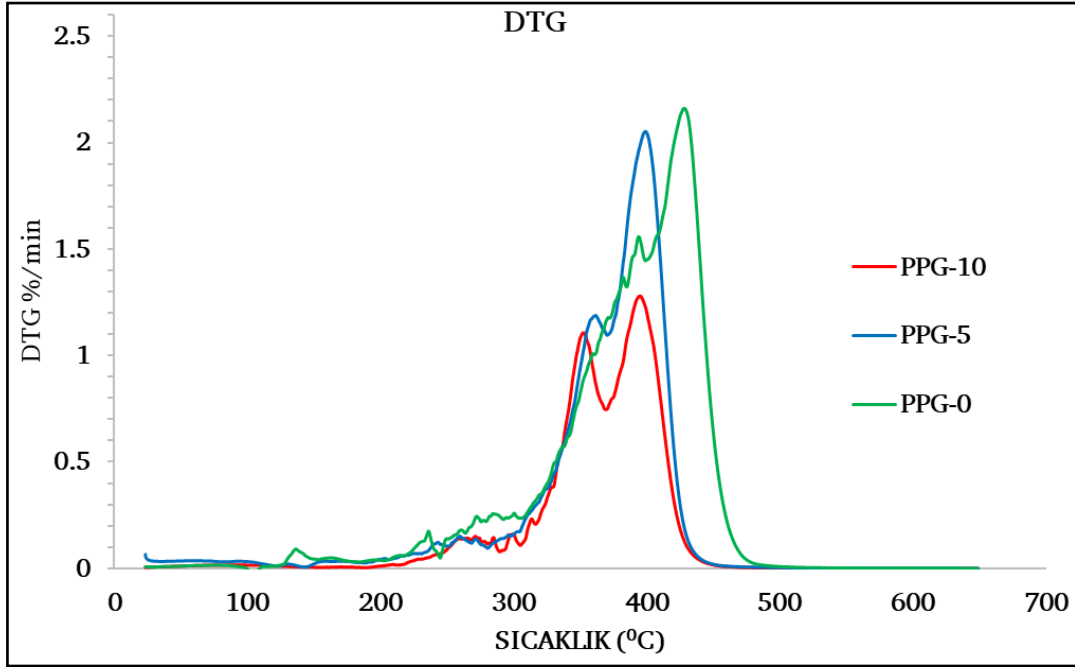
Tablo 5.3 WPUD'ların sıcaklığa karşı bozunma miktarları Mw ve PDI değerleri

WPUD	Ağırlıkça %20'nin bozunduğu sıcaklık (°C)	Ağırlıkça %50'nin bozunduğu sıcaklık (°C)	Ağırlıkça max. bozunma sıcaklığı (°C)
PPG-0	357,5	411,6	428,1
PPG-5	352,0	395,7	399,1
PPG-10	345,2	387,6	394,9
PTMG-0	373,7	422,5	436,7
PTMG-5	371,0	414,6	418,1
PTMG-10	352,4	395,7	397,5
PHA-0	377,7	428,6	475,9
PHA-5	370,5	421,5	457,3
PHA-10	369,8	420,0	453,5

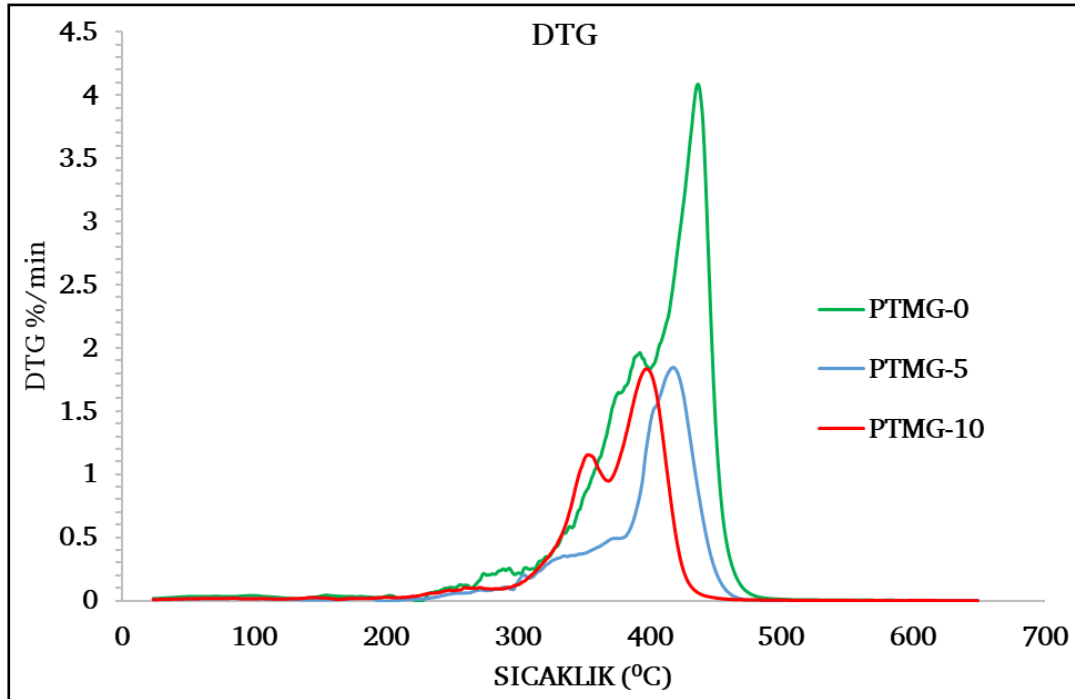
Poliester yapılı poliollerin yüksek polar karakterinden ötürü bu poliollerden oluşan WPUD'ların, polipropilen ve politetrametilenglikol içeren polioller ile yapılmış WPUD'lara göre daha yüksek termal kararlılık gösterdiği bilinmektedir. PHA-0 ağırlıkça bozunma yüzdeleri literatüre uyumlu olarak PTMG-0 ve PPG-0'dan yüksek bulundu. Ayrıca PTMG-0'ın da PPG-0'dan daha yüksek termal karakter göstermesi; PPG-2000'nin α -karbon atomunda bulunan hidrojen atomunun kolaylıkla oksidasyona uğramış olması olarak düşünüldü. NID ilavesinin WPUD'larda termal kararlılığın azalışı yönünde bir etki yaptığı gözlemlendi. PHA-5, PTMG-5 ve PPG-5'in bozunma yüzdelerinin gerçekleştiği sıcaklıkların NID ilave edilmemiş WPUD'lara göre (PHA-0, PTMG-0 ve PPG-0) daha düşük olduğu Tablo 5.3'te görülmektedir. Söz konusu sıcaklık değeri düşüşü NID ilavesi %10 olan serilerde (PHA-10, PTMG-10 ve PPG-10) de devam etti. Bu durum yapısında çok sayıda oksijen atomu bulunduran NID'ün (Şekil 5.1) WPUD'ların termal kararlılığını azaltmış olabileceğini gösterdi [36,41,63].

Diferansiyel kütle kaybı (DTG) grafikleri (Şekil 5.27-29) WPUD'ların yumuşak ve sert kısımlarına ait bozunma basamaklarını göstermektedir. Grafiklerdeki ilk tepecik (sol taraftaki) sert kısma ait bozunmayı gösterirken ikinci tepecik (sağ taraftaki) yumuşak kısma ait bozunmayı göstermektedir. Sert kısmı oluşturan bileşenlerin (DMPA, NID, IPDI ve HYD) oranı azaldıkça ilk tepeciğin görünürlüğünün azaldığı gözlemlendi. PPG-10, PTMG-10 ve PHA-10'da (%10 NID ilaveli WPUD'larda) sert kısma ait bozunma belirgin bir şekilde gözlenirken, %5

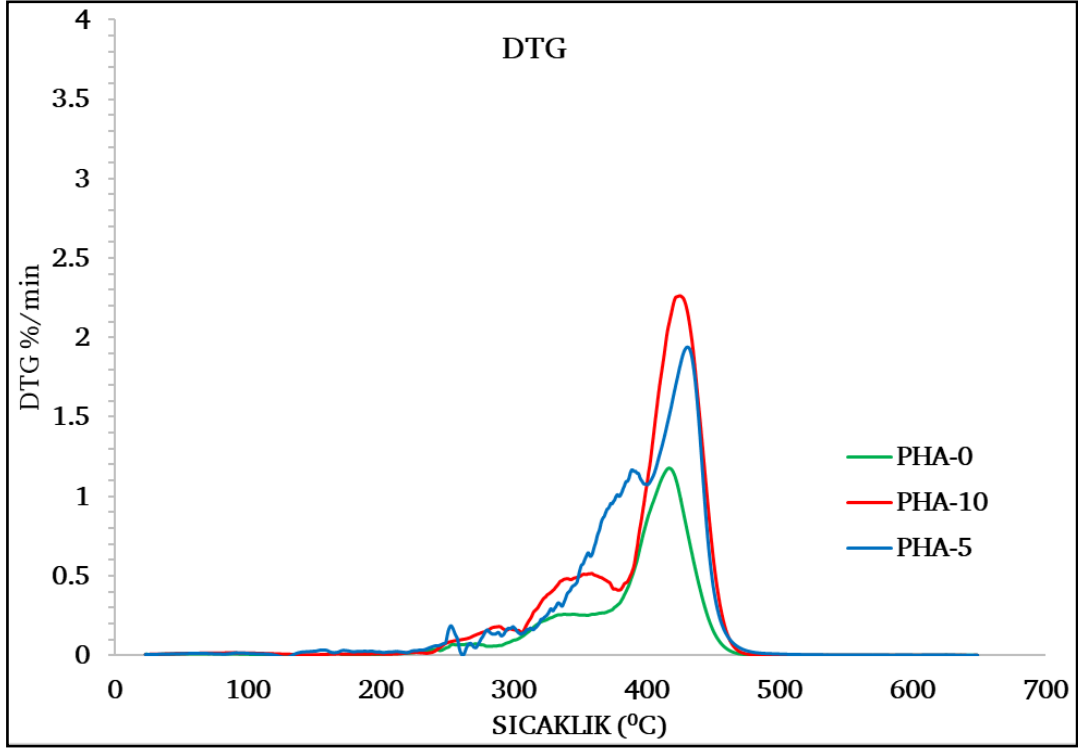
NID ilavesinden ötürü sert kısım oranının daha az olduğu WPUD'larda (PPG-5, PTMG-5 ve PHA-5) bozunma daha düşük oranda gözlendi. NID ilave edilmeyen WPUD'larda (PPG-0, PTMG-0, PHA-0) sert kısma ait bozunma tepelikleri neredeyse hiç gözlenmedi [32].



Şekil 5.27 PPG-2000 ile yapılan WPUD'ların DTG grafiğı



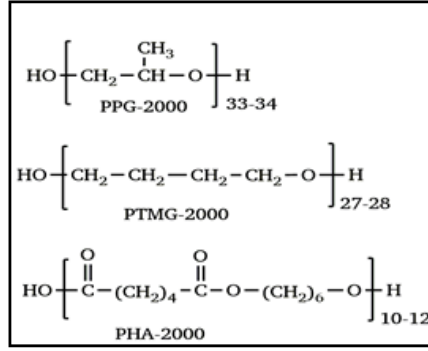
Şekil 5.28 PTMG-2000 ile yapılan WPUD'ların DTG grafiğı



Şekil 5.29 PHA-2000 ile yapılan WPUD'ların DTG grafiği

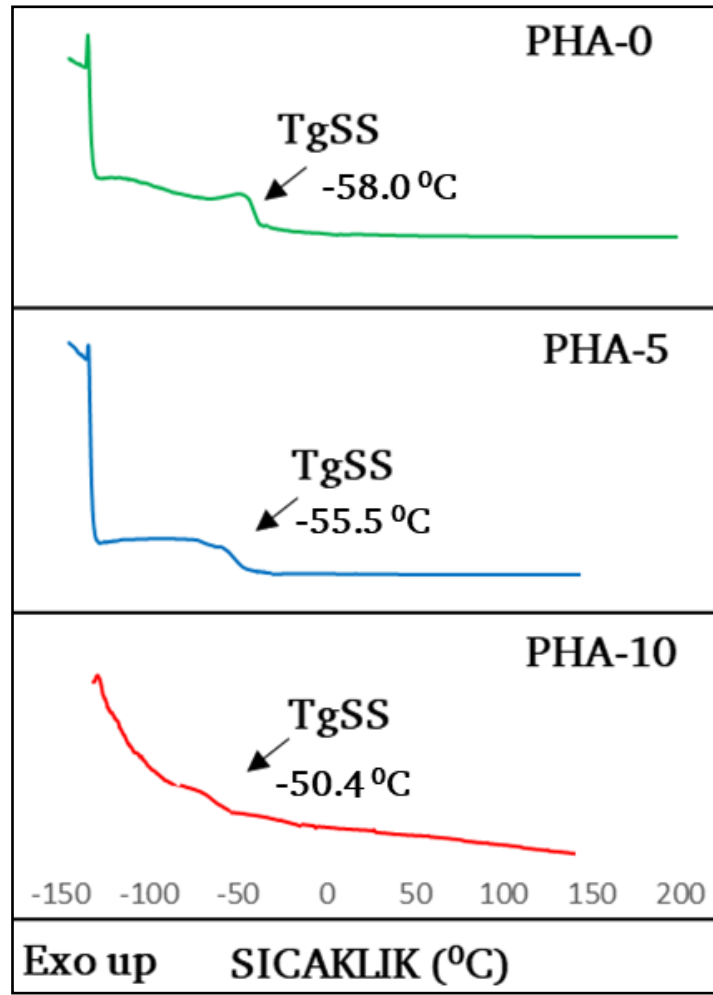
5.3.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Ölçümleri

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümleri Bölüm 4.3.2.2'deki prosedüre göre yapıldı. Tahmin edildiği gibi WPUD'ların yumuşak kısım camsı geçiş sıcaklıkları (TgSS) poliol yapısına (Şekil 5.30) göre değişkenlik gösterdi. PHA-0'ın TgSS değeri -58,0 °C (Şekil 5.31) olarak gözlenirken, söz konusu değerler PPG-0 için -61,1 °C (Şekil 5.32), PTMG-0 içinse -77,9 °C (Şekil 5.33) olarak gözlemlendi. PHA-0'ın TgSS'nin en yüksek değerde gözlenmesine PHA-2000'nin güçlü molekül içi etkileşimlerinin neden olduğu düşünüldü PTMG-2000'nin içerdiği simetrik [-O-(CH₂)₄-] grubunun film formunda lineer bir istiflenmeye neden olması ve söz konusu istiflenmeden ötürü de PTMG-2000 ile yapılan WPUD'ların kristalize olma (polimer filmin içindeki yapısal düzenin derecesi) özelliği PPG-2000 ile yapılan WPUD'lara göre daha yüksek oranda gerçekleşti. PPG-2000'nin yapısında bulunan dallanmış (CH₃) gruplarından ötürü PPG-2000'nin kristalize olma özelliği PTMG-2000'e göre daha düşük olduğundan daha yüksek bir TgSS değerinin gözlemlendiği düşünüldü [37,64].

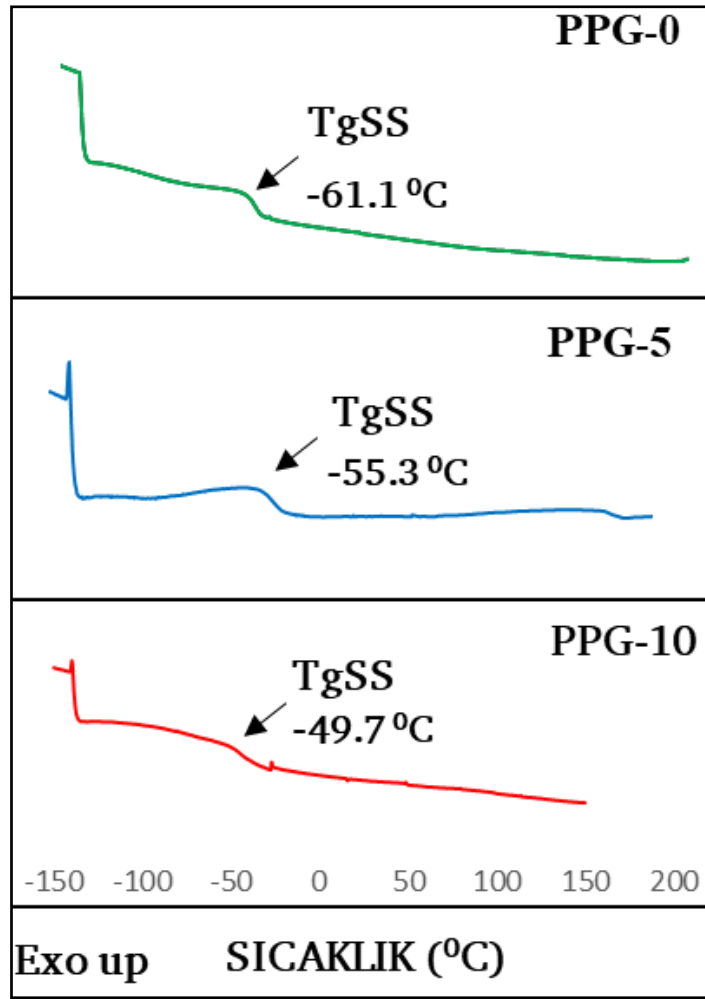


Şekil 5.30 WPUD’ların içerdiği poliollerin yapısı

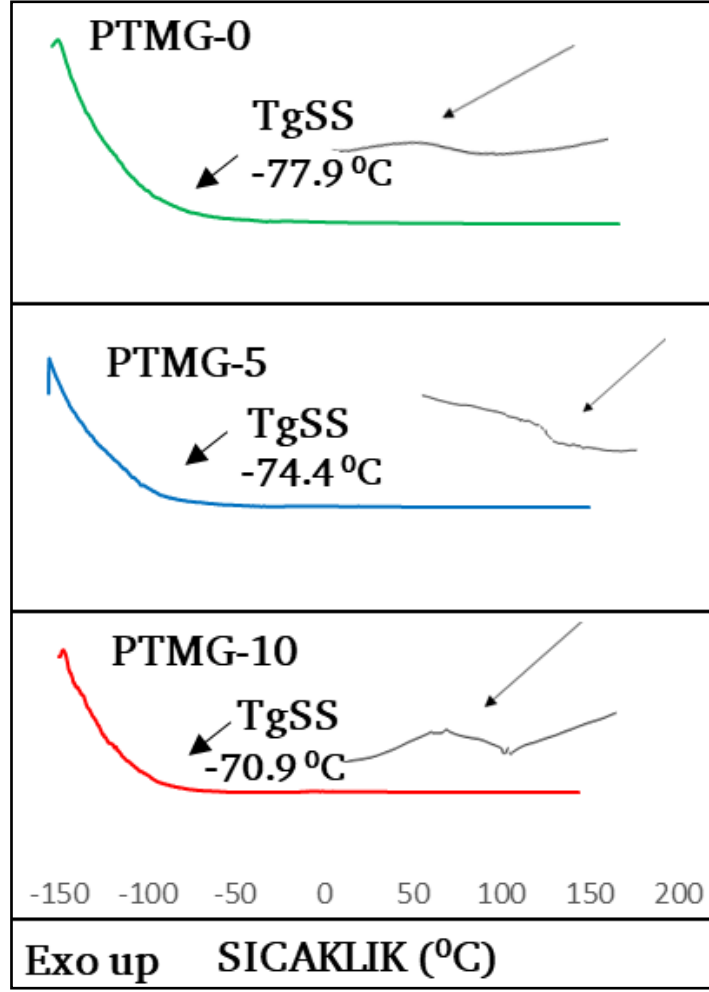
Sert kısım oranı, disperse edici ajan olarak sadece %3 DMPA içeren WPUD’lara (PPG-0, PTMG-0 ve PHA-0) göre, %5 NID ile artan WPUD’larda (PPG-0, PTMG-0 ve PHA-0) TgSS değerinin literatür ile uyumlu olarak arttığı gözlemlendi. TgSS değerinin artış eğiliminin NID ilavesinin %10’a çıkarıldığı WPUD’larda (PPG-10, PTMG-10 ve PHA-10) devam ettiği görüldü. Bu durum NID ilavelerinin polimer zincirine başarılı bir şekilde yapıldığını destekledi. Bütün WPUD’ların 0°C’den sonra endotermik bir değişim göstermesi sert kısma ait Tg değerinin görülmesini zolaştırdı. Bu duruma kolombik kuvvetlerin kırılmasıyla veya hidrojen bağı etkileşimleriyle örtüşen sert kısımların neden olduğu düşünüldü [8,37,44,45].



Şekil 5.31 PHA-2000 ile yapılan WPUD'ların DSC grafikleri



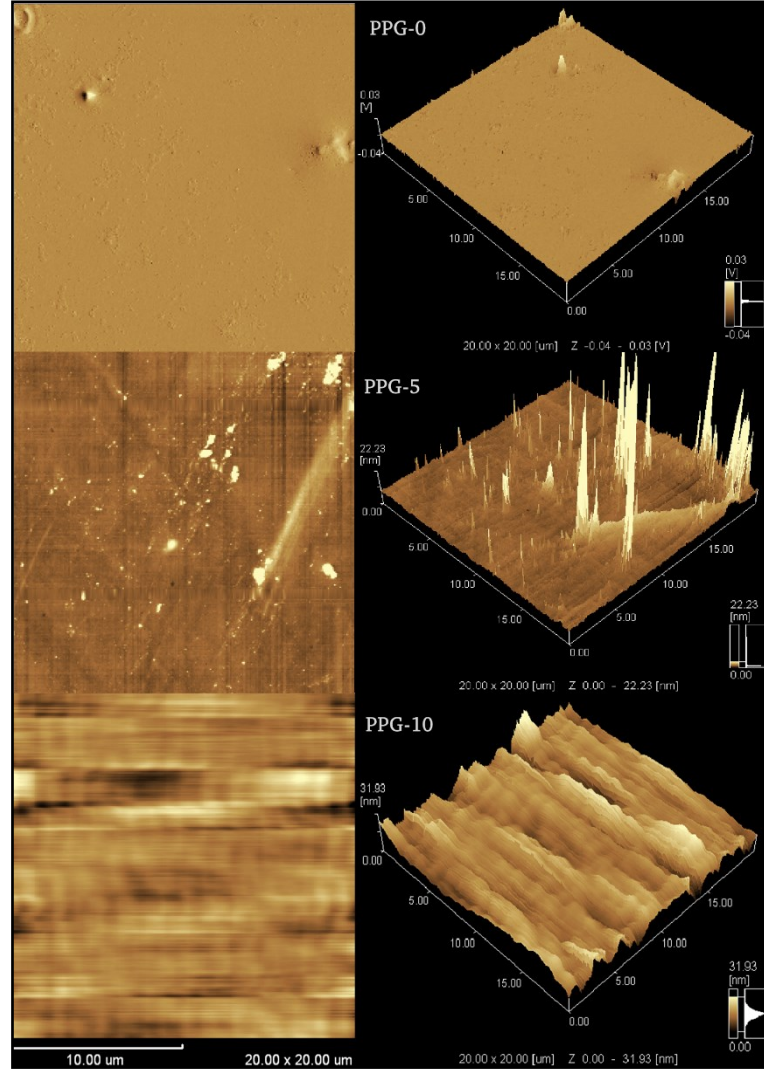
Şekil 5.32 PPG-2000 ile yapılan WPUD'ların DSC grafikleri



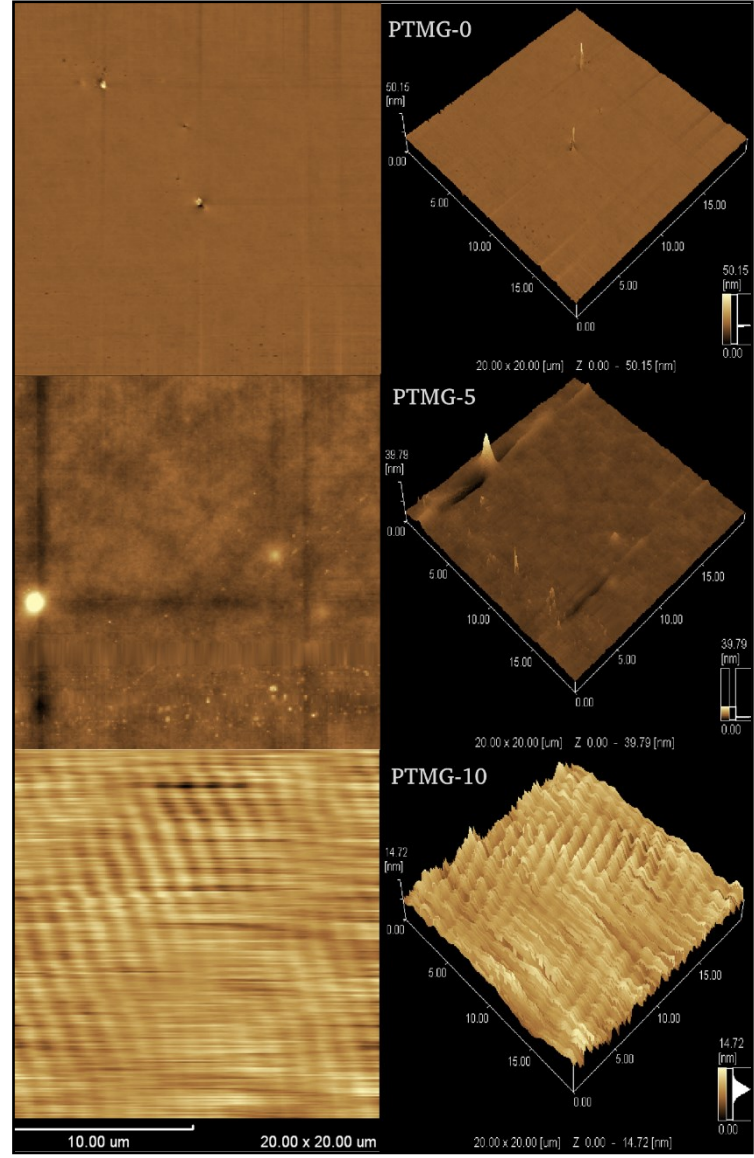
Şekil 5.33 PTMG-2000 ile yapılan WPUD'ların DSC grafikleri

5.3.5 Yüzey Morforlojisi Ölçümleri

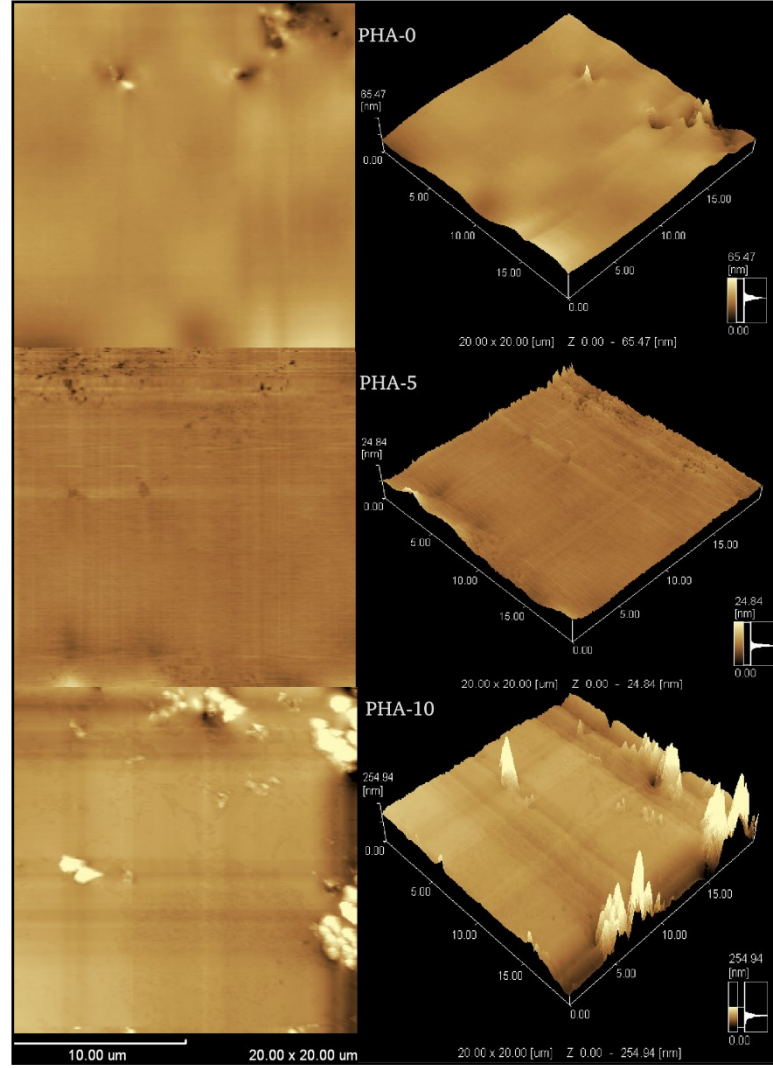
Yüzey morforlojisini inceleme için kullanılan Atomic Force Microscope (AFM) ölçümleri Bölüm 4.3.2.2'deki prosedüre göre yapıldı. WPUD'lara ait AFM görüntülerinde (Şekil 5.34-36) NID içermeyen WPUD'ların (PPG-0, PTMG-0 ve PHA-0) filmlerinin NID içeren türevlere göre daha pürüzsüz ve daha düz olduğu gözlemlendi. Bu duruma NID ilavesiyle artan sert kısım oranının neden olduğu düşünüldü. Özellikle %10 NID içeren WPUD'ların (PPG-10, PTMG-10 ve PHA-10) sert kısım oranlarının diğerlerine göre en yüksek değerde olması daha görünür bir yumuşak-sert kısım ayırımına neden oldu. Bu ayırım bu seriye ait filmlerin yüzeylerindeki düzlemselliği bozarak yüzeyde gözlenen pürüzlenmeleri arttırdı. Sert kısım artışı 'wave trough' (dalga çukuru) ve 'wave crest' (dalga tepesi) olarak gözlemlendi [45].



Şekil 5.34 PPG-2000 ile yapılan WPUD'ların AFM görüntüleri



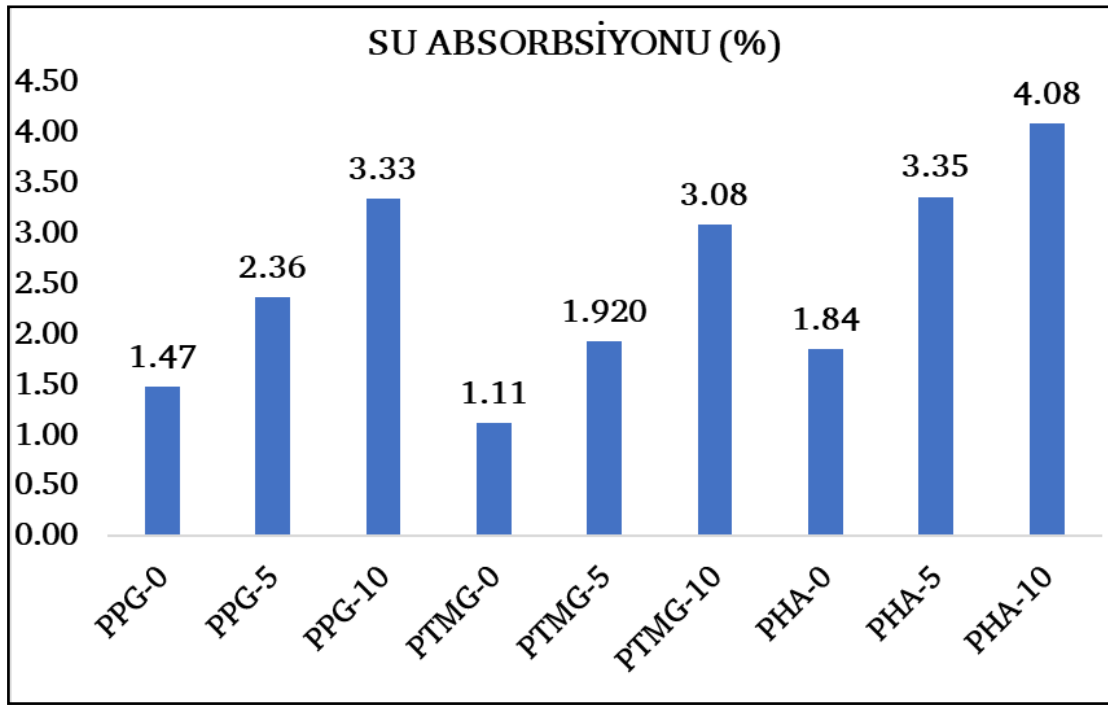
Şekil 5.35 PTMG-2000 ile yapılan WPUD'ların AFM görüntüleri



Şekil 5.36 PHA-2000 ile yapılan WPUD'ların AFM görüntüleri

5.3.6 Su Absorbsiyonu Ölçümleri

WPUD filmlerin su absorpsiyon ölçümleri Bölüm 4.3.2.2'deki prosedüre göre yapıldı. PHA-2000'nin ester gruplarından (Şekil 5.30) kaynaklanan yüksek hidrofilik karakterinden ötürü NID içermeyen WPUD'ların (Şekil 5.37) su absorpsiyon değerleri PHA-0>PPG-0>PTMG-0 şeklinde gözlemlendi.



Şekil 5.37 WPUD'ların su absorpsiyon değerleri

Her üç poliol ile yapılan WPUD'larda NID ilavesi ile birlikte su absorpsiyon değerleri arttı. DMPA'ya göre daha hidrofilik karakterde olan NID'ün ilavesi %10'a çıkarıldığında WPUD'ların su absorpsiyon değerlerinin maksimum seviyeye çıktığı gözlemlendi. Daha önceki yapılan çalışmalar ile uyumlu olarak WPUD'ların hidrofilik karakterindeki artış su absorpsiyon değerinde de artışa neden oldu [36,42].

5.3.7 Çekme ve Kopma Testleri

WPUD filmlerin çekme ve kopma testleri Bölüm 4.3.2.2'deki prosedüre göre yapıldı. Her üç poliol ile yapılan WPUD'larda gerek gerilme direnci gerekse kopma anındaki uzama %'si değişimi (Tablo 5.4) NID oranı arttıkça artan hidrojen bağı etkileşimleri (Şekil 2.24) nedeniyle %10 NID > %5 NID > %0 NID (sadece DMPA) şeklinde gerçekleşti. PHA-2000, PPG-2000 ve PTMG-2000'e göre daha polardır. Bu polarite PHA-2000 ile yapılan WPUD'ların (PHA-0, PHA-5 ve PHA-10) PPG-2000 (PPG-0, PPG-5, PPG-10) ve PTMG-2000 (PTMG-0, PTMG-5 ve PTMG-10) ile yapılan türevlerine göre daha yüksek gerilme direnci göstermesine neden oldu.

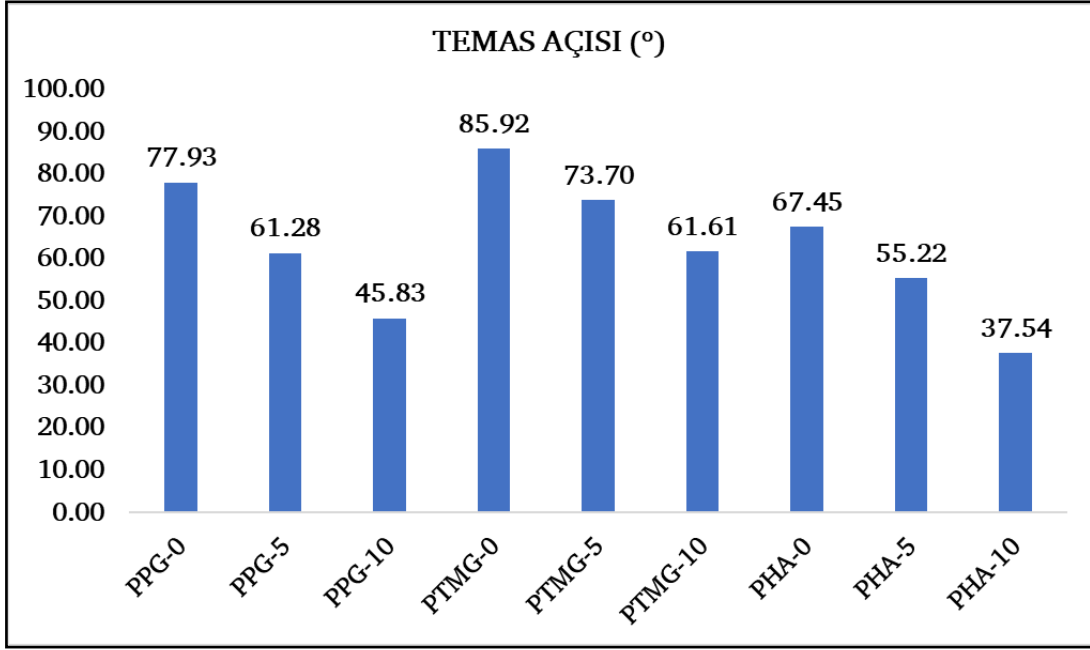
Tablo 5.4 WPUD'ların gerilme direnci ve kopma anındaki uzama %'leri

WPUD	Gerilme direnci (kgf/cm ²)	Kopma anındaki uzama (%)
PPG-0	17,92	1100,0
PPG-5	20,16	1183,0
PPG-10	36,72	1455,0
PTMG-0	40,36	1771,0
PTMG-5	42,92	1852,0
PTMG-10	65,82	2148,0
PHA-0	52,96	610,0
PHA-5	65,47	840,0
PHA-10	72,17	998,0

PPG-2000'nin içerdği dallanmış CH₃ gruplarının (Şekil 5.30) polimer zincirleri arası ayrışmayı artırması nedeniyle de PPG-0, PPG-5 ve PPG-10'un gerilme direnci PTMG-0, PTMG-5 ve PTMG-10'a göre daha düşük değerde gözlemlendi. PTMG-2000'nin dallanmamış düz zincirli yapısının sağladığı düzenli istiflenmeden ötürü, kopma anındaki uzama %'sinin PPG-2000 ve PHA-2000 ile yapılan WPUD'lara göre daha yüksek değerde gözlenmesine neden oldu. Poliester yapılı poliollerin güçlü hidrojen bağı etkileşimleri (molekül içi ve moleküller arası), yüksek yüzey sertliğine neden olur, bu etkileşimler PHA-2000 ile yapılan WPUD'ların kopma anındaki uzama %'sini PPG-2000 ve PTMG-2000'e göre azalttı [36,41].

5.3.8 Temas Açısı Ölçümleri

Temas açısı ölçümleri Bölüm 4.3.2.2'deki prosedüre göre yapıldı. NID oranı arttıkça temas açısı değerlerinde (Şekil 5.38) düşüş gözlemlendi.

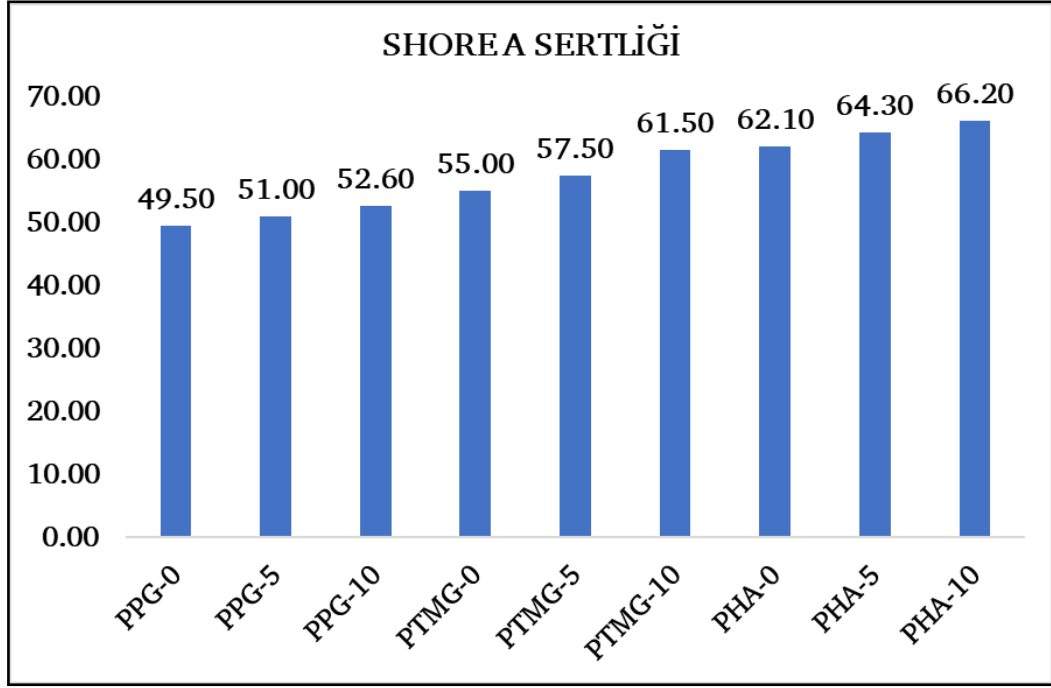


Şekil 5.38 WPUD'ların temas açısı değerleri

NID içermeyen WPUD'larda temas açısı değerlerindeki değişim $PTMG-0 > PPG-0 > PHA-0$ şeklinde gerçekleşti. PHA-2000'nin, PPG-2000 ve PTMG-2000'den daha yüksek olan hidrofilik karakterinden ötürü gösterdiği ıslanılabilirlik özelliği daha fazladır. Bu yüzden PHA-0'ın temas açısı değeri $67,45^{\circ}$ olarak ölçülürken PTMG-0'ın $85,92^{\circ}$, PPG-0'ın da $77,93^{\circ}$ olarak ölçüldü. Yüksek hidrofilik karaktere sahip NID'ün WPUD'lara %10 ilave edilmesiyle temas açısı değerlerini, NID içermeyen WPUD'lara göre %40-45 oranında azalttığı gözlemlendi [4,41,57].

5.3.9 Shore A Sertliği Ölçümleri

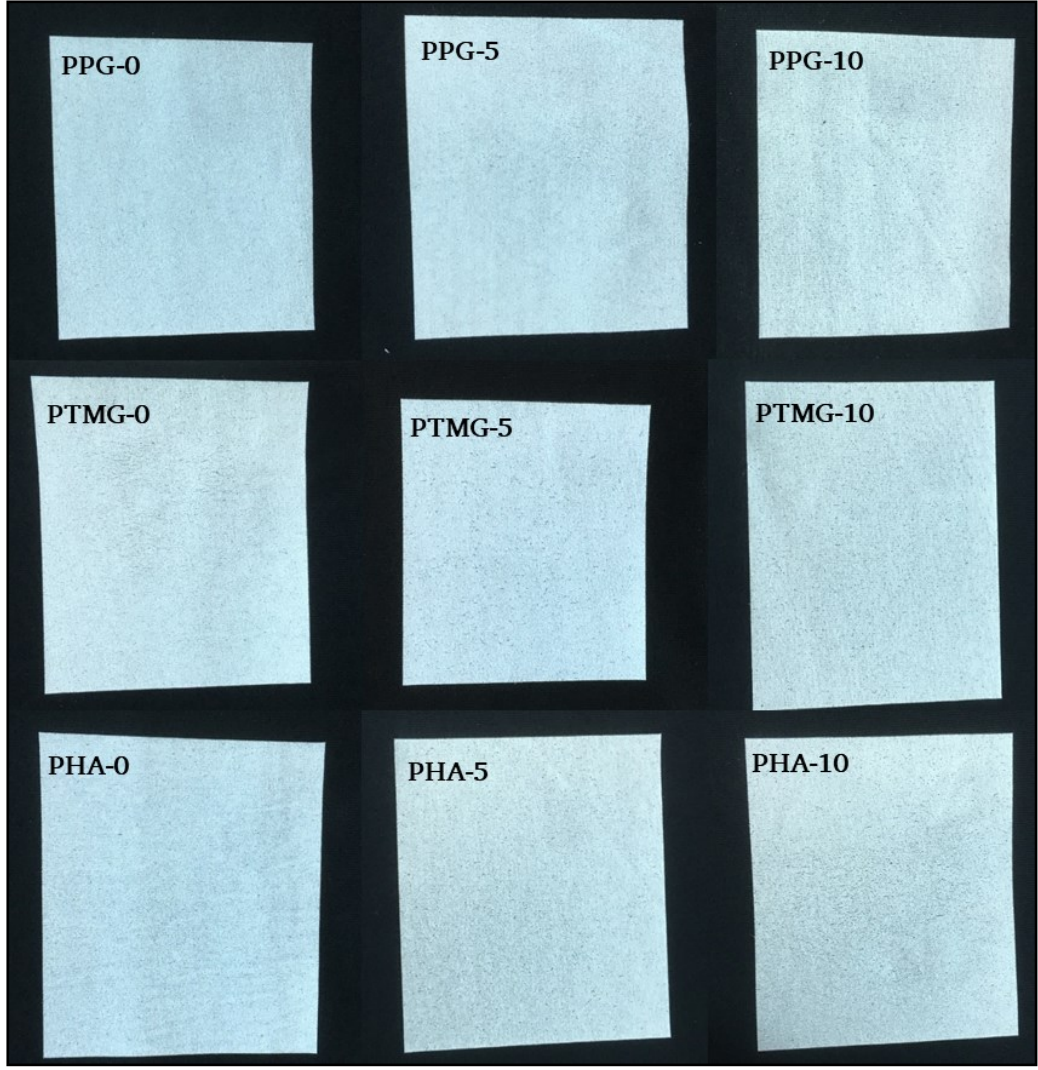
Shore A sertliği ölçümleri Bölüm 4.3.2.2'deki prosedüre göre yapıldı. NID ilavesinin çekme-kopma test sonuçlarında (Bölüm 5.3.8) gösterdiği etki WPUD'ların Shore A sertliği sonuçlarında da (Şekil 5.39) aynı etkiyi gösterdi. Artan hidrojen bağı etkileşimleri ve artan sert kısım oranı %10 NID içeren WPUD'larda (PPG-10, PTMG-10 ve PHA-10) Shore A sertliğinin, %5 NID ve sadece DMPA içeren WPUD'lara göre en yüksek değerde gözlenmesine neden oldu. PHA-2000'nin molekül içi ve moleküler arası hidrojen bağlarının PPG-2000 ve PTMG-2000'e daha yüksek olması bu poliol ile yapılan serinin de yüksek Shore A sertliği göstermesine neden olduğu gözlemlendi [65].



Şekil 5.39 WPUD'ların Shore A sertliği değerleri

5.4 Uygulama Çalışmaları WPUD'lar ile Hazırlanan Beyaz Baskı Patı (BBP) Karışımları Sonuçları

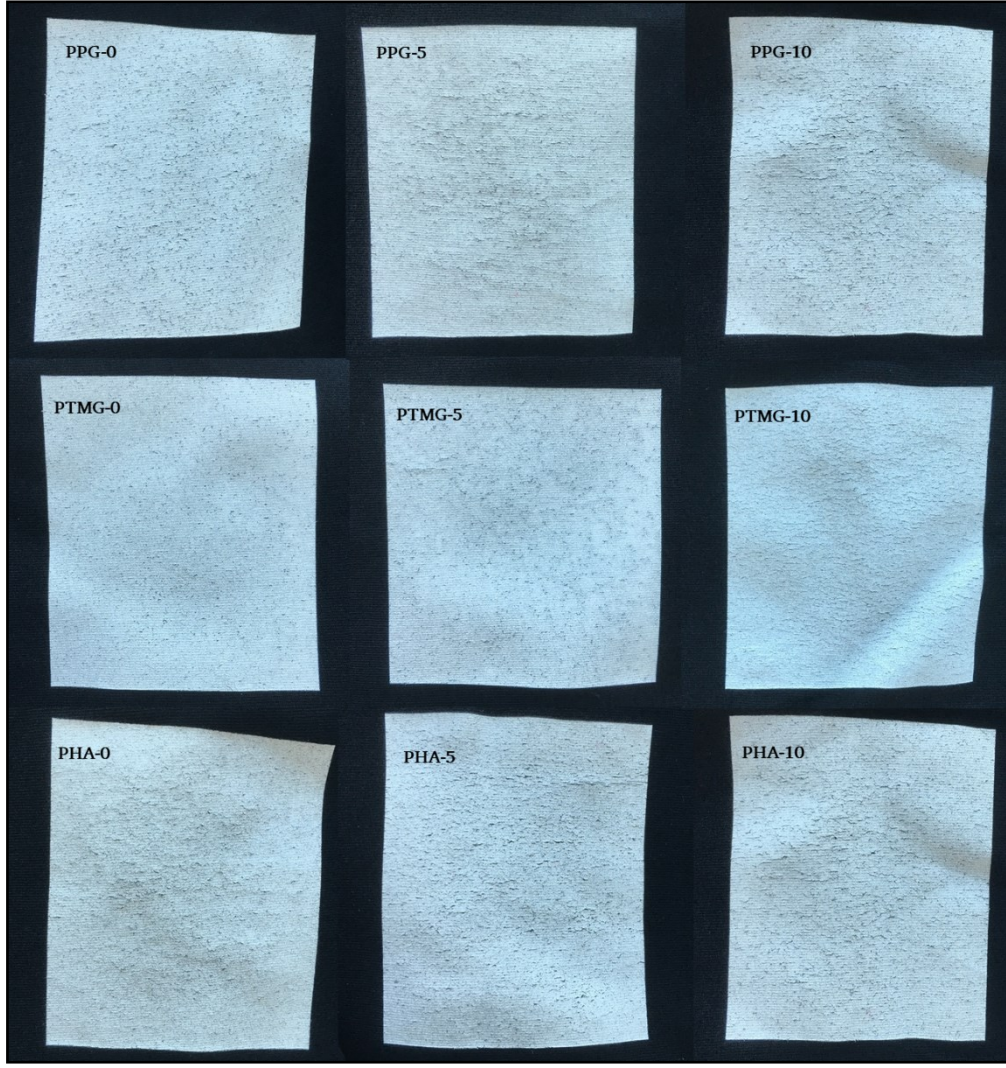
Bölüm 4.4.1'deki yöntemle göre hazırlanan 9 adet BBP karışımları siyah pamuklu kumaşa Bölüm 4.4.2'deki yöntemle göre uygulandı. Her üç poliöl ile hazırlanan WPUD'ların uygulama aşmasında sıyırıcı raklede TiO_2 taneciklerinin aglomere olması, baskı yapılan ipeğin tıkanması, BBP'ların kumaşa bağlanmaması gibi baskı kalitesini ve uygulamasını engelleyecek sorunlar gözlenmedi. WPUD'lar ile hazırlanan BBP'larının kumaş üzerinde homeojen bir dağılım gösterdiği gözlemlendi (Şekil 5.40).



Şekil 5.40 BBP'lerinin yıkama öncesi kumaşa baskılı görüntüleri

5.4.2 Deformasyon Test Sonuçları

Baskı yapılan kumaşlara Bölüm 4.4.3'deki gibi yıkama testi uygulandı. Yıkama sonuçlarına göre en az deformasyon PTMG-2000 ile yapılan WPUD'ların BBP'lerinde gözlenirken en fazla deformasyon PHA-2000 ile yapılan seride gözlemlendi (Şekil 5.41).



Şekil 5.41 BBP'lerinin yıkama sonrası kumaşa baskılı görüntüleri

Yıkama sonrası gözlenen farklar WPUD filmerin su absorpsiyon (Bölüm 5.3.7) test sonuçları ile paralellik gösterdi. WPUD'ların hidrofilik karakteri arttıkça hidrolize karşı gösterdikleri direnç azaldı [36,42].

5.5 Sonuçlar

Tez çalışması kapsamında 9 adet WPUD başarı ile sentezlendi. WPUD'ların yumuşak kısımlarında 2000 Mw ağırlığa sahip, polipropilen (PPG-2000), politetrametilen (PTMG-2000) ve polihekzametilen adipat (PHA-2000) yapıları 2 fonksiyonlu polioller kullanıldı. Disperse edici monomer olarak kullanılan DMPA ve NID'ün (Y-mer N 120) sinerjistik etkisinin, üç farklı türde polioller ile yapılan WPUD'ların dispersiyon stabilitesinde, termal ve mekanik özelliklerinde, yüzey morfolojisinde yaptığı değişiklikler incelendi.

NID oranı artırıldığında az da olsa viskozite ve pH değerinde azalma gözlenirken ortalama tanecik boyutunda artış gözlemlendi. NID, azalan DMPA oranında çok hızlı bir şekilde artması beklenen ortalama tanecik boyutu değişimlerini engelledi. Ayrıca NID ilavesinden ötürü tüm WPUD'lar oda sıcaklığında herhangi bir koagülasyon göstermedi. Turbiscan^{Lab} Expert ile 50°C yapılan uzun dönem stabilite ölçümlerinde disperse edici ajan olarak sadece DMPA kullanılan WPUD'lardan PHA-0 en düşük stabiliteyi gösterirken PTMG-0 en iyi stabiliteyi gösterdi. %10 NID kullanılarak yapılan WPUD'larda ise uzun dönem stabilite değerleri PTMG-10>PPG-10>PHA-10 şeklinde gerçekleşti. WPUD'ların hidrofilik karakterleri arttıkça yüksek sıcaklık (50°C) faktörü ile dispersiyon stabilitelerinin azaldığı gözlemlendi.

WPUD'ların termal kararlılıklarında hem poliollerin hem de NID'ün etkili olduğu görüldü. Sıcaklığa karşı ağırlıkça bozunma yüzdelerinde PHA-2000 ile yapılan WPUD'lar en yüksek termal kararlılığı gösterirken PPG-2000 ile yapılan WPUD'lar en düşük termal kararlılığı gösterdiler. Ayrıca ölçüm sonuçları, NID ilavesiyle birlikte artan oksijen atomu oranının termal kararlılığı azalttığını gösterdi. Tg değerleri; NID'ün sert kısım oranını arttırmasından ötürü NID ilavesi ile arttı.

AFM görüntülerine göre NID içermeyen WPUD'ların NID içerenlere göre daha düz ve pürüzsüz bir yüzeye sahip oldukları görüldü. NID ilavesinin yüzey morfolojisinde yaptığı değişimin faz ayrımı derecesini artırmak olduğu gözlemlendi.

WPUD'lara NID ilavesi ile su absorpsiyonu, çekme-kopma test değerleri ve Shore A sertliğinde gözlenen artışın sert kısım oranının artmasından kaynaklandığı gözlemlendi. NID ilavesi ile temas açısı değerlerinde gözlenen azalmanın, DMPA'dan daha hidrofilik bir monomer olan NID'ün neden olduğu görüldü.

Yıkama sonuçlarına göre NID ilavesinin su absorpsiyon değerini arttırması nedeniyle az da olsa NID ilavesi ile kumaşa baskı yapılan WPUD'larda deformasyon gözlemlendi.

Sonuç olarak farklı türde polioller ile anyonik (DMPA) ve noniyonik (Y-mer N 120) disperse edici ajan içeren 9 adet WPUD sentezlenip hem sıvı formda hemde katı (film oluştuktan sonra) formda detaylı bir şekilde incelendi. Y-mer N 120'nin noniyonik disperse edici monomer olarak araştırılıp literatüre kazandırıldığı

alışmalar, polietilen glikol (PEG) türevleri kadar fazla değildir. Özellikle gerek kolloidal stabilitesi gerek ise uzun dispersiyon stabilitesi ile yapılan çalışmalara literatürde rastlanmamıştır. Y-mer N 120'nin WPUD'ların stabilitesine katkısı Turbiscan^{Lab} Expert ile detaylı bir şekilde incelenerek literatüre kazandırıldı. WPUD'ların raf ömrü için önemli bir parametre olan stabilitenin Y-mer N 120 ilavesi ile belirgin bir artış gösterdiği ve PEG ile yapılan çalışmalara nazaran daha uzun bir stabiliteye sahip olduğu tarafımızca yayınlandı.

- [1] Honarkar, H., (2017). "Waterborne Polyurethanes: A review", Journal of Dispersion Science and Technology, 39:507-516.
- [2] Ionescu, M., (2005). Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, First Edition, Rapra Technolgy Limited, United Kingdom.
- [3] Shen, T., Lu, M., Liang, L., (2012). "Preparation and Properties of Non-ionic Polyurethane Crosslinkers from 2-Ethoxyethanol/ ϵ -Caprolactam-Blocked Diisocyanate", Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 49:611-618.
- [4] Kim, K. B., Lee, C. J., (1996). "Waterborne Polyurethanes and Their Properties", Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, (34):1095-1104.
- [5] Kim, K. B., (1996). "Aqueous Polyurethane Dispersions", Colloid Polymer Science, 274:599-611.
- [6] Szycher M. (1999). Szycher's Handbook of Polyurethanes, CRC Press LLC, USA.
- [7] Noble, K. L., (1997). "Waterborne Polyurethanes", Progress in Organic Coatings, 32:131-136.
- [8] Lijie, H., Yongtao, D., Zhiliang, Z., Zhongsheng, S., Zhihua, S., (2015). "Synergistic Effect of Anionic and Nonionic Monomers on the Synthesis of High Solid Content Waterborne Polyurethane", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 467:46–56.
- [9] Kricheldorf, R. H., Nuyken, O., Swift, G., (2005). Handbook of Polymer Synthesis, Second Edition, CRC Press, USA.
- [10] Chattopadhyay, D. K., Raju, K. V. S. N., (2007). "Structural Engineering of polyurethane Coatings for High Performance Applicaitons", Progress in Polymer Science, 32:352-418
- [11] Clemiston, I., (2008). Castable Polyurethane Elastomers, CRC Press, Newyork.
- [12] Meier-Westhues, U., (2007). Polyurethanes-Coatings-Adhesives and Sealants, Vincentz Network GmbH&Co. KG, Hannover, Germany.
- [13] Randal, D., Lee, S., (2002). The Polyurethane Book, John Wiley&Sons, Belgium.
- [14] Ashida, K., (2007). Polyurethane and Related Foams: Chemistry and Technology, Taylor&Francis Group, Newyork.
- [15] Vilar, W., D., (2002). Chemistry and Technology of Polyurethanes, Vilar Consultoria Tecnica Ltd., Rio de Janeiro.

- [16] Dworawska, S., Bogdal, D., Zaccheria, F., Ravasio, N., (2014). "The role of catalysis in the synthesis of polyurethane foams based on renewable raw materials", *Catalysis Today* 223: 148– 156.
- [17] Silva, A. L., Bordada, J. C., (2004). "Recent Developments in Polyurethane Catalysis: Catalytic Mechanisms Review", *Catalysis Reviews* 46:31-51.
- [18] Krol, P., (2008). *Linear Polyurethanes: Synthesis Methods, Chemical Structures, Properties and Applications*, Koninklijke Brill NV, Holland.
- [19] Farn, R., J., (2006). *Chemistry and Technology of Surfactants*, Blackwell Publishing, United Kingdom.
- [20] Yilgör, E., Yilgör, İ., (2014). "Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications", *Progress in Polymer Science* 39:1165–1195.
- [21] Singh, N., S., (2002). *Blowing Agents for Polyurethane Foams*, Report 142, Volume 12, Number 10, *Rapa Review Reports*.
- [22] Modesti, M., Baldoin, N., Simioni, F., (1998). "Formic Acids as a co-blowing agent in rigid polyurethane foams", *European Polymer Journal*, 34:1233-1241
- [23] Kuranska, M., Prociak, A., Michalowski, S., Zawadzinska, K., (2018). "The Influence of Blowing Agents Type on Foaming Process and Properties of Rigid Polyurethane Foams", *Polimery*, 63:672-678.
- [24] Yılmaz, F., Tosun, C., (2014). "Düşük Küresel Isınma Potansiyeline Sahip hfo-1234ze Akışkanın Termodinamik Analizi", *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 30(5):308-313.
- [25] Bayer, O., (1947). "Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane)", *Angewandte Chemie*, 59(9):257-288.
- [26] More, A., M., Lebarbe, T., Maisonneuve, L., Gadenne, B., Alfos, C., Cramail, H., (2013). "Novel Fatty Acid Based Di-Isocyanates Towards The Synthesis of Thermoplastic Polyurethanes", *European Polymer Journal* 49:823–833.
- [27] Cinelli, P., Anguillesi, I., Lazzeri, A., (2013). "Green Synthesis of Flexible Polyurethane Foams from Liquefied Lignin", *European Polymer Journal* 49:1174–1184.
- [28] Heinen, M., Gerbase, A. E., Petzhold, C. L., (2014). "Vegetable Oil-based Rigid Polyurethanes and Phosphorylated Flam-retardants Derived from Epoxydized Soybean Oil", *Polymer Degradation and Stability* 108:76–86.
- [29] Chen, G. N., Chen, K. N., (1997). "Self-Curing Behaviors of Single Pack Aqueous-Based Polyurethane System", *Journal of Applied Polymer Science* 63:1609-1623.
- [30] García-Pacios, V., Costab, V., Colerab, M., Martín-Martínez, J. M., (2011). "Waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol intended for use as coatings", *Progress in Organic Coatings* 71:136–146.

- [31] Rosthauser, J. W., Nachtkamp, K., (1987). *Advanced in Urethane Science and Technology*, Technomic, Lanchester.
- [32] Coutinho, F. M. B., Delpech, C. M., (2000). "Degradation profile of films cast from aqueous polyurethane dispersions", *Polymer Degradation and Stability* 70:49-57.
- [33] Manock, H. L., (2000). "New developments in polyurethane and PU/acrylic dispersions", *Pigment & Resin Technology* 29:143-151.
- [34] Howarth, G. A., (2003). "Polyurethanes, polyurethane dispersions and polyureas: Past, present and future", *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions* 86:91-99.
- [35] Somani, K., Kansara, S., Parmar, R., Patel, N., (2004). "High Solids Polyurethane Coatings From Castor-Oil-Based Polyester-Polyols", *International Journal of Polymeric Materials*, 53:283-293.
- [36] Rahman, M. M., Kim, H., (2007). "Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different soft segments", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 21:81-96.
- [37] Durrieu, V., Gandini, A., (2005). "Preparation of aqueous anionic poly(urethane-urea) dispersions. Influence of the structure and molecular weight of the macrodiol on the dispersion and polymer properties", *Polymer International*, 54:1280-1287.
- [38] Wang, H., Zhou, Y., He, M., Dai, Z., (2015). "Effects of soft segment on the waterproof of anionic waterborne polyurethane", *Colloid Polymer Science*, 293:875-881.
- [39] Liu, N., Zhao, Y., Maoqing, K., Wang, J., Wang, X., Feng, Y., Yin, N., Li, Q., (2015). "Effects of the molecular weight and structure of polycarbonatediols on the properties of waterborne polyurethanes", *Progress in Organic Coatings*, 82:46-56.
- [40] Honarkar, H., Barmar, M., Barikani, M., (2016). "New Sulfonated Waterborne Polyurethane Dispersions: Preparation and Characterization", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37:1219-1225.
- [41] Ma, L., Song, L., Wang, H., Fan, L., Liu, B., (2018). "Synthesis and characterization of poly(propylene carbonate) glycol based waterborne polyurethane with a high solid content", *Progress in Organic Coatings*, 122:38-44.
- [42] Kim, K. B., Lee, M. Y., (1994). "Aqueous Dispersion of Polyurethanes Containing Ionic and Nonionic Hydrophilic Segments", *Journal of Applied Polymer Science*, 54:1809-1815.
- [43] Ajaya, K.N., Douglas, A.W., (2006). "The Influence of the Ionic Concentration, Concentration of the Polymer, Degree of Neutralization and Chain Extension on Aqueous Polyurethane Dispersion Prepared by the Acetone Process", *Polymer*, 47:1805-1811.

- [44] Manvi, G. N.; Jagtap, R. N., (2010). "Effect of DMPA Content of Polyurethane Dispersion on Coating Properties", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 31:1376-1382.
- [45] Cakic', S.M.; Špiřkova', M.; Ristic', I.S.; B-Simendic', J. K.; M-Cincovic', M.; Poreba, R., (2013). "The Waterborne Polyurethane Dispersions Based on Polycarbonate Diol: Effect of Ionic Content", *Materials Chemistry and Physics*, 138:277-285.
- [46] Cao, X.; Ge, X.; Chen, H.; Li, W., (2017). "Effects of Trimethylol Propane and AAS Salt on Properties of Waterborne Polyurethanes with Low Gloss", *Progress in Organic Coatings*, 107:5-13.
- [47] Orgilés-Calpena, E., Arán-Aís, F., Torró-Palau, A.M., and Orgilés-Barceló, C., (2012). "Influence of the Chain Extender Nature on Adhesive Properties of Polyurethane Dispersions", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33:147-154.
- [48] Depelch, M. E., Coutinho, M. B. F., (2000). "Waterborne Anionic Polyurethanes and Poly(urethane-urea)s: Influence of the Chain Extender on Mechanical and Adhesive Properties", *Polymer Testing*, 19:939-952.
- [49] Cheong, I. W., Kong, H.C., Shin, J. S., Kim, J.H., (2002). "Kinetic Aspects of Chain Extension Reaction Using Water-Soluble Diamines in Aqueous Polyurethane Dispersion", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 23:511-518.
- [50] Lee, S.Y., Lee, S. J., Kim, B.K., (1997). "Preparation and Properties of Waterborne Polyurethanes", *Polymer International*, 42:67-76.
- [51] Zhu, R., Wang, X., Yang, J., Wang, Y., Zhang, Z., Hou, Y., Lin, F., Li, Y., (2017). "Influence of Hard Segments on Thermal, Phase-Separated Morphology, Mechanical and Biological Properties of Polycarbonate Urethanes", *Applied Science*, 7:306-331.
- [52] 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*, 196:135-143.
- [53] Lu, M.G., Le, J.Y., Shim, M. J., Kim, S. W., (2002). "Synthesis and Properties of Anionic Aqueous Polyurethane Dispersion" *Journal of Applied Polymer Science*, 86:3461-3465.
- [54] David, D. and Staley, H., (1969). *Analytical Chemistry of the Polyurethanes*, vol XVI, Part 3; Newyork, NY: Wiley; p. 86.
- [55] Cakic', S.M.; Ristic', I.S.; Marinovic-Cincovic', M.; Špiřkova', M. (2013). The Effect of The Structure and Molecular Weight of the Macrodiol on the Properties Polyurethane Anionic Adhesives. *Int. J. Adhes. Adhes.*, 41, 132-139.
- [56] <https://abdullahabdurrahman.wordpress.com/2019/04/10/ipek-baski-serigrafi-alintidir/>

- [57] Kim, C. K.; Kim, B. K. (1991). IPDI-Based Polyurethane Ionomer Dispersions: Effect of Ionic, Nonionic, Hydrophilic Segments, and Extender on Particle Size and Physical Properties of Emulsion Cast Film. *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 2295–2301.
- [58] Nanda, A. K.; Wicks, D. A.; Madbouly, S. A.; Otaigbe, J. U., (2005). Effect of Ionic Content, Solid Content, Degree of Neutralization, and Chain Extension on Aqueous Polyurethane Dispersions Prepared by Prepolymer Method. *J. Appl. Polym. Sci.*, 98, 2514–2520.
- [59] Pamir, O., Ocal, N., Aydogan, F., (2021). Synthesis, Characterization and Dispersion Stabilities of Novel Ionic and Nonionic Diol Modified Waterborne Polyurethane Dispersions with Different Polyols. *Journal of Dispersion Science and Technology*. <https://doi.org/10.1080/01932691.2021.1956526>.
- [60] Kim, T. H.; Kim, J. C.; Seo, B. K., (2017). Real-Time Monitoring of the Dispersion Stability of Poly(Carbonate Urethane)s Using the Turbiscan Technique. *Key Engin. Mat.*, 737, 198–205.
- [61] Celia, C.; Trapasso, E.; Cosco, D.; Paolino, D.; Fresta, M., (2009). Turbiscan Lab Expert Analysis of The Stability of Ethosomes and Ultradeformable Liposomes Containing a Bilayer Fluidizing Agent. *Colloids Surf. B Biointerfaces.*, 72, 155–160.
- [62] Lee, S. Y.; Lee, S. J.; Kim, B. K., (1997). Preparation and Properties of Water-Borne Polyurethanes. *Polym. Int.*, 42, 67–76.
- [63] Cakic, S. M.; Ristic, I. S.; Krakovsky, I.; Stojiljkovic, D. T.; Belsky, P.; Kollova, L., (2014). Crystallization and Thermal Properties in Waterborne Polyurethane Elastomers: Influence of Mixed Soft Segment Block. *Mater. Chem. Phys.*, 144, 31–40.
- [64] Kwak, Y., Park, S., Lee, Y., Kim, H., (2003). Preparation and Properties of waterborne Polyurethanes for Water-Vapor-Permeable Coating Materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 123-129.
- [65] Athawale, D., Kulkarni, A., (2010). Effect of Dicarboxylic Acid on the Performance Properties of Polyurethane Dispersions. *Journal of Applied Polymer Sci.*, 117, 572-580.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Makaleler

- 1 Pamir, O., Ocal, N., Aydogan, F., (2021). Synthesis, Characterization and Dispersion Dtabilities of Novel Ionic and Nonionic Diol Modified Waterborne Polyurethane Dispersions with Different Polyols. Journal of Dispersion Science and Technolgy. <https://doi.org/10.1080/01932691.2021.1956526>.